В.А. Попков, С.А. Пузаков

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебник



Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа»

В.А. Попков, С.А. Пузаков

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

**Учебник**

Рекомендовано Учебно-методическим объединением по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России в качестве учебника для студентов медицинских вузов

**Москва**
**ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА**
**«ГЭОТАР-Медиа»**
**2010**

Scanned & kromsated
cubba [at] gmx [dot] com

УДК 373.167.1:547+616-051(075.8)
ББК 24.2+51.1(2)2я73
П57

**Попков В.А., Пузаков С.А.**

П57 Общая химия : учебник. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010. — 976 с. : ил.

ISBN 978-5-9704-1570-2

Учебник посвящен изложению избранных разделов неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии, оказывающих существенное влияние на формирование естественнонаучного стиля мышления специалистов медицинского профиля. Каждый раздел учебника вооружает студентов медицинского вуза знаниями, которые им необходимы при рассмотрении физико-химической сущности и механизма процессов, происходящих в организме человека на молекулярном и клеточном уровнях. Учебник содержит иллюстрации и примеры медико-биологического характера.

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по специальностям: 040100 – лечебное дело; 040200 – педиатрия; 040300 – медико-профилактическое дело; 040400 – стоматология.

УДК 373.167.1:547+616-051(075.8)
ББК 24.2+51.1(2)2я73

**Попков** Владимир Андреевич

**Пузаков** Сергей Аркадьевич

**ОБЩАЯ ХИМИЯ**

Подписано в печать 12.11.09. Формат 60×90 $^{1}/_{16}$.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Объем 61 п. л.
Тираж 5000 экз. Заказ № 493.
Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа».
119021, Москва, ул. Россолимо, 4,
тел.: (495) 921-39-07, факс (499) 246-39-47,
info@geotar.ru, www.geotar.ru
Оригинал-макет подготовлен при содействии ЗАО «МЦФЭР».
Отпечатано в ОАО «Рыбинский Дом печати».
152901, Ярославская обл., г. Рыбинск, ул. Чкалова, 8.

ISBN 978-5-9704-1570-2




*Права на данное издание принадлежат ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа». Воспроизведение и распространение в каком бы то ни было виде части или целого издания не могут быть осуществлены без письменного разрешения правообладателей.*

© Попков В.А., Пузаков С.А., 2006*
© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», 2010
© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», оформление, 2010

ISBN 978-5-9704-1570-2

# ОГЛАВЛЕНИЕ

**Предисловие** . . . . . 12

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ КУРС**

**Глава 1. Строение атома. Химическая связь** . . . . . 14
1.1. Периодическая система элементов . . . . . 14
1.2. Строение атома . . . . . 15
1.2.1. Общие представления . . . . . 15
1.2.2. Изотопы . . . . . 17
1.2.3. Состояние электрона в атоме . . . . . 17
1.2.4. Электронные конфигурации атомов . . . . . 21
1.3. Характеристики атомов . . . . . 27
1.3.1. Атомный радиус . . . . . 27
1.3.2. Энергия ионизации и сродство к электрону . . . . . 29
1.4. Химическая связь . . . . . 32
1.4.1. Общие представления . . . . . 32
1.5. Типы химической связи . . . . . 35
1.5.1. Электроотрицательность . . . . . 35
1.5.2. Ионная связь . . . . . 37
1.5.3. Ковалентная связь . . . . . 38
1.6. Метод валентных связей . . . . . 39
1.6.1. Механизм образования связи . . . . . 39
1.6.2. Гибридизация атомных орбиталей . . . . . 40
1.6.3. Строение молекул оксида углерода(IV) и воды . . . . . 44
1.6.4. Делокализация π-связи . . . . . 45
1.7. Метод молекулярных орбиталей . . . . . 46
1.8. Невалентные взаимодействия . . . . . 52
*Вопросы и упражнения* . . . . . 56

**Глава 2. Растворы и дисперсные системы** . . . . . 62
2.1. Гомогенные и гетерогенные системы . . . . . 62
2.2. Растворы . . . . . 63
2.3. Способы количественного выражения состава раствора . . . . . 66
2.4. Электролитическая диссоциация . . . . . 73
2.5. Общие представления о дисперсных системах . . . . . 76
*Задачи* . . . . . 77

**Глава 3. Кислоты и основания** . . . . . 80
3.1. Основания . . . . . 81
3.2. Кислоты . . . . . 81
3.3. Реакция нейтрализации . . . . . 84

3.4. Кислые и основные соли . . . 85
3.5. Реакции с участием солей . . . 86
3.6. Гидролиз солей . . . 87
*Вопросы и упражнения* . . . 88

**Глава 4. Окислители и восстановители** . . . 92
4.1. Степень окисления . . . 92
4.2. Окислители . . . 94
4.3. Восстановители . . . 94
4.4. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях . . . 95
4.5. Окислительно-восстановительные реакции в органической химии . . . 98
*Вопросы и упражнения* . . . 99

**Глава 5. Числа и параметры** . . . 101
5.1. Размерность . . . 101
5.2. Правила вычисления . . . 105
5.3. Экспериментальные ошибки . . . 110
*Вопросы* . . . 115

**Глава 6. Стехиометрия. Количественный анализ** . . . 116
6.1. Элементарные сведения о химической стехиометрии . . . 116
6.2. Закон эквивалентов . . . 119
6.3. Титриметрический анализ . . . 122
6.4. Избранные методы титриметрического анализа . . . 128
6.4.1. Ацидиметрия . . . 128
6.4.2. Алкалиметрия . . . 134
6.4.3. Перманганатометрия . . . 137
6.4.4. Иодометрия и иодиметрия . . . 139
6.4.5. Другие титриметрические методы . . . 142
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . 143

**ОСНОВНОЙ КУРС**

**Глава 7. Элементы химической термодинамики** . . . 150
7.1. Основные понятия . . . 151
7.1.1. Термодинамическая система . . . 151
7.1.2. Термодинамический процесс . . . 153
7.1.3. Внутренняя энергия . . . 154
7.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия . . . 156
7.2.1. Энтальпия . . . 156
7.2.2. Стандартная энтальпия реакции и способы ее расчета 159
7.3. Второе начало термодинамики. Энтропия . . . 163
7.3.1. Обратимые и необратимые процессы . . . 163

7.3.2. Второе начало термодинамики . . . 167
7.3.3. Энтропия . . . 168
7.4. Критерии протекания процессов в закрытой системе . . . 173
7.4.1. Энергия Гиббса . . . 173
7.4.2. Энтальпийный и энтропийный факторы . . . 175
7.4.3. Принцип энергетического сопряжения . . . 177
7.5. Химический потенциал . . . 179
7.6. Химическое равновесие . . . 180
7.6.1. Обратимые и необратимые (по направлению) реакции 180
7.6.2. Константа равновесия . . . 181
7.6.3. Уравнение изотермы реакции . . . 184
7.6.4. Уравнение изобары реакции . . . 186
7.6.5. Смещение химического равновесия . . . 188
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . 189

**Глава 8. Элементы химической кинетики** . . . 200
8.1. Общие представления о механизмах реакций . . . 201
8.2. Скорость гомогенных реакций . . . 203
8.3. Кинетические уравнения. Константа скорости реакции . . . 205
8.3.1. Порядок реакции . . . 205
8.3.2. Реакции нулевого порядка . . . 206
8.3.3. Реакции первого порядка . . . 207
8.3.4. Реакции второго порядка . . . 209
8.3.5. Скорость сложных реакций . . . 210
8.4. Скорость гетерогенных реакций . . . 211
8.5. Зависимость скорости реакции от температуры . . . 212
8.5.1. Общие положения . . . 212
8.5.2. Уравнение Аррениуса . . . 213
8.5.3. Энергия активации реакции . . . 215
8.5.4. Теория активных соударений. Переходное состояние . . 221
8.6. Катализ . . . 223
8.6.1. Общие положения . . . 223
8.6.2. Ферментативный катализ . . . 225
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . 229

**Глава 9. Свойства растворов низкомолекулярных веществ** . . . 240
9.1. Свойства воды как растворителя . . . 240
9.2. Термодинамика процесса растворения . . . 245
9.3. Закон распределения . . . 249
9.4. Растворимость газов . . . 251
9.5. Свойства растворов слабых и сильных электролитов . . . 255
9.5.1. Уравнение Оствальда . . . 255
9.5.2. Принципы кондуктометрии . . . 257
9.5.3. Удельная электрическая проводимость раствора . . . 258
9.5.4. Молярная электрическая проводимость . . . 261

9.5.5. Ионная сила. Коэффициент активности . . . . . 265
9.6. Коллигативные свойства растворов . . . . . 269
9.6.1. Закон Рауля . . . . . 269
9.6.2. Осмос . . . . . 277
9.6.3. Изотонический коэффициент . . . . . 279
9.6.4. Осмос в живых системах . . . . . 282
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . . . 285

**Глава 10. Введение в химию элементов** . . . . . 296
10.1. Распространенность химических элементов в земной коре и живом веществе . . . . . 296
10.1.1. Эссенциальные (жизненно необходимые) элементы 299
10.1.2. Биогеохимические провинции и эндемические микроэлементозы . . . . . 304
10.1.3. Токсичные элементы . . . . . 307
10.2. Строение комплексных соединений . . . . . 309
10.2.1. Общие положения . . . . . 309
10.2.2. Номенклатура комплексных соединений . . . . . 310
10.2.3. Типичные комплексообразователи . . . . . 312
10.2.4. Основы теории ЖМКО . . . . . 313
10.2.5. Дентатность лигандов . . . . . 313
10.2.6. Классификация комплексных соединений . . . . . 315
10.2.7. Пространственное строение комплексов . . . . . 318
10.2.8. Элементы теории поля лигандов . . . . . 321
10.2.9. Структурная изомерия комплексных соединений . . . 325
10.2.10. Стереоизомерия комплексных соединений . . . . . 326
10.3. Принципы качественного анализа неорганических веществ 326
10.3.1. Дробный и систематический анализ ионов . . . . . 327
10.3.2. Аналитические реакции . . . . . 329
10.3.3. Классификации катионов и анионов . . . . . 330
*Вопросы и упражнения* . . . . . 331

**Глава 11. Химия *s*-элементов** . . . . . 335
11.1. Химия водорода . . . . . 335
11.1.1. Характеристика элемента . . . . . 335
11.1.2. Простое вещество . . . . . 336
11.1.3. Соединения водорода . . . . . 338
11.2. Химия элементов IA группы . . . . . 339
11.2.1. Характеристика элементов и свойства простых веществ . . . . . 339
11.2.2. Соединения щелочных металлов . . . . . 342
11.2.3. Аналитические реакции ионов натрия и калия . . . . . 344
11.3. Распространение в природе, применение и медико-биологическое значение элементов IA группы . . . . . 344
11.3.1. Литий . . . . . 344
11.3.2. Натрий и калий . . . . . 345
11.3.3. Рубидий и цезий . . . . . 351

11.4. Химия элементов IIA группы . . . . . 351
11.4.1. Характеристика элементов и свойства простых веществ . . . . . 351
11.4.2. Соединения металлов IIA группы . . . . . 353
11.4.3. Аналитические реакции ионов магния, кальция, стронция и бария . . . . . 356
11.5. Распространение в природе, применение и медико-биологическое значение элементов IIA группы . . . . . 357
11.5.1. Бериллий . . . . . 357
11.5.2. Магний . . . . . 359
11.5.3. Кальций . . . . . 362
11.5.4. Стронций . . . . . 365
11.5.5. Барий . . . . . 365
*Вопросы и упражнения* . . . . . 366

**Глава 12. Химия *p*-элементов** . . . . . 369
12.1. Общая характеристика *p*-элементов . . . . . 369
12.2. Элементы IIIA группы . . . . . 372
12.2.1. Общая характеристика элементов группы . . . . . 372
12.2.2. Химические свойства элементов IIIA группы . . . . . 373
12.2.3. Бор . . . . . 374
12.2.4. Алюминий . . . . . 377
12.2.5. Галлий, индий и таллий . . . . . 380
12.3. Элементы IVA группы . . . . . 381
12.3.1. Общая характеристика элементов группы . . . . . 381
12.3.2. Химические свойства элементов IVA группы . . . . . 383
12.3.3. Углерод . . . . . 385
12.3.4. Кремний . . . . . 394
12.3.5. Германий . . . . . 398
12.3.6. Олово . . . . . 398
12.3.7. Свинец . . . . . 399
12.4. Элементы VA группы . . . . . 403
12.4.1. Общая характеристика элементов группы . . . . . 403
12.4.2. Химические свойства элементов VA группы . . . . . 405
12.4.3. Азот . . . . . 409
12.4.4. Фосфор . . . . . 425
12.4.5. Мышьяк . . . . . 437
12.4.6. Сурьма . . . . . 441
12.4.7. Висмут . . . . . 442
12.5. Элементы VIA группы . . . . . 443
12.5.1. Кислород . . . . . 443
12.5.2. Общая характеристика серы, селена и теллура . . . . . 452
12.5.3. Сера . . . . . 457
12.5.4. Селен . . . . . 471
12.5.5. Теллур . . . . . 472
12.6. Элементы VIIA группы . . . . . 473
12.6.1. Общая характеристика элементов VIIA группы . . . . . 473

12.6.2. Химические свойства галогенов . . . . . 474
12.6.3. Фтор . . . . . 482
12.6.4. Хлор . . . . . 483
12.6.5. Бром . . . . . 485
12.6.6. Иод . . . . . 486
*Вопросы* . . . . . 488

**Г л а в а 13. Химия *d*-элементов** . . . . . 491
13.1. Общая характеристика элементов *d*-блока . . . . . 491
13.2. Элементы IIIB группы . . . . . 495
13.3. Элементы IVB группы . . . . . 496
13.3.1. Распространенность в природе и свойства . . . . . 496
13.3.2. Применение . . . . . 498
13.3.3. Аналитическая реакция на ион титана . . . . . 498
13.4. Элементы VB группы . . . . . 499
13.4.1. Распространенность в природе и свойства . . . . . 499
13.4.2. Применение . . . . . 503
13.4.3. Медико-биологическое значение . . . . . 503
13.5. Элементы VIB группы . . . . . 504
13.5.1. Распространенность в природе и свойства . . . . . 504
13.5.2. Применение . . . . . 508
13.5.3. Медико-биологическое значение . . . . . 509
13.5.4. Аналитические реакции на ионы хрома и молибдена 512
13.6. Элементы VIIB группы . . . . . 512
13.6.1. Распространенность в природе . . . . . 512
13.6.2. Свойства марганца . . . . . 513
13.6.3. Применение . . . . . 516
13.6.4. Медико-биологическое значение . . . . . 516
13.6.5. Аналитическая реакция на ион марганца . . . . . 518
13.7. Элементы 4-го периода VIIIB группы . . . . . 518
13.7.1. Распространенность в природе и свойства . . . . . 518
13.7.2. Железо . . . . . 522
13.7.3. Кобальт . . . . . 526
13.7.4. Никель . . . . . 530
13.8. Элементы VIIIB группы: семейство платины . . . . . 533
13.9. Элементы IB группы . . . . . 539
13.9.1. Распространенность в природе и характеристика элементов . . . . . 539
13.9.2. Химические свойства простых веществ . . . . . 540
13.9.3. Свойства соединений меди(I), серебра(I) и золота(I) 543
13.9.4. Свойства соединений меди(II) и серебра(II) . . . . . 546
13.9.5. Свойства соединений металлов IB группы в степени окисления +3 и выше . . . . . 549
13.9.6. Применение . . . . . 550
13.9.7. Медико-биологическое значение . . . . . 551
13.9.8. Аналитические реакции на ионы меди и серебра . . . 555

13.10. Элементы IIB группы . . . . . 556
13.10.1. Распространенность в природе и характеристика элементов . . . . . 556
13.10.2. Свойства простых веществ . . . . . 557
13.10.3. Свойства соединений . . . . . 558
13.10.4. Применение . . . . . 561
13.10.5. Медико-биологическое значение . . . . . 563
13.10.6. Аналитические реакции на ионы цинка, кадмия и ртути . . . . . 571
*Вопросы* . . . . . 572

**Глава 14. Протолитические равновесия и процессы** . . . . . 575
14.1. Основные положения протолитической теории . . . . . 575
14.1.1. Автопротолиз воды . . . . . 575
14.1.2. Сила кислот и оснований . . . . . 577
14.1.3. Реакции нейтрализации с позиций протолитической теории . . . . . 585
14.1.4. Реакции гидролиза с позиций протолитической теории . . . . . 586
14.1.5. Совмещенные протолитические равновесия и конкурирующие протолитические процессы . . . . . 591
14.1.6. Кислотно-основные индикаторы . . . . . 592
14.1.7. Протолитические буферные системы . . . . . 594
14.2. Протолитические равновесия и процессы в живых системах 603
14.2.1. Водородные показатели биологических сред . . . . . 603
14.2.2. Буферные системы организма . . . . . 605
14.2.3. Взаимосвязь буферных систем организма человека . . 607
14.2.4. Коррекция кислотно-основного состояния организма 611
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . . . 612

**Глава 15. Гетерогенные реакции в растворах электролитов** . . . . 624
15.1. Константа растворимости . . . . . 624
15.2. Влияние солей на растворимость малорастворимого вещества . . . . . 628
15.3. Условия образования и растворения осадков . . . . . 631
15.4. Совмещение гетерогенных равновесий и конкуренция гетерогенных процессов . . . . . 636
15.5. Гетерогенные процессы в живых организмах . . . . . 638
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . . . 643

**Глава 16. Лигандообменные равновесия и процессы** . . . . . 649
16.1. Константа нестойкости комплексного соединения . . . . . 649
16.2. Лигандообменные процессы в жизнедеятельности . . . . . 656
16.2.1. Перенос кислорода гемоглобином и миоглобином 656
16.2.2. Металлоферменты . . . . . 662
16.2.3. Другие комплексы металлов с биолигандами . . . . . 665
16.2.4. Металлолигандный гомеостаз . . . . . 668

16.3. Физико-химические основы хелатотерапии . . . . . 675
16.4. Использование комплексов металлов в медицине . . . . . 679
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . . . 681

**Глава 17. Редокс-равновесия и редокс-процессы** . . . . . 687
17.1. Механизм возникновения электродного потенциала . . . . . 687
17.2. Уравнение Нернста . . . . . 690
17.3. Гальванические элементы . . . . . 693
17.4. Водородный электрод . . . . . 697
17.5. Редокс-системы и редокс-потенциалы . . . . . 699
17.6. Определение направления редокс-процессов . . . . . 707
17.7. Редокс-процессы в живых системах . . . . . 710
17.8. Использование окислительно-восстановительных реакций в медицине . . . . . 716
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . . . 717

**Г л а в а 18. Совмещенные равновесия и конкурирующие процессы разных типов** . . . . . 725
18.1. Протолитические — гетерогенные равновесия и процессы . . 725
18.2. Протолитические — лигандообменные равновесия и процессы . . . . . 730
18.3. Редокс-протолитические равновесия и процессы . . . . . 733
18.4. Гетерогенные — лигандообменные равновесия и процессы 737
18.5. Редокс-гетерогенные равновесия и процессы . . . . . 742
18.6. Редокс-лигандообменные равновесия и процессы . . . . . 746
18.7. Сочетание трех и более разнотипных процессов . . . . . 750
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . . . 752

**Глава 19. Физическая химия поверхностных явлений** . . . . . 760
19.1. Поверхности раздела фаз . . . . . 760
19.2. Поверхностное натяжение . . . . . 762
19.3. Поверхностная активность . . . . . 764
19.4. Адсорбция: общие представления . . . . . 769
19.4.1. Адсорбция на подвижных границах раздела фаз . . . . 770
19.4.2. Ориентация молекул в поверхностном слое и структура биологических мембран . . . . . 773
19.4.3. Строение мембран . . . . . 774
19.5. Адсорбция газов на поверхности твердых тел . . . . . 776
19.6. Адсорбция на поверхности твердых тел из растворов . . . . . 780
19.7. Ионообменная адсорбция . . . . . 784
19.8. Применение адсорбционных процессов в медицине . . . . . 788
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . . . 791

**Глава 20. Физико-химия дисперсных систем** . . . . . 797
20.1. Общие сведения. Классификации дисперсных систем . . . . 797
20.2. Методы получения и очистки дисперсных систем . . . . . 801
20.3. Методы очистки коллоидных растворов . . . . . 803
20.4. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов 807
20.5. Оптические свойства коллоидно-дисперсных систем . . . . . 812
20.6. Электрические свойства коллоидно-дисперсных систем . . . 816
20.7. Устойчивость дисперсных систем . . . . . 823
20.8. Коагуляция . . . . . 825
20.9. Пептизация . . . . . 833
20.10. Аэрозоли . . . . . 837
20.11. Суспензии . . . . . 838
20.12. Эмульсии . . . . . 839
20.13. Коллоидные ПАВ . . . . . 842
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . . . 846

**Глава 21. Свойства растворов ВМС** . . . . . 852
21.1. Изоэлектрическая точка полиамфолитов . . . . . 852
21.2. Термодинамика образования растворов биополимеров . . . . . 855
21.3. Осмотическое давление растворов биополимеров . . . . . 858
21.4. Мембранное равновесие . . . . . 860
21.5. Аномальная вязкость растворов биополимеров . . . . . 861
21.6. Коллоидная защита . . . . . 865
21.7. Устойчивость растворов ВМС . . . . . 867
21.8. Реологические свойства гелей . . . . . 869
*Вопросы, упражнения и задачи* . . . . . 871

**Глава 22. Физико-химические методы исследования** . . . . . 874
22.1. Электрохимические методы анализа . . . . . 874
22.1.1. Потенциометрия . . . . . 874
22.1.2. Кондуктометрия . . . . . 881
22.1.3. Кулонометрия . . . . . 886
22.1.4. Вольтамперометрия . . . . . 889
22.2. Фотометрия . . . . . 894
22.3. Хроматография . . . . . 895
*Вопросы и задачи* . . . . . 899
**Ответы** . . . . . 902
**Список литературы** . . . . . 903
**Приложение** . . . . . 904
**Глоссарий** . . . . . 914
**Предметный указатель** . . . . . 946

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия — одна из фундаментальных естественно-научных дисциплин, занимающая важное место в подготовке современного врача. Она закладывает физико-химическую основу изучения функционирования биологических систем различного уровня организации на молекулярном уровне.

В медицине широко применяют такие термины, как биоэнергетика, фармакокинетика, биогенные элементы, электрофорез, осмоляльность, гемодиализ, гемосорбция и др.

Сегодня трактовать проблемы, связанные с тем или иным заболеванием, назначать эффективные методы и средства их лечения без должной физико-химической подготовки невозможно.

Объем материала, излагаемый в учебнике, соответствует примерной программе по курсу «Общая химия» для специальностей:

040100 — лечебное дело; 040200 — педиатрия; 040300 — медико-профилактическое дело.

Программа составлена в соответствии с Государственным образовательным стандартом по названным выше специальностям высшего профессионального медицинского образования.

Особенностью данного учебника является то, что он состоит из двух частей: предварительного и основного курсов.

Наличие «реанимационного» курса связано с тем, что в вузы приходят студенты с разным уровнем химической подготовки. Это объясняется вариативностью химического школьного образования (обилием разноуровневых программ и учебников). Отчасти разный уровень химической подготовки может быть объяснен и проводимым в течение нескольких лет экспериментом по Единому государственному экзамену (ЕГЭ), который не способствует формированию у оканчивающих школу глубоких устойчивых знаний основ химии.

В данной книге авторы предприняли попытку сохранить общую химию как целостную дисциплину, а не как некий курс избранных глав химии.

Каждая глава сопровождается вопросами, упражнениями и задачами, направленными на закрепление и развитие полученных при изучении данного курса знаний, умений и навыков.

Авторы стремились отобрать и изложить материал в таком объеме и в такой форме, чтобы усвоивший его студент стал со временем врачом, химически грамотным в области своей компетенции.

Главы 1—6, 8, 10—16, 18, 21, а также разделы 9.1—9.4, 9.6, 17.6—17.8, 22.2—22.3 написаны С.А. Пузаковым. Главы 7, 19, 20, а также разделы 9.5, 17.1—17.5, 22.1 — совместно В.А. Попковым и С.А. Пузаковым.

Авторы выражают глубокую признательность коллективам кафедр общей химии с курсом стоматологического материаловедения стоматологического факультета и химии факультета иностранных учащихся ММА им. И.М. Сеченова за полезные советы и критические замечания.

Особую благодарность авторы выражают А.А. Абрамову, Н.В. Машниной, О.В. Ольшанской, Е.Д. Ручкину, В.С. Смуровой, которые ознакомились с рукописью учебника, указали на замеченные недостатки и неточности и высказали ряд пожеланий по содержанию книги.

Авторы благодарят рецензентов книги: профессора химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Н.Е. Кузьменко и заведующего кафедрой неорганической химии РУДН профессора В.В. Давыдова, а также будут признательны всем тем, кто выскажет пожелания и замечания, направленные на улучшение химической подготовки врачей.

# ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ КУРС

# Глава 1

# СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Термин «атом» (от греч. atom — неделимый) для обозначения мельчайшей неделимой частицы вещества был впервые предложен греческим философом Демокритом примерно в 400 г. до н. э. В течение многих веков его гипотеза не использовалась для описания явлений окружающего мира ни ранними естествоиспытателями, ни алхимиками, ни химиками вплоть до конца XVIII в. Совокупность накопленных к границе веков знаний потребовала объяснения их на качественно новом уровне, что привело английского ученого Д. Дальтона в 1808 г. к формулированию атомистической теории строения вещества.

## 1.1. Периодическая система элементов

К 1870 г. сложилась в целом классификация элементов. Периодическая система элементов была предложена русским химиком Д.И. Менделеевым (1869 г.) в результате обобщения громадного опыта по систематизации элементов («триады» И. Деберейнера,1829 г. — прообраз будущих групп Периодической системы, «октавы» Дж. Ньюлендса, 1864 г. — прообраз будущих периодов, таблица Л. Мейера из 27 элементов в порядке возрастания их атомных весов, 1864 г.). Периодическая система элементов состоит из горизонтальных рядов — периодов и вертикальных столбцов — групп. Существующие в природе и синтезированные учеными элементы расположены в 7 периодах. Первый период состоит всего из двух элементов — водорода и гелия. Второй и третий периоды включают по 8 элементов. Эти элементы образуют так называемые группы А, которые нумеруются от группы IA (водород, литий, натрий и т.д.) до группы VIIIA (благородные газы: гелий, неон, аргон и т.д.). Четвертый и пятый периоды содержат по 18 элементов. К уже существующим элементам добавляются элементы груп-

пы В, которые располагаются между группой IIA (бериллий, магний, кальций и т.д.) и группой IIIA (бор, алюминий, галлий и т.д.). Группы нумеруются следующим образом. Сначала идут группы с IIIB (скандий, иттрий, лантан) до VIIIB. В группе VIIIB в каждом периоде находятся по три элемента (подгруппы: железо, рутений, осмий; кобальт, родий, иридий; никель, палладий, платина). После группы VIIIB следуют группа IB (медь, серебро, золото) и группа IIB (цинк, кадмий, ртуть). В короткопериодном варианте элементы с одинаковым номером групп, но разными буквами образуют один столбец. В длиннопериодном варианте элементы группы В образуют отдельный блок; в этом случае очень часто все группы элементов нумеруются подряд — с 1-го до 18-го. В шестом и седьмом периодах, содержащих по 32 элемента (седьмой не закончен) «дополнительные» 14 элементов образуют близкие по свойствам семейства элементов: лантаноиды (редкоземельные элементы) и актиноиды, которые размещаются отдельно от всех остальных элементов внизу таблицы.

## 1.2. Строение атома

### 1.2.1. Общие представления

Понадобилось чуть меньше 100 лет после принятия атомистической теории строения вещества, чтобы на границе следующих веков — XIX и XX — ученые сначала предположили, а затем доказали сложное строение атома. Оказалось, что атомы состоят из более мелких частиц. Английский физик Дж. Томсон впервые предложил модель атома, состоящего из заряженных частиц (1898 г.). Он практически открыл существование отрицательно заряженной частицы, присутствующей во всех веществах и названной затем электроном (от греч. *electron* — янтарь, как вещество, легко электризующееся при трении). В планетарной модели атома английского физика Э. Резерфорда (1911 г.) была впервые зафиксирована идея о существовании компактного положительно заряженного ядра, т.е. о концентрации массы и заряда в ничтожно малой части пространства внутри атома. Было установлено, что объем ядра примерно в 100 000 раз меньше объема всего атома.

В 1913 г. на основании экспериментальных результатов изучения длин волн рентгеновского излучения различных металлов английский ученый Г. Мозли высказал предположение о том, что основной характеристикой атома является заряд ядра, который увеличивается на единицу при переходе от одного элемента Периодической системы к сле-

дующему. К тому времени элементы располагались в Периодической системе в порядке увеличения атомных масс (в старой терминологии — атомных весов), в некоторых случаях элементу с меньшей атомной массой предшествовал элемент с большой атомной массой, в этих случаях порядок определялся сходством химических свойств. Г. Мозли предложил термин «атомный номер» (символ Z), который, как известно, равен числу протонов (от греч. *proton* — первый) в ядре, подведя, таким образом, теоретическую базу под систематизацию элементов в Периодической системе.

Экспериментально было установлено, что заряд протона равен заряду электрона по абсолютной величине. Поскольку атомы электронейтральны, стало ясно, что число протонов в атоме равно числу электронов. Масса электрона составляет приблизительно 1/1840 массы протона. Масса атома водорода совпадает с массой протона, однако массы многих легких атомов примерно в 2 раза больше суммарной массы содержащихся в них протонов. В связи с этим было сделано предположение о существовании электронейтральной частицы с массой, примерно равной массе протона. Она была открыта в 1932 г. английским физиком Д.Чедвиком и названа нейтроном (от греч. *neutrum* — ни то, ни другое). Параметры фундаментальных частиц представлены в табл. 1.1.

**Таблица 1.1.** Абсолютные и относительные значения масс и зарядов частиц, из которых состоит атом

| Частица | Масса, кг | Массовое число | Заряд, Кл | Относительный заряд |
|---|---|---|---|---|
| Протон | $1{,}673 \cdot 10^{-27}$ | 1 | $+1{,}6 \cdot 10^{-19}$ | +1 |
| Нейтрон | $1{,}675 \cdot 10^{-27}$ | 1 | 0 | 0 |
| Электрон | $0{,}911 \cdot 10^{-31}$ | 0 | $-1{,}6 \cdot 10^{-19}$ | -1 |

Частицы, из которых состоит ядро, — протоны и нейтроны — называются *нуклонами* (от лат. *nucleus* — ядро). Массу атомов составляют в основном протоны и нейтроны, поэтому сумма числа протонов и нейтронов называется *массовым числом*.

Атомы, имеющие одинаковые массовые числа, но содержащие в ядре разное число протонов (изобары), являются атомами разных элементов. Например, атом с массовым числом 58, имеющий в ядре 27 протонов и 31 нейтрон, принадлежит кобальту, а атом с тем же массовым числом 58, имеющий в ядре 28 протонов и 30 нейтронов, принадлежит никелю.

## 1.2.2. Изотопы

Атомы, имеющие разные массовые числа, но содержащие в ядре одинаковое число протонов, являются атомами одного и того же элемента. Например, атом с массовым числом 58, содержащий в ядре 27 протонов и 31 нейтрон, равно как и атом с массовым числом 59, содержащий в ядре 27 протонов и 32 нейтрона, принадлежат кобальту. Разновидности атомов одного элемента, различающиеся массовым числом, т. е. числом нейтронов в ядре, называются изотопами. Многие элементы существуют в природе в виде смеси изотопов. Например, хлор представлен в природе двумя изотопами: $^{35}Cl$ и $^{37}Cl$ (верхние индексы указывают массовые числа изотопов). Легкого изотопа примерно в 3 раза больше, чем тяжелого, поэтому элемент хлор имеет дробную атомную массу со значением, которое ближе к 35: 35,45. Бром представлен двумя изотопами: $^{79}Br$ и $^{81}Br$, которые в естественной изотопической смеси находятся примерно в одинаковом количестве, вследствие чего элемент бром имеет атомную массу, близкую к середине интервала 79÷81:79,9. Изотопы водорода имеют свои названия: протий ($^{1}H$), дейтерий D ($^{2}H$), тритий T ($^{3}H$). Некоторые элементы представлены в природе только одним изотопом, например марганец ($^{55}Mn$). Такие элементы называются изотопно-чистыми.

## 1.2.3. Состояние электрона в атоме

Совершенствование модели строения атома после 1911 г. основывалось на квантовой теории, разработанной немецким физиком М. Планком. Датский физик Н. Бор выдвинул гипотезу о квантованности энергии электрона (1913 г.): электрон может двигаться вокруг ядра по строго определенным орбитам, не излучая энергию. Чем дальше находится орбита от ядра, тем больший запас энергии имеет электрон, движущийся по ней. Переход электрона с внутренней орбиты на внешнюю требует совершения работы по преодолению силы электростатического притяжения со стороны ядра, поэтому такой процесс требует поглощения электроном энергии. Бор предложил характеризовать орбиты с помощью квантовых чисел: $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ и т. д. Чем больше квантовое число $n$, тем больше удалена орбита от ядра. Позднее это квантовое число было названо немецким физиком и математиком А. Зоммерфельдом главным квантовым числом. Развивая представления Бора о квантованности состояния электрона, Зоммерфельд предположил наличие не только круговых, но и эллиптических орбит

(1916 г.). Он ввел в теорию второе квантовое число, характеризующее эксцентриситет эллиптической орбиты, т.е. ее форму.

Следующий этап в развитии представлений о состоянии электрона в атоме связан с предположением французского физика Л. де Бройля (1924 г.) о корпускулярно-волновом дуализме фундаментальных частиц. Это означает, что движущийся электрон имеет длину волны и, таким образом, обладает свойствами не только частицы, но и электромагнитного излучения, т. е. поля. Таким образом, представлять движение электрона по орбите оказалось неправомерным. Важным шагом в решении проблемы состояния электрона в атоме стало волновое уравнение Шредингера (1925 г.); это решение позволяет определить вероятность нахождения электрона в ограниченной области пространства. Решением уравнения Шредингера является волновая функция $\psi$ (пси-функция). Квадрат волновой функции определяет вероятность нахождения частицы в точке поля с заданными координатами и заданной потенциальной энергией. Термин «орбита» заменили термином «орбиталь». Орбиталь — область пространства внутри атома, в которой сосредоточена большая часть заряда электрона. Орбиталь рассматривается как совокупность вероятных (примерно 90 % от возможных) положений электрона. В соответствии с принципом неопределенности, сформулированным В. Гейзенбергом (1927 г.), невозможно в данный момент времени с одинаковой точностью определить скорость движения электрона и его координаты. Чем точнее определяется скорость движения электрона, тем менее точным становится определение его положения в пространстве вокруг ядра, и наоборот, чем точнее определяются координаты электрона, тем менее точно определяется его скорость.

Решение волнового уравнения Шредингера приводит к определению состояния электрона с помощью четырех квантовых чисел, два из которых были предложены еще до представлений о корпускулярно-волновом дуализме электрона.

Первое (главное) квантовое число ($n$) характеризует удаленность электрона от ядра, т. е. размер орбитали. Чем больше значение главного квантового числа, тем электрон в среднем находится все дальше от ядра и тем большим запасом энергии он обладает. Разница в энергии между орбиталями, отличающимися значениями главного квантового числа, убывает по мере возрастания $n$. Главное квантовое число характеризует энергетический уровень орбитали, оно может принимать значения целых положительных чисел от 1 до $+\infty$. При $n \to \infty$ электрон полностью преодолевает притяжение со стороны ядра и отрывается от

атома, который превращается в положительно заряженный ион. Максимально возможное значение $n$ для электронов невозбужденного атома данного элемента соответствует номеру периода, в котором находится этот элемент, например для водорода $n = 1$, для серы $n = 3$, для свинца $n = 6$.

Чем больше значение $n$, тем большее число электронов может находиться на данном энергетическом уровне. Емкость энергетического уровня вычисляют по формуле $2n^2$. Таким образом, на первом энергетическом уровне могут находиться максимально $2 \cdot 1^2 = 2$ электрона, на втором — $2 \cdot 2^2 = 8$ электронов, на третьем — $2 \cdot 3^2 = 18$ электронов, на четвертом — $2 \cdot 4^2 = 32$ электрона.

При значениях $n > 1$ наблюдается расщепление энергетического уровня на подуровни. Это означает, что электроны, находящиеся на одном энергетическом уровне, несколько отличаются по запасу энергии и, как следствие этого, различаются формами атомных орбиталей.

Второе (орбитальное, побочное) квантовое число может принимать значения целых чисел в диапазоне $0 \leqslant l \leqslant n - 1$. Число орбиталей, находящихся на данном энергетическом подуровне, рассчитывают по формуле $2l + 1$. Например, при $n = 2$ возможны два значения $l$: 0 и 1. На энергетическом подуровне при $l = 0$ находится только одна орбиталь: $2 \cdot 0 + 1 = 1$; на подуровне при $l = 1$ их будет три: $2 \cdot 1 + 1 = 3$. Число подуровней на данном энергетическом уровне равно главному квантовому числу этого уровня.

Для второго квантового числа наиболее распространенными являются не цифровые, а буквенные обозначения: $l = 0$ соответствует $s$-, $l = 1$ — $p$-, $l = 2$ — $d$-, $l = 3$ — $f$-подуровню. На $d$-подуровне находятся пять орбиталей, а на $f$-подуровне — семь. Электроны, находящиеся на соответствующих подуровнях, называют $s$-, $p$-, $d$-, $f$-электронами. Согласно квантово-механическим представлениям $s$-орбиталь имеет сферическую форму, $p$-орбиталь — гантелеобразную (объемной восьмерки), $d$-орбиталь — четырехлопастную (клеверного листа). Формы орбиталей представлены на рис.1.1.

Третье (магнитное) квантовое число $m$ характеризует взаимную пространственную ориентацию орбиталей в магнитном поле, возникающем в результате движения электронов по замкнутым орбиталям. Магнитное квантовое число принимает значения целых чисел, включая 0, в диапазоне $-l \leqslant m \leqslant +l$ и показывает максимально возможное число орбиталей на каждом энергетическом подуровне. При $l = 0$ магнитное квантовое число может иметь только одно значение — $m = 0$, следовательно, существует только одна $s$-орбиталь. Сферическая $s$-ор-

биталь симметрична относительно ядра и не имеет определенного направления в трехмерной системе координат. Для $l = 1$ существуют три значения $m$ (–1, 0, +1), т. е. три $p$-орбитали. Они различаются тем, что одна из них в трехмерной системе координат ориентирована вдоль оси $x$, другая — вдоль оси $y$ и третья — вдоль оси $z$. Их часто называют соответственно $p_x$, $p_y$ и $p_z$-орбитали (рис. 1.2).

Орбитальному квантовому числу $l = 2$ соответствуют пять $d$-орбиталей. Имея четыре лопасти, они ориентируются более сложным образом, различают $d_{xz}$, $d_{yz}$, $d_{xy}$, $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2}$ (рис. 1.3).

Три квантовых числа характеризуют атомные орбитали, четвертое квантовое число — только электрон.

Четвертое (спиновое) квантовое число $s$ принимает два значения: $s = +1/2$ и $s = -1/2$ Следует отметить, что спиновое квантовое число никак не связано с каким-либо его перемещением в пространстве, в том числе и с «вращением вокруг собственной оси» (скорость такого вращения должна превышать скорость света в вакууме), хотя это и отражено в названии (от англ. *spin* — волчок, веретено, вращение). Электрон имеет собственное магнитное поле, которое может ориентироваться параллельно или антипараллельно относительно магнитного поля, создаваемого взаимодействием электрона с ядром. Два значения спинового квантового числа соответствуют двум возможным способам квантования собственного магнитного момента относительно приложенного магнитного поля. Спин электрона не может быть изменен или уничтожен. Электроны с противоположными значениями квантовых чисел отталкиваются друг от друга, стремясь занять другую атомную орбиталь. Одна атомная орбиталь, таким образом, может быть занята максимально двумя электронами, но при условии, что они имеют разные значения спинового числа. При изображении электронных конфигураций электроны, имеющие противоположный спин, обозначаются противоположно направленными стрелками: ↑ ↓.

**Рис 1.1.** Пространственная форма атомных орбиталей

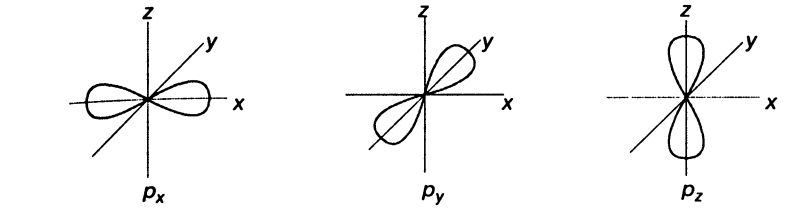



**Рис. 1.2.** Взаимная ориентация *p*-орбиталей

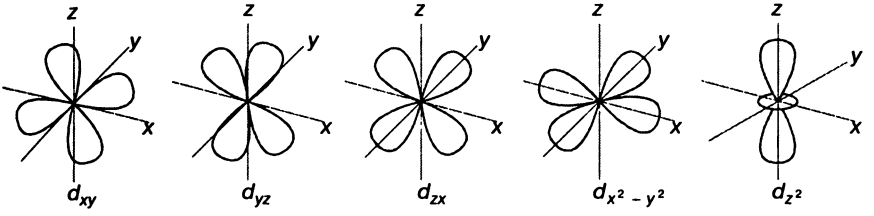



**Рис. 1.3.** Взаимная ориентация *d*-орбиталей

## 1.2.4. Электронные конфигурации атомов

Заполнение орбиталей в невозбужденном атоме осуществляется таким образом, чтобы энергия атома была минимальной (принцип минимума энергии). Сначала заполняются орбитали первого энергетического уровня, затем второго, причем сначала заполняется орбиталь *s*-подуровня и лишь затем орбитали *p*-подуровня. В 1925 г. швейцарский физик В. Паули установил фундаментальный квантово-механический принцип естествознания (принцип Паули, называемый также принципом запрета или принципом исключения). В соответствии с принципом Паули в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел.

Электронную конфигурацию атома передают формулой, в которой указывают заполненные орбитали комбинацией цифры, равной главному квантовому числу, и буквы, соответствующей орбитальному квантовому числу. Верхним индексом указывают число электронов на данных орбиталях. Например, электронная конфигурация атома водорода $1s^1$, а гелия $1s^2$. Атом водорода имеет один неспаренный электрон, а атом гелия — два спаренных электрона. Спаренные электроны имеют одинаковые значения всех квантовых чисел, кроме спинового. Атом водорода может отдать свой электрон и превратиться в положи-

тельно заряженный ион — катион $H^+$ (протон), не имеющий электронов (электронная конфигурация $1s^0$). Атом водорода может присоединить один электрон и превратиться в отрицательно заряженный ион $H^-$ (гидрид-ион) с электронной конфигурацией $1s^2$.

Три электрона в атоме лития распределяются следующим образом: $1s^22s^1$. В образовании химической связи участвуют электроны только внешнего энергетического уровня, называемые валентными. У атома лития валентным является электрон 2*s*-подуровня, а два электрона 1*s*-подуровня — внутренние электроны. Атом лития достаточно легко теряет свой валентный электрон, переходя в ион $Li^+$, имеющий конфигурацию $1s^22s^0$. Обратите внимание, что гидрид-ион, атом гелия и катион лития имеют одинаковое число электронов. Такие частицы называются изоэлектронными. Они имеют сходную электронную конфигурацию, но разный заряд ядра. Атом гелия весьма инертен в химическом отношении, что связано с особой устойчивостью электронной конфигурации $1s^2$. Незаполненные электронами орбитали называют вакантными. В атоме лития три орбитали 2*p*-подуровня вакантные.

Электронная конфигурация атома бериллия — $1s^22s^2$. При возбуждении атома электроны с более низкого энергетического подуровня переходят на вакантные орбитали более высокого энергетического подуровня. Процесс возбуждения атома бериллия можно передать следующей схемой:

$$1s^22s^2 \text{ (основное состояние)} + h\nu \rightarrow 1s^22s^12p^1 \text{ (возбужденное состояние)}.$$

Сравнение основного и возбужденного состояний атома бериллия показывает, что они различаются числом неспаренных электронов. В основном состоянии атома бериллия неспаренных электронов нет, в возбужденном их два. Несмотря на то что при возбуждении атома в принципе любые электроны с более низких по энергии орбиталей могут переходить на более высокие орбитали, для рассмотрения химических процессов существенными являются только переходы между энергетическими подуровнями с близкой энергией.

Это объясняется следующим. При образовании химической связи всегда выделяется энергия, т. е. совокупность двух атомов переходит в энергетически более выгодное состояние. Процесс возбуждения требует затрат энергии. При распаривании электронов в пределах одного энергетического уровня затраты на возбуждение компенсируются за счет образования химической связи. При распаривании электронов в пределах разных уровней затраты на возбуждение столь велики, что

не могут быть компенсированы образованием химической связи. В отсутствие партнера по возможной химической реакции возбужденный атом выделяет квант энергии и возвращается в основное состояние — такой процесс называется *релаксацией*.

Пять электронов в атоме бора распределяются по орбиталям следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^1$. Как следует из приведенной электронной конфигурации, атом бора имеет в основном состоянии один неспаренный электрон (на *p*-подуровне). При возбуждении один из электронов с 2*s*-подуровня переходит на вакантную орбиталь 2*p*-подуровня, в результате чего в атоме появляются три неспаренных электрона. Бор — пример электронодефицитного атома: число электронов в нем меньше числа орбиталей заполняемого энергетического подуровня.

Заполнение в невозбужденных атомах *p*-, *d*- и *f*-подуровней осуществляется таким образом, чтобы мультиплетность атома была максимальной (правило Гунда). Мультиплетность определяется числом неспаренных электронов: если такие электроны отсутствуют, то считают, что мультиплетность равна 1, и такое состояние атома называют *синглетным*; если имеется 1 неспаренный электрон, то мультиплетность равна 2 — *дублетное состояние. Триплетному состоянию* (мультиплетность равна 3) соответствует наличие двух неспаренных электронов. Правило Гунда используют для определения электронных конфигураций некоторых атомов, начиная с атома углерода.

Электронную конфигурацию атомов часто представляют в форме энергетических ячеек. В этом случае чертой (или квадратом) обозначают каждую орбиталь. Чаще всего так обозначают только те орбитали, на которых находятся или могут находиться валентные электроны. Электроны обозначают с помощью стрелок, направленных вверх ($s = +1/2$) или вниз ($s = -1/2$). Неспаренный электрон и спаренные электроны изображают так:

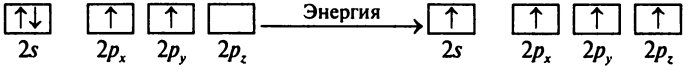



Без учета правила Гунда для основного состояния атома углерода можно предложить два варианта электронной конфигурации, отвечающих и принципу минимума энергии, и принципу Паули:



В соответствии с правилом Гунда основному состоянию атома углерода отвечает триплет. Таким образом, спаривание электронов возникает только после того, как на каждой орбитали данного подуровня уже находится по одному электрону.

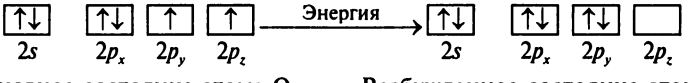
При возбуждении атома углерода электрон с 2*s*-подуровня переходит на 2*p*-подуровень:




Основное состояние атома C Возбужденное состояние атома C*

Число валентных электронов связано с числом связей, которые может образовать данный атом, т. е. валентностью. В связи с этим литий одновалентен (один неспаренный электрон в основном состоянии), бериллий и бор имеют валентности 2 и 3 соответственно, поскольку в возбужденном состоянии атом Be содержит два неспаренных электрона, а атом B — три. Углерод чаще всего имеет валентность 4 (все органические соединения), что отвечает возбужденному состоянию с четырьмя неспаренными электронами.

При написании сокращенных электронных конфигураций атомов все полностью заполненные энергетические уровни изображают символом в квадратных скобках инертного газа с таким же распределением электронов в атоме: например, для азота $[He]2s^22p^3$, для кислорода — $[He]2s^22p^4$. Как следует из приведенных электронных формул, распаривание электронов в обоих атомах в пределах одного энергетического уровня невозможно. Возбуждение атома кислорода происходит за счет спаривания электронов 2*p*-подуровня с появлением вакантной орбитали; триплетный кислород переходит в синглетный, который отличается большей активностью:




Основное состояние атома O Возбужденное состояние атома O*

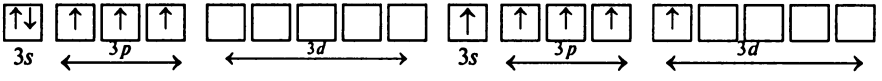
Атом фтора имеет электронную конфигурацию $[He]2s^22p^5$. Имея только один неспаренный электрон, фтор может быть только одновалентным. Атом фтора легко присоединяет один электрон, превращаясь во фторид-ион с конфигурацией $[He]2s^22p^6$. Такую электронную конфигурацию имеет атом неона — благородного газа. Восьмиэлектронная оболочка $2s^22p^6$ отвечает очень устойчивому состоянию. До настоящего времени не получено ни одного соединения неона.

Электронные конфигурации атомов элементов 3-го периода Периодической системы элементов будут в определенной степени аналогичны приведенным выше (нижним индексом указан атомный номер):

$_{11}$Na [Ne]$3s^1$ $_{12}$Mg [Ne]$3s^2$ $_{13}$Al [Ne]$3s^23p^1$ $_{14}$Si [Ne]$3s^23p^2$
$_{15}$P [Ne]$3s^23p^3$ $_{16}$S [Ne]$3s^23p^4$ $_{17}$Cl [Ne]$3s^23p^5$ $_{18}$Ar [Ne]$3s^23p^6$

Однако аналогия не является полной, так как третий энергетический уровень расщепляется на три подуровня и у всех перечисленных элементов имеются вакантные *d*-орбитали, на которые могут при возбуждении переходить электроны, увеличивая мультиплетность. Особо это важно для таких элементов, как фосфор, сера и хлор.

Максимальное число неспаренных электронов в атоме фосфора может достигать пяти:




Основное состояние атома P Возбужденное состояние атома P*

Этим объясняется возможность существования соединений, в которых валентность фосфора равна 5. Атом азота, имеющий конфигурацию валентных электронов в основном состоянии такую же, как и атом фосфора, образовать пять ковалентных связей не может.

Аналогичная ситуация возникает при сравнении валентных возможностей кислорода и серы, фтора и хлора. Распаривание электронов в атоме серы приводит к появлению шести неспаренных электронов:

[Ne]$3s^23p^4$ (основное состояние) → [Ne]$3s^13p^33d^2$ (возбужденное состояние).

Это отвечает шестивалентному состоянию, которое для кислорода недостижимо. Максимальная валентность азота (4) и кислорода (3) требует более детального объяснения, которое будет приведено позднее.

Максимальная валентность хлора равна 7, что соответствует конфигурации возбужденного состояния атома [Ne]$3s^13p^33d^3$.

Наличие вакантных $3d$-орбиталей у всех элементов третьего периода объясняется тем, что, начиная с 3-го энергетического уровня, происходит частичное перекрывание подуровней разных уровней при заполнении электронами. Так, $3d$-подуровень начинает заполняться только после того, как будет заполнен $4s$-подуровень. Запас энергии электронов на атомных орбиталях разных подуровней и, следовательно, порядок их заполнения, возрастает в следующем порядке:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p$ и т. д.

Раньше заполняются орбитали, для которых сумма первых двух квантовых чисел ($n + l$) меньше; при равенстве этих сумм сначала заполняются орбитали с меньшим главным квантовым числом (эту закономерность сформулировал В. М. Клечковский в 1951 г.). Данные табл. 1.2 иллюстрируют эту закономерность.

**Таблица 1.2.** Порядок заполнения электронами 4*s*, 3*d*, 4*p*, 5*s* орбиталей

| Орбитали | n | l | n + l |
|---|---|---|---|
| 4*s* | 4 | 0 | 4 |
| 3*d* | 3 | 2 | 5 |
| 4*p* | 4 | 1 | 5 |
| 5*s* | 5 | 0 | 5 |

Элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами *s*-подуровня, называются *s*-элементами. К ним относятся по два первых элемента каждого периода: водород, гелий, все элементы IA (щелочные металлы) и IIA (бериллий, магний и щелочноземельные металлы) групп.

Элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами *p*-подуровня, называются *p*-элементами. К ним относятся в каждом периоде (кроме первого) по шесть последних элементов, образующих группы IIIA — VIIIA.

Первый *d*-элемент — скандий — имеет электронную конфигурацию $[Ar]4s^23d^1$. Электронные конфигурации следующих двух *d*-элементов не выходят за рамки общих представлений о строении электронных оболочек: $_{22}Ti$ $[Ar]$ $4s^23d^2$ и $_{23}V$ $[Ar]$ $4s^23d^3$.

Максимальная валентность титана, равная 4, объясняется переходом в возбужденное состояние за счет распаривания электронов: $[Ar]$ $4s^23d^2 \rightarrow [Ar]$ $4s^13d^3$.

Аналогично для ванадия: $[Ar]$ $4s^23d^3 \rightarrow [Ar]$ $4s^13d^4$ (максимальная валентность 5).

Однако уже у следующего *d*-элемента — хрома — наблюдается некоторое «отклонение» в расположении электронов по энергетическим уровням в основном состоянии: вместо ожидаемых четырех неспаренных электронов на 3*d*-подуровне в атоме хрома имеются пять неспаренных электронов на 3*d*-подуровне и один неспаренный электрон на *s*-подуровне: $_{24}Cr[Ar]$ $4s^13d^5$.

Явление перехода одного *s*-электрона на *d*-подуровень часто называют *«проскоком»* электрона. Это можно объяснить тем, что орбитали

заполняемого электронами *d*-подуровня становятся ближе к ядру вследствие усиления электростатического притяжения между электронами и ядром. Вследствие этого состояние [Ar] $4s^1 3d^5$ становится энергетически более выгодным, чем [Ar]$4s^2 3d^4$. Таким образом, наполовину заполненный *d*-подуровень ($d^5$) обладает повышенной стабильностью по сравнению с иными возможными вариантами распределения электронов. Электронная конфигурация, отвечающая существованию максимально возможного числа распаренных электронов, достижимая у предшествующих *d*-элементов только в результате возбуждения, характерна для основного состояния атома хрома.

Электронная конфигурация $d^5$ характерна и для атома марганца: [Ar] $4s^2 3d^5$. У следующих *d*-элементов происходит заполнение каждой энергетической ячейки *d*-подуровня вторым электроном: $_{26}$Fe [Ar] $4s^2 3d^6$; $_{27}$Co [Ar] $4s^2 3d^7$; $_{28}$Ni [Ar] $4s^2 3d^8$.

У атома меди достижимым становится состояние полностью заполненного *d*-подуровня ($d^{10}$) за счет перехода одного электрона с 4*s*-подуровня на 3*d*-подуровень: $_{29}$Cu [Ar] $4s^1 3d^{10}$. Последний элемент первого ряда *d*-элементов имеет электронную конфигурацию $_{30}$Zn [Ar] $4s^2 3d^{10}$.

Общая тенденция, проявляющаяся в устойчивости $d^5$ и $d^{10}$ конфигурации, наблюдается и у элементов ниже лежащих периодов. Молибден имеет электронную конфигурацию, аналогичную хрому: $_{42}$Mo[Kr] $5s^1 d^5$, а серебро — меди: $_{47}$Ag[Kr] $5s^1 4d^{10}$. Более того, конфигурация $d^{10}$ достигается уже у палладия за счет перехода обоих электронов с 5*s*-орбитали на 4*d*-орбиталь: $_{46}$Pd [Kr] $5s^0 d^{10}$. Существуют и другие отклонения от монотонного заполнения *d*-, а также *f*-орбиталей.

## 1.3. Характеристики атомов

### 1.3.1. Атомный радиус

Важной характеристикой атома является его размер, т. е. атомный радиус. Строго говоря, размер отдельного атома не определен, поскольку внешняя его граница размыта за счет вероятностного нахождения электронов в различных точках околоядерного пространства. В силу этого определяют либо орбитальный радиус (теоретически рассчитываемое расстояние от ядра до максимума плотности внешних электронных облаков) или ковалентный радиус (радиус атома, связанного с другими атомами в молекуле или кристалле).

Общая тенденция изменения атомных радиусов такова. В группах атомные радиусы возрастают, так как с увеличением числа энергетиче-

ских уровней увеличиваются размеры атомных орбиталей с бóльшим значением главного квантового числа. Для *d*-элементов, в атомах которых заполняются орбитали предшествующего энергетического уровня, эта тенденция не имеет отчетливого характера при переходе от элементов пятого периода к элементам шестого периода. Характер изменения величины атомного радиуса в группах А и группах В можно сопоставить, используя данные табл. 1.3.

**Таблица 1.3.** Значения ковалентных атомных радиусов ($r_{ков}$) элементов IVA и VA, металлических радиусов ($r_{мет}$) групп IVB и VB (C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, 2001)

| IVA | $r_{ков}$, пм | VA | $r_{ков}$, пм | IVB | $r_{мет}$, пм | VB | $r_{мет}$, пм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 77 | N | 75 | Ti | 147 | V | 135 |
| Si | 118 | P | 110 | Zr | 160 | Nb | 147 |
| Ge | 122 | As | 122 | Hf | 159 | Ta | 147 |
| Sn | 140 | Sb | 143 | | | | |
| Pb | 154 | Bi | 152 | | | | |

В малых периодах радиусы атомов в целом уменьшаются, так как увеличение заряда ядра при переходе к каждому следующему элементу вызывает притяжение внешних электронов с возрастающей силой; число энергетических уровней в то же время остается постоянным. Эту закономерность подтверждают данные табл. 1.4.

**Таблица 1.4.** Значения атомных радиусов элементов II и III периодов (C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, 2001)

| Период II | Li | Be | B | C | N | O | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Радиус, пм | 157$^{м}$ | 112$^{м}$ | 88$^{к}$ | 77$^{к}$ | 75$^{к}$ | 73$^{к}$ | 71$^{к}$ |
| Период III | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| Радиус, пм | 191$^{м}$ | 160$^{м}$ | 130$^{к}$ | 118$^{к}$ | 110$^{к}$ | 103$^{к}$ | 99$^{к}$ |

Примечание: м — металлический радиус; к — ковалентный радиус.

Изменение атомного радиуса в периодах у *d*-элементов носит более сложный характер (см. главу 13).

Величина атомного радиуса достаточно тесно связана с такой важной характеристикой атома, как энергия ионизации. Атом может терять один или несколько электронов, превращаясь в положительно заряженный ион — катион. Количественно эта способность оценивается энергией ионизации.

## 1.3.2. Энергия ионизации и сродство к электрону

Первой энергией ионизации называется количество энергии, необходимое для отрыва наименее прочно связанного с ядром электрона от изолированного невозбужденного атома данного элемента в газовой фазе. Она относится к 1 моль электронов, т. е. измеряется в кДж/моль. Первая энергия ионизации в целом возрастает по периоду от щелочных металлов (минимум) до благородных газов (максимум). Изменение не носит монотонного характера: на кривых зависимости первой энергии ионизации от атомного номера для элементов первого — четвертого периодов (рис. 1.4) отчетливо видны промежуточные максимумы для элементов, имеющих законченный *s*-подуровень (бериллий, магний), наполовину заполненный *p*-подуровень (азот, фосфор, мышьяк), законченный *d*-подуровень (цинк).

Последующему отрыву второго электрона соответствует вторая энергия ионизации; отрыву третьего электрона — третья энергия ионизации. Вторая энергии ионизации для атома данного элемента всегда больше первой ионизации, третья — больше второй и т. д., причем один раз увеличение происходит очень резко, т. е. скачкообразно (табл. 1.5).

Анализ приведенных в табл. 1.5 значений показывает, что резкое возрастание энергии ионизации характерно для отрыва последующего электрона для элементов IA группы при переходе от $E_{\text{иониз 1}}$ к $E_{\text{иониз 2}}$.

Становится очевидным, почему ионы $Li^+$ и $Na^+$ образуются легко, а образование ионов $Li^{2+}$ и $Na^{2+}$ энергетически не выгодно. Аналогич-

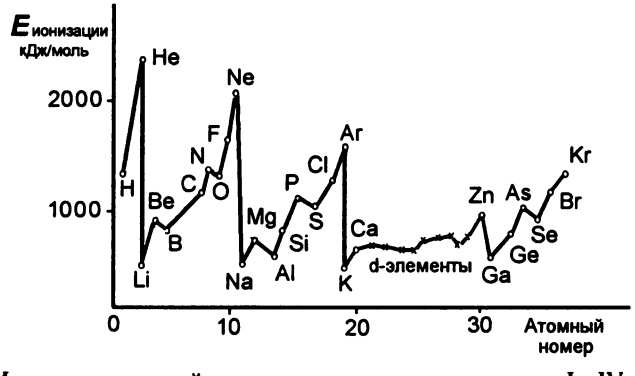



**Рис. 1.4.** Изменение первой энергии ионизации элементов I—IV периодов с увеличением атомного номера

**Таблица 1.5.** Значения первой — пятой энергий ионизации (кДж/моль) для элементов IA — IVA групп второго и третьего периодов

| Элемент | $E_{иониз\ 1}$ | $E_{иониз\ 2}$ | $E_{иониз\ 3}$ | $E_{иониз\ 4}$ | $E_{иониз\ 5}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Второй период | | | | | |
| Литий | 520 | 7298 | 11815 | - | - |
| Бериллий | 900 | 1757 | 14849 | 21000 | - |
| Бор | 801 | 2427 | 3660 | 25026 | 32827 |
| Углерод | 1086 | 2353 | 4625 | 6223 | 37830 |
| Третий период | | | | | |
| Натрий | 496 | 4562 | 6912 | 9544 | 13353 |
| Магний | 738 | 1451 | 7733 | 10540 | 13630 |
| Алюминий | 578 | 1817 | 2745 | 11578 | 14831 |
| Кремний | 787 | 1577 | 3232 | 4356 | 16091 |

ная закономерность возникает и для элементов следующих групп, что объясняет существование ионов $Mg^{2+}$ и $Al^{3+}$.

Особого внимания заслуживает ионизация атомов *d*-элементов четвертого периода. По причинам, которые здесь не обсуждаются, атомы этих элементов в первую очередь теряют 4*s*-электроны, а затем уже 3*d*-электроны. Таким образом, ионизация атомов железа и меди передается следующими схемами:

$$_{26}Fe\ [Ar]\ 4s^2 3d^6 \rightarrow {}_{26}Fe^{2+}\ [Ar]\ 3d^6 + 2e^-;\ {}_{26}Fe\ [Ar]\ 4s^2 3d^6 \rightarrow {}_{26}Fe^{3+}\ [Ar]\ 3d^5 + 3e^-$$

$$_{29}Cu\ [Ar]\ 4s^1 3d^{10} \rightarrow {}_{29}Cu^{+}\ [Ar]\ 3d^{10} + e^-;\ {}_{29}Cu\ [Ar]\ 4s^1 3d^{10} \rightarrow {}_{29}Cu^{2+}\ [Ar]\ 3d^9 + 2e^-$$

С помощью величины энергии ионизации характеризуют, как правило, элементы, находящиеся в начале периода. Для элементов, находящихся в конце периода, отрыв электрона с образованием положительно заряженного иона в целом не характерен. В то же время атомы этих элементов способны присоединять один или несколько электронов с образованием отрицательно заряженного иона — аниона. Энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к изолированному атому данного элемента в газообразном состоянии, называется *сродством к электрону*. Как и энергия ионизации, она относится к 1 моль электронов и измеряется в кДж/моль. Сродство к электрону — параметр атома данного элемента, менее подчиняющийся периодическому изменению, чем энергия ионизации. Тем не менее существуют следующие закономерности. Сродство к электрону

**Таблица 1.6.** Сродство к электрону атомов элементов IVA — VIIA групп второго — четвертого периодов (кДж/моль; знак «—» означает выделение энергии, знак «+» — поглощение)

| Период II | Углерод | Азот | Кислород | Фтор |
|---|---|---|---|---|
| Сродство к электрону, кДж/моль | –122 | +7 | –141 | –328 |
| Период III | Кремний | Фосфор | Сера | Хлор |
| Сродство к электрону, кДж/моль | –134 | –72 | –200 | –349 |
| Период IV | Германий | Мышьяк | Селен | Бром |
| Сродство к электрону, кДж/моль | –120 | –77 | –195 | –325 |

элементов, имеющих завершенные $ns^2$-подуровни (гелий и элементы IIA группы), $np^6$-подуровни (благородные газы) и $ns^2(n - 1)d^{10}$-подуровни (цинк, кадмий, ртуть), равно нулю. В каждом периоде сродство к электрону максимально у галогена (табл. 1.6).

Если присоединение первого электрона к атому всегда сопровождается выделением энергии (кроме азота), то для присоединения второго электрона к уже образовавшемуся аниону требуется поглощение энергии (табл. 1.7).

Ионные радиусы одноатомных катионов меньше атомных радиусов атомов, из которых они образовались, а ионные радиусы анионов — больше (табл. 1.8 и 1.9).

**Таблица 1.7.** Сродство к электрону атомов и одноатомных анионов некоторых элементов

| Элемент | Сродство к электрону атома | Сродство к электрону иона $X^-$ | Сродство к электрону иона $X^{2-}$ |
|---|---|---|---|
| Азот | +7 | +800 | +1290 |
| Кислород | –141 | +780 | - |
| Сера | –200 | +590 | - |
| Селен | –195 | +420 | - |

**Таблица 1.8.** Металлические радиусы атомов ($r_{мет}$) и ионные радиусы катионов ($r_{кат}$) в сравнении (C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, 2001)

| | $r_{мет}$, пм | | $r_{кат}$, пм |
|---|---|---|---|
| Na | 191 | $Na^+$ | 102 |
| Mg | 160 | $Mg^{2+}$ | 72 |
| Al | 143 | $Al^{3+}$ | 54 |
| K | 235 | $K^+$ | 138 |
| Ca | 197 | $Ca^{2+}$ | 100 |

**Таблица 1.9.** Ковалентные радиусы атомов ($r_{ков}$) и ионные радиусы анионов ($r_{ан}$) в сравнении (C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, 2001)

| | $r_{ков}$, пм | | $r_{ан}$, пм |
|---|---|---|---|
| O | 73 | $O_2^-$ | 140 |
| F | 71 | $F^-$ | 133 |
| S | 103 | $S^{2-}$ | 84 |
| Cl | 99 | $Cl^-$ | 184 |
| Se | 117 | $Se^{2-}$ | 198 |
| Br | 114 | $Br^-$ | 196 |
| Te | 135 | $Te^{2-}$ | 211 |
| I | 133 | $I^-$ | 220 |

## 1.4. Химическая связь

### 1.4.1. Общие представления

Большинство простых веществ и все сложные вещества (соединения) состоят из атомов, определенным образом взаимодействующих друг с другом. Иными словами, между атомами устанавливается химическая связь. Химическая связь — электронный феномен, заключающийся в том, что, по крайней мере, один электрон, находившийся в силовом поле своего ядра, оказывается в силовом поле другого ядра или нескольких ядер одновременно. При образовании химической связи энергия всегда выделяется, т. е. энергия образующейся частицы должна быть меньше суммарной энергии исходных частиц.

Переход электрона от одного атома к другому, в результате чего образуются разноименно заряженные ионы с устойчивыми электронными конфигурациями, между которыми устанавливается электростатическое притяжение, является простейшей моделью ионной связи:

$$X \rightarrow X^+ + e^-;\ Y + e^- \rightarrow Y^-;\ X^+Y^-$$

Гипотеза образования ионов и возникновения электростатического притяжения между ними была впервые высказана немецким ученым В. Косселем (1916 г.).

Другой моделью связи является обобществление электронов двумя атомами, в результате чего также образуются устойчивые электронные конфигурации. Такая связь называется *ковалентной*; ее теорию в 1916 г. начал разрабатывать американский ученый Г. Льюис.

Общим моментом в обеих теориях было образование частиц с устойчивой электронной конфигурацией, совпадающей с электронной конфигурацией благородного газа.

Например, при образовании фторида лития реализуется ионный механизм образования связи. Атом лития ($_3$Li $1s^2 2s^1$) теряет электрон и превращается в катион ($_3Li^+$ $1s^2$) с электронной конфигурацией гелия. Фтор ($_9$F $1s^2 2s^2 2p^5$) принимает электрон, образуя анион ($_9F^-$ $1s^2 2s^2 2p^6$) с электронной конфигурацией неона. Между ионом лития $Li^+$ и ионом фтора $F^-$ возникает электростатическое притяжение, за счет чего образуется новое соединение — фторид лития.

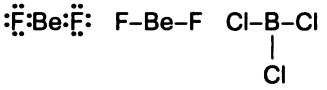
При образовании фтороводорода единственный электрон атома водорода ($1s$) и неспаренный электрон атома фтора ($2p$) оказываются в поле действия обоих ядер — атома водорода и атома фтора. Таким образом возникает общая электронная пара, что означает перераспределение электронной плотности и возникновение максимума электронной плотности. В результате с ядром атома водорода теперь связаны два электрона (электронная конфигурация атома гелия), а с ядром фтора — восемь электронов внешнего энергетического уровня (электронная конфигурация атома неона):



Связь, осуществляемая посредством одной электронной пары, называется *одинарной связью*. Она обозначается одной черточкой между символами элементов: H—F.

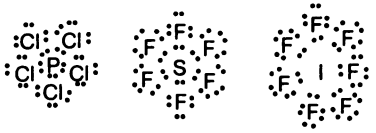
Тенденция к образованию устойчивой восьмиэлектронной оболочки путем перехода электрона от одного атома к другому (ионная связь) или обобществления электронов (ковалентная связь) называется *правилом октета*. Образование двухэлектронных оболочек у иона лития и атома водорода является частным случаем.

Существуют, однако, соединения, не отвечающие этому правилу. Например, атом бериллия во фториде бериллия $BeF_2$ имеет только четырехэлектронную оболочку; шестиэлектронные оболочки характерны для атома бора (точками обозначены электроны внешнего энергетического уровня):



В то же время в таких соединениях, как хлорид фосфора(V) и фторид серы(VI), фторид иода(VII), электронные оболочки центральных

атомов содержат больше восьми электронов (фосфор — 10; сера — 12; иод — 14):



В большинстве соединений *d*-элементов правило октета также не соблюдается.

Во всех представленных выше примерах (LiF, HF, $BeF_2$, $BCl_3$, $PCl_5$, $SF_6$) химическая связь образуется между атомами различных элементов; она называется *гетероатомной*. Однако ковалентная связь может образоваться и между одинаковыми атомами. Например, молекула водорода образуется за счет обобществления 1*s* электронов каждого атома водорода, в результате чего каждый атом приобретает устойчивую электронную конфигурацию из двух электронов. Октет образуется при образовании молекул остальных простых веществ, например фтора:



Образование химической связи может осуществляться также путем обобществления четырех или шести электронов. В первом случае образуется двойная связь, представляющая собой две обобщенные пары электронов, во втором — тройная связь (три обобщенные электронные пары).

Например, при образовании молекулы азота $N_2$ химическая связь образуется путем обобществления шести электронов: по три неспаренных *p* электрона от каждого атома. Для достижения восьмиэлектронной конфигурации образуются три общие электронные пары:



Двойная связь обозначается двумя черточками, тройная — тремя. Молекулу азота $N_2$ можно представить следующим образом: N≡N.

В двухатомных молекулах, образованных атомами одного элемента, максимум электронной плотности находится на середине межъядерной линии. Поскольку разделения зарядов между атомами не происходит, такая разновидность ковалентной связи получила название *неполярной*. Гетероатомная связь всегда является в той или иной степени полярной, так как максимум электронной плотности смещен в сторону одного из атомов, за счет чего он приобретает частичный отрицательный заряд (обозначается δ-). Атом, от которого смещен максимум электронной плотности, приобретает частичный положительный за-

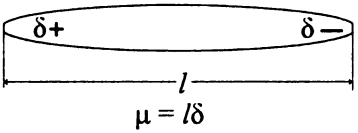



**Рис 1.5.** Схематичное изображение диполя

ряд (обозначается δ+). Электронейтральные частицы, в которых центры частичного отрицательного и частичного положительного зарядов не совпадают в пространстве, называются *диполями*. Полярность связи измеряется дипольным моментом (μ), который прямо пропорционален величине зарядов и расстоянию между ними (рис. 1.5).

## 1.5. Типы химической связи

### 1.5.1. Электроотрицательность

Способность атомов смещать в свою сторону электроны при образовании химической связи называется *электроотрицательностью*. Это понятие было введено американским химиком Л. Полингом (1932 г.). Электроотрицательность характеризует способность атома данного элемента притягивать к себе общую электронную пару в молекуле. Величины электроотрицательности, определенные различными способами, отличаются друг от друга. В учебной практике чаще всего пользуются не абсолютными, а относительными значениями электроотрицательности. Наиболее распространенной является шкала, в которой электроотрицательности всех элементов сравниваются с электроотрицательностью лития, принятой за единицу (табл. 1.10).

**Таблица 1.10.** Шкала электроотрицательности (по Л. Полингу) некоторых элементов, имеющих важное медико-биологическое значение

| Элемент | Электроотрицательность | Элемент | Электроотрицательность |
|---|---|---|---|
| Фтор | 4,0 | Углерод | 2,6 |
| Кислород | 3,4 | Водород | 2,2 |
| Хлор | 3,2 | Фосфор | 2,2 |
| Азот | 3,0 | Магний | 1,3 |
| Бром | 3,0 | Кальций | 1,0 |
| Иод | 2,7 | Натрий | 0,9 |
| Сера | 2,6 | Калий | 0,8 |

Среди элементов групп IA — VIIA электроотрицательность с увеличением порядкового номера, как правило, в периодах увеличивается («слева направо»), а в группах — уменьшается («сверху вниз»). Закономерности изменения электроотрицательности среди элементов *d*-блока имеют значительно более сложный характер, который здесь не рассматривается.

Элементы с высокой электроотрицательностью, атомы которых имеют большое сродство к электрону и высокую энергию ионизации, т. е. склонные к присоединению электрона или смещению пары связывающих электронов в свою сторону, называются *неметаллами*. К ним относятся: водород, углерод, азот, фосфор, кислород, сера, селен, фтор, хлор, бром и иод. По ряду признаков к неметаллам относят также особняком стоящую группу благородных газов (гелий—радон).

К металлам относится большинство элементов Периодической системы. Для металлов характерны низкая электроотрицательность, т. е. низкие значения энергии ионизации и сродства к электрону. Атомы металлов либо отдают электроны атомам неметаллов, либо смещают от себя пары связывающих электронов. Металлы отличаются характерным блеском, высокой электрической проводимостью и хорошей теплопроводностью. Они в большинстве своем обладают прочностью и ковкостью. Такой набор физических свойств, отличающих металлы от неметаллов, объясняется особым типом связи, существующей в металлах. Все металлы имеют четко выраженную кристаллическую решетку. В ее узлах наряду с атомами находятся катионы металлов, т.е. атомы, потерявшие свои электроны. Эти электроны образуют обобществленное электронное облако, так называемый электронный газ. Эти электроны находятся в силовом поле многих ядер. Такая связь называется *металлической*. Свободная миграция электронов по объему кристалла и обусловливает особые физические свойства металлов.

К металлам относятся все *d*- и *f*-элементы. Если из Периодической системы мысленно выделить только блоки *s*- и *p*-элементов, т. е. элементы группы А и провести диагональ из левого верхнего угла в правый нижний угол, то окажется, что неметаллические элементы располагаются в правой стороне от этой диагонали, а металлические — в левой. К диагонали примыкают элементы, которые нельзя отнести однозначно ни к металлам, ни к неметаллам. К этим промежуточным по свойствам элементам относятся: бор, кремний, германий, мышьяк, сурьма, селен, полоний и астат.

Представления о ковалентной и ионной связи сыграли важную роль в развитии представлений о строении вещества, однако создание новых физико-химических методов исследования тонкой структуры вещества и их использование показали, что феномен химической связи значительно сложнее. В настоящее время считается, что любая гетероатомная связь является одновременно и ковалентной, и ионной, но в разных соотношениях. Таким образом вводится понятие о ковалентной и ионной составляющих гетероатомной связи. Чем больше разница в электроотрицательности связывающихся атомов, тем больше полярность связи. При разнице больше двух единиц преобладающей практически всегда является ионная составляющая. Сравним два оксида: оксид натрия $Na_2O$ и оксид хлора(VII) $Cl_2O_7$. В оксиде натрия частичный заряд на атоме кислорода составляет —0,81, а в оксиде хлора —0,02. Это фактически означает, что связь Na—O на 81% является ионной и на 19% — ковалентной. Ионная составляющая связи Cl—O равна только 2%.

## 1.5.2. Ионная связь

Химическая связь с большой ионной составляющей характерна для твердых веществ с ионной кристаллической решеткой. Ионные соединения имеют в твердом состоянии немолекулярную структуру: молекула, например NaCl, существует только в газообразном состоянии. Если речь идет об ионном соединении в твердом виде, то запись типа NaCl относится не к молекуле, а к простейшей формульной единице, реально не существующей. Прогнозировать характер связи между двумя атомами можно на основании следующего правила: связь будет преимущественно ионной, если заряды образующихся ионов невелики, радиус катиона велик, а радиус аниона мал. К ионным соединениям относят большинство соединений типичных металлов с кислородом, галогенами и серой. Ионная связь возникает также между катионами металлов, а также ионом аммония $NH_4^+$ и такими анионами, как перхлорат $ClO_4^-$, карбонат $CO_3^{2-}$, нитрат $NO_3^-$ и др. Ион, находящийся в узле кристаллической решетки, имеет близкое к сферическому электрическое поле, позволяющее ему взаимодействовать с противоположно заряженными ионами в любых направлениях, причем число таких ионов определяется в первую очередь размерами и зарядами ионов. На основании этого считают, что ионная связь не имеет направленности и насыщаемости.

### 1.5.3. Ковалентная связь

В противоположность этому ковалентная связь всегда ориентирована в пространстве, что определяется валентными углами — углами между направлениями связями данного атома с соседними атомами в молекуле. Число ковалентных связей, которые может образовать данный атом, не безгранично, а определяется его электронной конфигурацией. Одна атомная орбиталь может принимать участие в образовании только одной ковалентной связи. Следовательно, максимальная валентность элементов II периода, в атомах которых имеются на внешнем энергетическом уровне только 4 орбитали (одна *s*- и три *p*-), равна 4. Насыщаемость ковалентной связи обусловлена ограниченным числом атомных орбиталей для связывания.

При сближении атомов происходит взаимное проникновение электронных облаков; увеличивающаяся электронная плотность в межъядерном пространстве заставляет ядра притягиваться друг к другу, при этом высвобождается энергия. Сближение ядер происходит только до определенного расстояния, поскольку на близких расстояниях начинает преобладать электростатическое отталкивание одноименно заряженных ядер. Оптимальное межъядерное расстояние для двух связывающихся атомов определенного вида называется *длиной связи*. Длину связи, так же как и валентные углы, наиболее точно определяют рентгенографическим методом. Чем ближе подходят друг к другу ядра, т. е. чем меньше длина связи, тем больше выделяется энергии при образовании связи и тем она прочнее. Энергия связи — количество энергии, выделяющееся при образовании связи или необходимое для ее разрыва, отнесенное к 1 моль вещества. Сравните изменение параметров связи в ряду галогенов (табл. 1.11). Величины энергии ковалентной связи для разных атомов могут значительно отличаться друг от друга, но они имеют приблизительно один порядок — от 200 до 1000 кДж/моль.

**Таблица 1.11.** Некоторые параметры связи галогеноводородов

| Связь | Энергия связи, кДж/моль | Длина связи, пм | Эффективный заряд (δ+) на атоме H |
|---|---|---|---|
| H–F | 565 | 92 | 0,45 |
| H–Cl | 431 | 128 | 0,18 |
| H–Br | 364 | 141 | 0,12 |
| H–I | 297 | 160 | 0,05 |

Экспериментальные исследования показали, что одинаковые связи, например, C–C, C–H, C–O и др., имеют примерно одинаковые параметры в разных молекулах. Для объяснения этого феномена используют две теории ковалентной связи: метод валентных связей (В. Гайтлер, Ф. Лондон, 1927 г.) и метод молекулярных орбиталей (Т. Гунд, Дж. Леннард-Джонс, Р. Малликен, 1928—1932 гг.).

## 1.6. Метод валентных связей

### 1.6.1. Механизм образования связи

В методе валентных связей постулируется, что атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность, а общая электронная пара находится попеременно на атомной орбитали то одного атома, то другого. В этом случае должен действовать принцип Паули, запрещающий находиться на одной орбитали электронам с одинаковым набором всех квантовых чисел. Как следствие, образование связи возможно только в том случае, если валентные электроны сближающихся атомов имеют антипараллельные спины.

Кривая зависимости энергии системы из двух атомов водорода представлена на рис. 1.6. При сближении двух атомов водорода, имеющих электроны с одинаковым спиновым числом, энергия системы постоянно увеличивается по мере уменьшения межъядерного расстояния (кривая 1). При сближении двух атомов водорода, имеющих электроны с разными спиновыми числами, энергия системы сначала уменьшается, достигая на расстоянии, равном длине связи, минимума, рав-

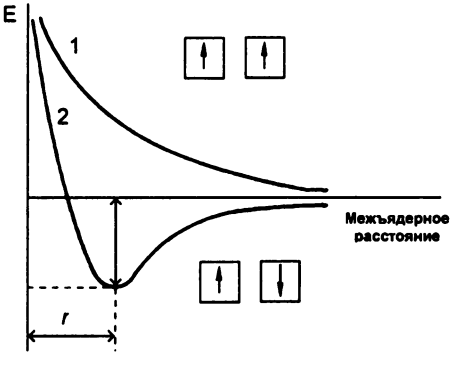
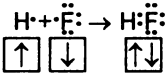



**Рис. 1.6.** Потенциальные кривые взаимодействия атомов водорода с электронами, имеющими одинаковые спиновые числа (1) и разные спиновые числа (2); $r$ — длина химической связи

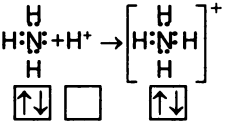
ного энергии связи, после чего начинает резко возрастать по мере уменьшения межъядерного расстояния (кривая 2).

Форма атомных орбиталей меняется, например *s*-атомные орбитали в молекулах утрачивают свою сферичность.

Различают два механизма образования ковалентной связи. При обменном механизме общая электронная пара возникает в результате обобществления неспаренных электронов, принадлежавших до связывания разным атомам:



Существует, однако, и другой механизм, по которому один из атомов при образовании связи «поставляет» электронную пару (два спаренных электрона), а другой — свободную орбиталь:



В приведенном примере атом азота с неподеленной парой электронов выполняет функцию донора электронной пары, а ион водорода — акцептора электронной пары. Такой механизм образования связи называется *донорно-акцепторным*.

## 1.6.2. Гибридизация атомных орбиталей

Связи, образовавшиеся как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизму, являются равноценными. Например, в представленном выше примере образовавшийся ион аммония имеет тетраэдрическую структуру и все четыре связи N–H — одинаковую длину, однако это находится в некотором противоречии с представлениями об электронной конфигурации атома азота. Известно, что орбитали, на которых находятся электроны внешнего энергетического уровня атома азота, сами по себе неравноценны (одна *s*- и три *p*-орбитали). Сходное противоречие возникает и при рассмотрении строения молекулы метана $CH_4$: в исходном атоме углерода орбитали неравноценны по форме и энергии, а в образовавшейся молекуле все четыре связи равноценны (в отличие от иона аммония все связи в молекуле метана образовались по обменному механизму).

Эти и другие многочисленные факты показывают, что атомные орбитали при образовании молекулы претерпевают изменения. В рамках теории валентных связей взаимное влияние атомных орбиталей учитывают с помощью концепции гибридизации. Следует иметь в виду, что гибридизация не представляет собой реально протекающий физический процесс: это очень изящная, но все же только модель квантово-механического подхода к описанию состояния электрона в структурах более сложных, чем атом.

Под гибридизацией понимают смешение и выравнивание орбиталей по форме и энергии при образовании химической связи. При гибридизации *ns*- и *np*-орбиталей форма гибридных орбиталей становится промежуточной между сферической и гантелеобразной. Такие гибридные орбитали имеют энергию больше, чем *ns*-орбитали, но меньше, чем *np*-орбитали. При смешении одной *ns*-орбитали и трех *np*-орбиталей образуются четыре равноценные гибридные $sp^3$-орбитали. Другой возможный тип гибридизации — $sp^2$-гибридизация, для которой принимается смешение одной *ns*-орбитали и двух *np*-орбиталей. В том случае, если гибридизации подвергаются одна *ns*- и одна *np*-орбитали, образуются две *sp*-гибридные орбитали (рис.1.7).

Взаимная ориентация $sp^3$-гибридных орбиталей — тетраэдрическая. Такую геометрию имеет, например, молекула метана $CH_4$ (рис. 1.8, а).

Взаимная ориентация трех $sp^2$-гибридных орбиталей — тригональная. Концепцию $sp^2$-гибридизации применяют для описания плоских молекул тригональной формы. Один из примеров — молекула фторида алюминия $AlF_3$. Как и у атома бора, возбуждение атома алюминия сопровождается распариванием $s^2$-электронов внешнего уровня на *p*-подуровень. Следовательно, электронная конфигурация внешнего уровня атома алюминия в возбужденном состоянии — $3s^13p^2$. Заселенные электронами орбитали атома алюминия гибридизируются и ориентируются в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Каждое из трех электронных облаков гибридных $sp^2$-орбиталей перекрывается с электронными облаками *p*-орбиталей трех атомов фтора. Тригональная геометрия молекулы определяется тригональным характером ориентации гибридных орбиталей в атоме алюминия (рис. 1.8, б).

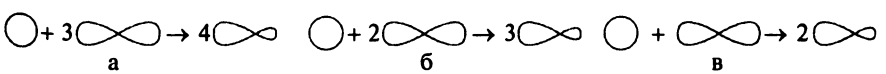



**Рис. 1.7.** Схемы разных типов гибридизации: а) $sp^3$; б) $sp^2$; в) *sp*

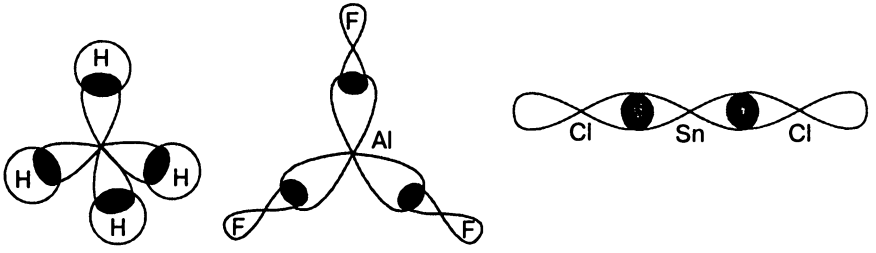



**Рис. 1.8.** Пространственное строение молекул: а — метана (тетраэдрическая молекула); б — фторида алюминия (тригональная молекула); в — хлорида олова(II) (линейная молекула)

Две *sp*-гибридные орбитали ориентируются под углом 180° друг к другу, т. е. линейно. Молекула хлорида олова с *sp*-гибридизацией атомных орбиталей атома олова имеет линейную форму (рис. 1.8, в).

Ковалентные связи могут образоваться при лобовом и боковом перекрывании атомных орбиталей. Связь, возникающая в результате перекрывания электронных плотностей по линии, проходящей через центры атомов, называется σ-*связью* (рис. 1.9). Такое перекрывание является наиболее выгодным с энергетической точки зрения.

Прочность σ-связи убывает в следующей последовательности: *s-s* > > *s-p* > *p-p*.

Связь, образующаяся при боковом перекрывании любых орбиталей, кроме *s*-орбиталей, называется π-*связью* (рис. 1.10).

Между двумя атомами не может существовать более одной σ-связи. Кратные связи представляют собой комбинацию σ-связи и одной

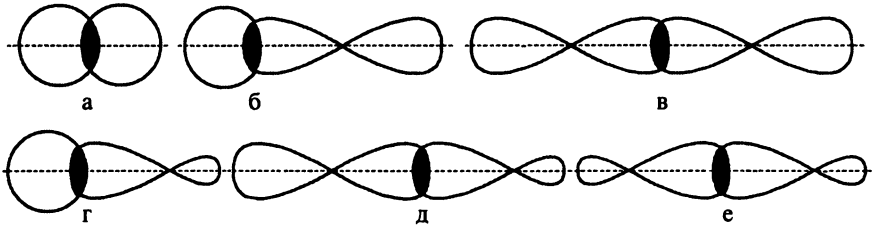



**Рис. 1.9.** Различные случаи образования σ-связи: а — две *s*-орбитали; б — *s*- и *p*-орбитали; в — две *p*-орбитали при осевом перекрывании; г — *s*-орбиталь и гибридизированная орбиталь; д — *p*-орбиталь и гибридизированная орбиталь; е — две гибридизированные орбитали

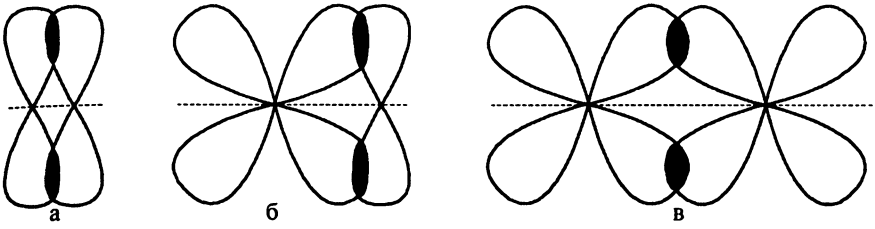



**Рис. 1.10.** Различные случаи образования π-связи: а — две *p*-орбитали; б — *d*- и *p*-орбитали; в — две *d*-орбитали

π-связи (двойная связь) или σ-связи и двух π-связей (тройная связь). В любом случае σ-связь более прочная, чем π-связь, однако двойная связь в целом более прочная, чем одинарная, а тройная — более прочная, чем двойная. Многие вещества, в молекулах которых имеются кратные связи, неохотно вступают в химические реакции при обычных условиях, т. е. химически инертны, например молекулярный азот $N_2$, оксид углерода(II) CO и др.

Основные характеристики связей, наиболее часто встречающихся в природных соединениях, приведены в табл. 1.12.

**Таблица 1.12.** Некоторые характеристики связей, часто встречающихся в природных соединениях

| Вид связи | Длина, пм | Энергия, кДж/моль | Электрический момент диполя, D | Коэффициент поляризуемости, $см^3$ |
|---|---|---|---|---|
| C–C | 154 | 345,6±1 | 0 | 1,3 |
| C=C | 134 | 602±21 | 0 | 4,2 |
| C–N | 147 | 304,6±1 | 0,50 | 1,5 |
| C=N | 127 | 615±1 | | 3,8 |
| C–O | 143 | 357,7±1 | 0,36 | 1,5 |
| C=O | 120 | 798,9±0,4 | 2,7 | 3,3 |
| H–C | 109 | 411±7 | 0,3 | 1,7 |
| H–O | 96 | 458,8±1,4 | 1,53 | 1,9 |
| H–N | 101 | 386±8 | 1,31 | 1,8 |
| N–N | 145 | 247±13 | 0 | 2,0 |
| N–O | 140 | 201±1 | | 2,4 |
| C–S | 182 | 272±1 | | |
| H–S | 134 | 363±5 | | |

$1D = 3{,}33 \cdot 10^{-30}$ Кл/м

### 1.6.3. Строение молекул оксида углерода(IV) и воды

Тип гибридизации определяет геометрию молекулы в целом. Рассмотрим строение молекул $CO_2$ и $H_2O$.

Для атома углерода в молекуле $CO_2$ принимается *sp*-гибридизация атомных орбиталей. Электроны, находящиеся на них, принимают участие в образовании σ-связей с *p*-электронами атомов кислорода, по одному от каждого атома. Электроны, находящиеся на чистых, т.е. негибридных, *p*-орбиталях атома углерода образуют π-связи с *p*-электронами атомов кислорода — по одному от каждого атома (рис. 1.11). Таким образом, молекула $CO_2$ имеет линейную геометрию. Известно, что связи C–O полярны, однако молекула $CO_2$ симметрична и в целом неполярна, так как полярность молекулы характеризуется векторной суммой электрических моментов диполей всех связей молекулы. Очевидно, что в симметричных молекулах происходит взаимная компенсация диполей.

В молекуле воды для атомных орбиталей кислорода принимается, как правило, $sp^3$-гибридизация. Две гибридные $sp^3$-орбитали атома кислорода участия в образовании связи не принимают. Каждая из двух оставшихся гибридных $sp^3$-орбиталей перекрывается с *s*-орбиталями двух атомов водорода, образуя две σ-связи (рис. 1.12).

Расположение орбиталей в атоме кислорода тетраэдрическое, однако в двух из четырех вершин тетраэдра отсутствуют партнеры по связи, поэтому такой тетраэдр называют незавершенным. В завершенном тетраэдре с одинаковыми связями (например, $CH_4$) валентные углы равны 109° 28′. В молекуле воды валентный угол H–O–H равен 104,5°. Искажение угла объясняется отталкиванием атомов водорода $H^{\delta+}$ от двух неподеленных пар электронов гибридных орбиталей. Очевидно, что при сложении векторов электрических моментов двух связей H–O,

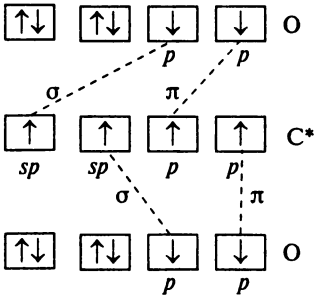



**Рис. 1.11.** Образование связей в молекуле оксида углерода(IV)

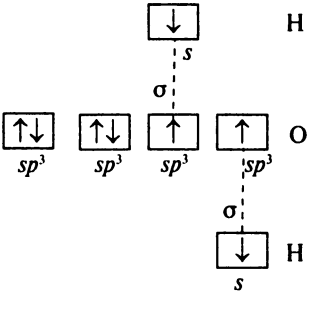



**Рис. 1.12.** Образование связей в молекуле воды

ориентированных в пространстве не линейно, компенсации диполей не происходит: молекула воды полярна.

Отсюда можно сделать важный вывод: полярность молекулы зависит не только от полярности связей, но и от ее геометрии.

Гибридизация атомных орбиталей и образование ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму являются ключевым положением при описании строения комплексных соединений. Строение комплексных соединений рассматривается в главе 10.

## 1.6.4. Делокализация π-связи

В многоатомных молекулах с кратными связями возможна делокализация π-связи за счет перераспределения электронной плотности между несколькими атомами.

Рассмотрим с позиций теории валентных связей строение молекулы оксида серы(IV). Атомы кислорода и серы имеют в основном состоянии на внешнем уровне по две пары спаренных электронов и по два неспаренных электрона. Один из атомов кислорода подвергается возбуждению, при этом за счет спаривания электронов одна *p*-орбиталь становится вакантной (см. раздел 1.2.4). Орбитали в атоме серы подвергаются $sp^2$-гибридизации, в которые вовлечены одна 3*p*-орбиталь с парой электронов и одна 3*p*-орбиталь с неспаренным электроном. Невозбужденный атом кислорода образует σ-связь с атомом серы путем перекрывания своей *p*-орбитали, содержащей неспаренный электрон, с гибридной орбиталью атома серы, содержащей неспаренный электрон с противоположным спином. Этот же атом кислорода образует π-связь с атомом серы за счет перекрывания чистых *p*-орбиталей. Обе связи образуются по обменному механизму. Возбужденный атом кислорода принимает на освободившуюся *p*-орбиталь электронную пару атома серы с гибридной орбитали, т. е. образуется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму. Таким образом, атом серы образует всего три связи: двойную с одним атомом кислорода — обе по обменному механизму и одинарную с другим атомом кислорода по донорно-акцепторному механизму (рис. 1.13).

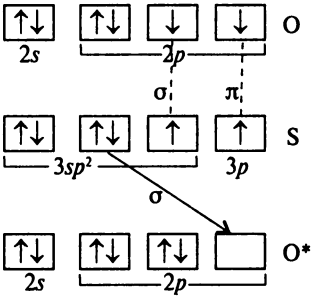
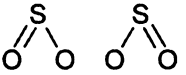



**Рис. 1.13.** Образование связей в молекуле оксида серы(IV)

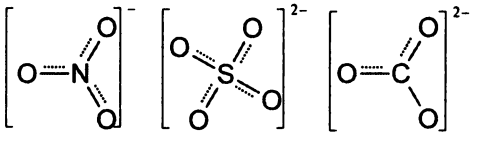
Однако электроны π-связи не локализованы постоянно между ядрами двух определенных атомов, а находятся попеременно в межъядерном пространстве то у одного, то у другого атома кислорода. Это отражается следующей схемой:



Такие граничные структуры получили название *резонансных*. Ни одна из них не передает истинного распределения электронной плотности в молекуле $SO_2$. Для разрешения противоречия вводят понятие резонансного гибрида, в котором произведено усреднение резонансных структур:



Делокализация π-связи характерна для многих многоатомных анионов, например:



$NO_3^-$ $SO_4^{2-}$ $CO_3^{2-}$

## 1.7. Метод молекулярных орбиталей

Для описания химической связи используется также метод молекулярных орбиталей. В этой теории постулируется образование молекулярных орбиталей из атомных орбиталей при образовании химической связи. Это означает, что в молекулах электроны находятся на особых орбиталях, пронизывающих всю молекулу в целом. Молекулярные орбитали обозначают буквами σ, π, δ. Считается, что принцип наименьшей энергии, принцип Паули и правило Гунда справедливы относительно молекул. Число образующихся молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей, из которых они образовались. Из двух атомных орбиталей формируются две молекулярные орбитали с разным запасом энергии.

Решение волнового уравнения Шредингера для многоатомных молекул невозможно, поэтому в теории молекулярных орбиталей используются некоторые допущения. Одно из них называется МО–ЛКАО (молекулярная орбиталь–линейная комбинация атомных орбиталей). Если решение уравнения Шредингера для атомной орбитали атома А обозначить $\psi_A$, а для атомной ор-

битали атома В $\psi_B$, то в соответствии с МО–ЛКАО должно существовать два решения для двухцентровых молекулярных орбиталей $\psi_{AB}$ молекулы АВ:

$$\psi_{AB} = \psi_A + \psi_B; \quad \psi_{AB} = \psi_A - \psi_B.$$

В молекулярной орбитали с решением $\psi_{AB} = \psi_A + \psi_B$ между ядрами сосредоточена повышенная электронная плотность. Запас энергии этой орбитали меньше, чем исходных орбиталей. Электронам выгоднее находиться на этой молекулярной орбитали, чем на исходных атомных орбиталях, поэтому она получила название *связывающей орбитали.* В молекулярной орбитали с решением $\psi_{AB} = \psi_A - \psi_B$ между ядрами находится пониженная электронная плотность. Запас ее энергии больше, чем исходных атомных орбиталей, поэтому электронам выгоднее находиться на исходных атомных орбиталях, чем на этой молекулярной орбитали, которая получила название *разрыхляющей* (разрыхляющие орбитали обозначают звездочкой). При образовании простейшей молекулы — молекулы водорода образуются две σ-орбитали (рис. 1.14).

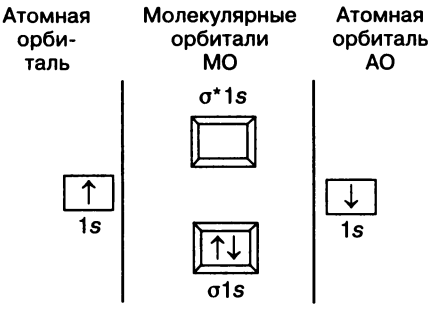



**Рис. 1.14.** Заполнение молекулярных орбиталей при образовании молекулы водорода

В методе валентных связей кратность связи определяется числом общих электронных пар. В методе молекулярных орбиталей вместо понятия «кратность связи» используется понятие «порядок связи». Порядок связи равен половине разницы между числом электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях:

$$\text{порядок связи} = 0{,}5(N_{\text{связ}} - N_{\text{разр}}).$$

Чем больше электронов на связывающих орбиталях по сравнению с разрыхляющими, тем больше порядок связи и, следовательно, прочность связи. Если рассчитанный порядок связи равен 0, то химическая связь не образуется. Это объясняет, в частности, почему молекула, состоящая из двух атомов гелия, в которой могло бы быть две пары электронов, не существует (рис. 1.15, а), а ион $H_2^+$, в котором имеется только один электрон, что явно недостаточно для образования связи с позиций теории валентных связей, существует (рис.1.15, б).

Число молекулярных орбиталей при образовании молекул элементов второго периода увеличивается с 2 до 10. Обе орбитали σ1s становятся внутренними, несвязывающими молекулярными орбиталями. Две 2*s*-атомные орбитали, по одной от каждого атома, образуют связывающую орбиталь (σ2*s*) и разрыхляющую орбиталь (σ*2*s*). Эти орбитали имеют меньшую энергию по сравнению с молекулярными орбиталями, образующимися из атомных орбиталей

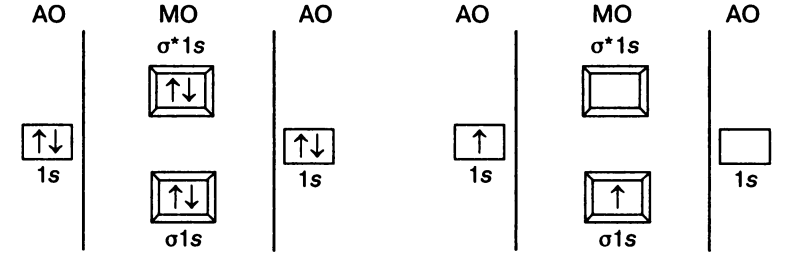



**Рис. 1.15.** Заполнение молекулярных орбиталей при образовании: а — молекулы $He_2$ (гипотетическом); б — иона $H_2^+$

2*p*-подуровня. Две $2p_x$-атомные орбитали, по одной от каждого атома, образуют пару σ-молекулярных орбиталей: связывающую $\sigma 2p_x$ и разрыхляющую $\sigma^* 2p_x$. Две атомные орбитали $2p_y$ и $2p_z$ одного атома и аналогичные орбитали другого атома образуют π-молекулярные орбитали: две связывающие ($\pi 2p_y$ и $\pi 2p_z$) и две разрыхляющие ($\pi^* 2p_y$ и $\pi^* 2p_z$).

В атомах азота и кислорода 2*s*-подуровень полностью заполнен. И на связывающей σ2*s*-орбитали, и на разрыхляющей σ*2*s*-орбитали находятся по два электрона, поэтому эти электроны слабо участвуют в образовании связи (рис. 1.16).

Энергетические схемы образования молекул азота $N_2$ и кислорода $O_2$ с позиций теории молекулярных орбиталей без учета σ2*s* и σ*2*s* орбиталей представлены на рис. 1.17.

Порядок связи в молекуле азота равен 3, а в молекуле кислорода — 2. Наличие двух неспаренных электронов в молекуле кислорода объясняет парамагнитные свойства молекулярного кислорода.

Азот и кислород — основные компоненты земной атмосферы. В верхних ее слоях молекулы азота и кислорода ионизируются, теряя по одному электрону, при этом происходит образование ионов $N_2^+$ и $O_2^+$. Энергетические схемы образования этих ионов представлены на рис. 1.18.

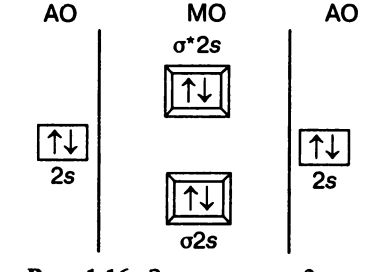



**Рис. 1.16.** Заполнение σ2*s*- и σ*2*s*-орбиталей в молекулах азота и кислорода

Порядок связи в ионе $N_2^+$ (2,5) по сравнению с молекулой $N_2$ (3,0) снижается, так как уменьшается число электронов на связывающих орбиталях. Это подтверждается измеренными величинами длин связи (112 пм в ионе $N_2^+$ и 110 пм в молекуле $N_2$). И наоборот, в ионе $O_2^+$ порядок связи (2,5) выше, чем в молекуле $O_2$ (2,0), так как уменьшается число электронов на разрыхляющих орбита-

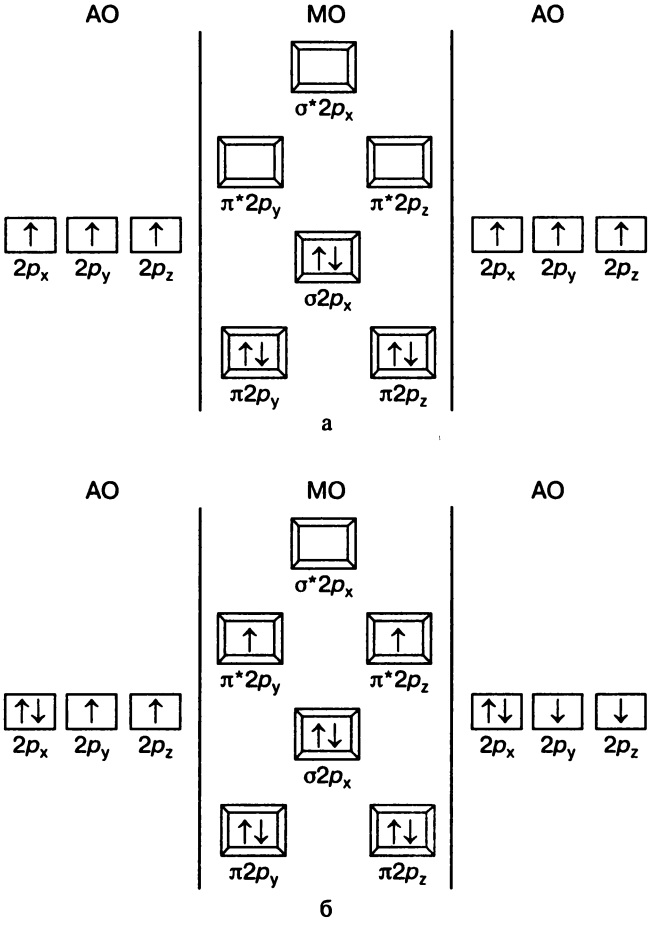



**Рис. 1.17.** Заполнение *p*-орбиталей в молекуле: а — азота; б — кислорода

лях. Для сравнения: длина связи в молекуле $O_2$ составляет 121 пм, а в ионе $O_2^+$ — 112 пм.

В процессе жизнедеятельности внутри клетки образуется супероксид-ион $O_2^-$, играющий важную роль в патологическом процессе разрушения клеточных мембран. Энергетическая диаграмма этого иона приведена на рис. 1.19.

Порядок связи в ионе $O_2^-$ (1,5) понижен по сравнению с молекулой кислорода $O_2$ (2,0), увеличивается и длина связи (126 пм в супероксид-ионе и 121 пм в молекуле).

Все рассмотренные с позиций теории молекулярных орбиталей частицы ($H_2$, $H_2^+$, $N_2$, $O_2$, $O_2^+$, $O_2^-$) имеют гомоядерную связь, т. е. связь между атомами

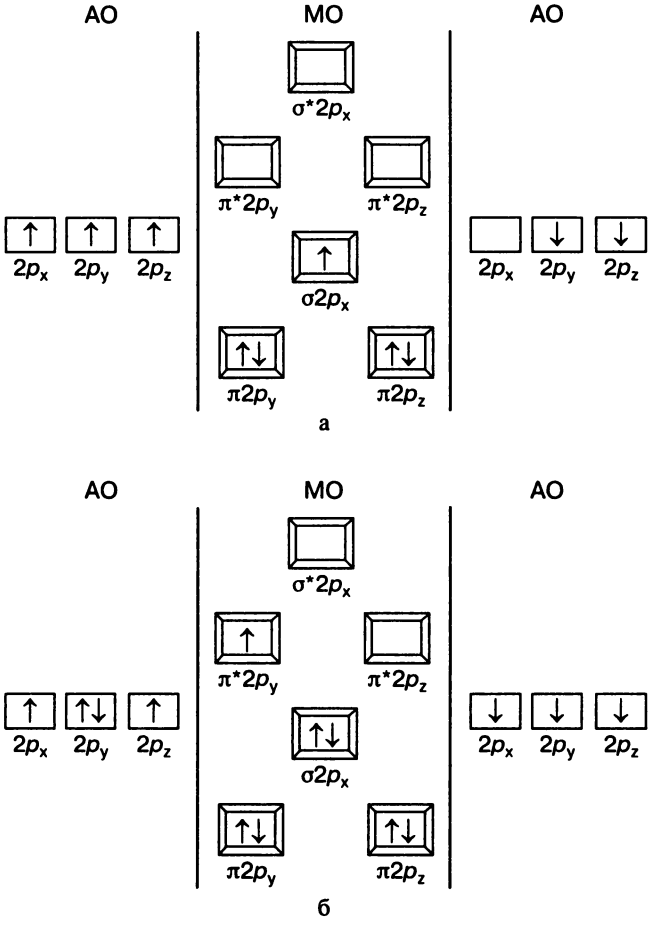



**Рис. 1.18.** Заполнение *p*-орбиталей в ионах: а — $N_2^+$; б — $O_2^+$

одного элемента. Метод молекулярных орбиталей применим, конечно, и для молекул с гетероядерной связью. При образовании молекулярных орбиталей атомная орбиталь более электроотрицательного элемента вносит больший вклад в молекулярную связывающую орбиталь, а атомная орбиталь менее электроотрицательного элемента вносит больший вклад в молекулярную разрыхляющую орбиталь. Иными словами, электрон на связывающей орбитали большую часть времени находится вблизи ядра более электроотрицательного атома, а электрон на разрыхляющей орбитали — вблизи ядра менее электроотрицательного атома.

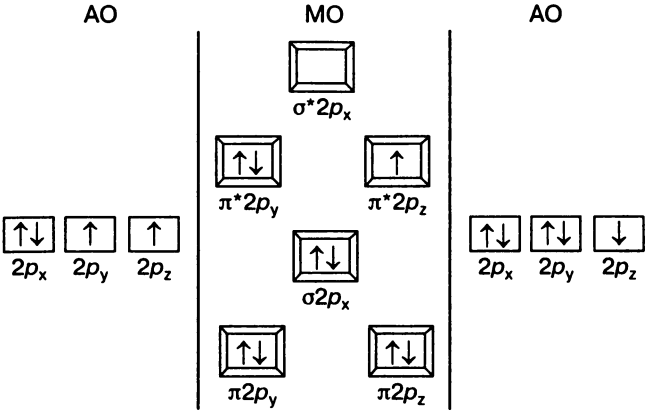



**Рис. 1.19.** Заполнение *p*-орбиталей в ионе $O_2^-$

Рассмотрим один пример — строение молекулы оксида углерода(II). Как видно из приведенной энергетической диаграммы (рис. 1.20), в этой молекуле на трех связывающих молекулярных орбиталях $\sigma 2p_x, \pi 2p_y$ и $\pi 2p_z$ находятся три пары электронов, а на разрыхляющих орбиталях $\sigma^* 2p_x, \pi^* 2p_y$ и $\pi^* 2p_z$ электронов нет.

Порядок связи в этой молекуле равен 3. Обратим также внимание на то, что при образовании связи в молекуле оксида углерода(II) принимают участие три электронные пары, следовательно, связь в молекуле — тройная. Как следствие, оба элемента в этом случае имеют валентность 3.

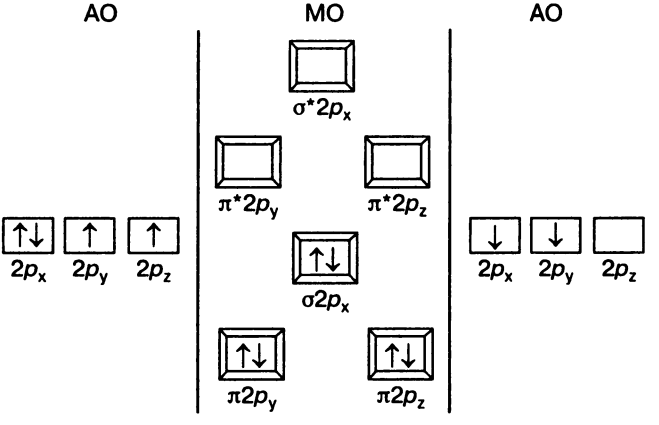



**Рис. 1.20.** Заполнение *p*-орбиталей в молекуле оксида углерода(II)

Метод молекулярных орбиталей применим и для описания многоцентровых молекул, состоящих из трех, четырех, пяти и большего числа атомов. Однако в большинстве случаев он оказывается достаточно сложным и менее наглядным по сравнению с методом валентных связей, в связи с чем эти два разных подхода к описанию феномена химической связи не исключают, а дополняют друг друга.

## 1.8. Невалентные взаимодействия

Наряду с ковалентной связью наблюдаются взаимодействия между молекулами, характеризующиеся значительно меньшими величинами энергии связи, — это так называемые невалентные взаимодействия. Выделяют три основных типа межмолекулярных взаимодействий: ориентационное, индукционное и дисперсионное.

Ориентационное взаимодействие (эффект Кеезома) возможно только между полярными молекулами, т. е. диполями. При этом диполи ориентируются таким образом, чтобы между разноименными полюсами молекул возникали силы электростатического притяжения (рис. 1.21, а).

Индукционное взаимодействие (эффект Дебая) наблюдается между полярными и легко поляризуемыми неполярными молекулами. Под действием электрического поля, возникающего при приближении диполя, неполярная молекула поляризуется и сама становится диполем (индуцированный диполь), в результате чего возникают силы электростатического притяжения между разноименными полюсами постоянного и индуцированного диполей (рис. 1.21, б). Это взаимодействие является более слабым, чем ориентационное.

Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона) возможно между неполярными молекулами, так как в них в течение короткого времени наблюдается неравномерное распределение электронной плотности, т. е. образуются мгновенные диполи (рис. 1.21, в).

Дисперсионное взаимодействие является наиболее универсальным; оно характерно вообще для всех веществ, однако является и самым слабым. Только наличием дисперсионного взаимодействия можно объяснить возможность существования неполярных веществ в твердом состоянии. Например, атомы благородных газов удерживаются друг с другом в твердом состоянии исключительно за счет дисперсионного взаимодействия. Чем больше электронов находится в частице, тем более несимметричным будет в каждое мгновение распределение зарядов, тем сильнее будет дисперсионное взаимодействие. Этим чаще

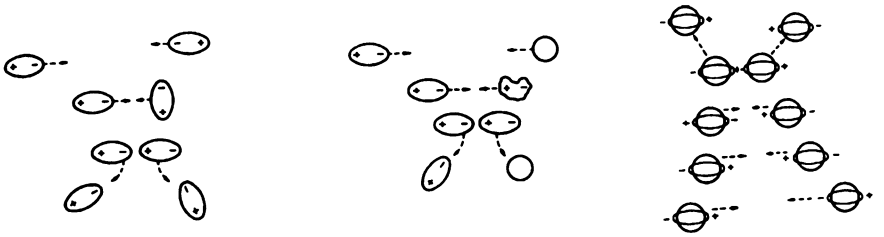



**Рис. 1.21.** К понятию ориентационного (а); индукционного (б); дисперсионного (в) взаимодействий

всего объясняется повышение температур плавления и кипения однотипных веществ. Сравните, например, температуры плавления благородных газов: He — 273,15 °C; Ne — 248,6 °C; Ar — 189,34 °C; Kr — 157,37 °C; Xe — 111,85 °C; Rn — 71,0 °C.

Рассмотренные типы взаимодействий часто объединяют под названием ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Энергия связи межмолекулярного взаимодействия на 2–3 порядка меньше (она редко превышает 4–5 кДж/моль), чем энергия ковалентной связи. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия сильнее между молекулами с длинными цепями, так как у них существует значительно больше точек для контакта. Это объясняет снижение летучести в гомологических рядах углеводородов, спиртов, кислот по мере увеличения относительной молекулярной массы. Межмолекулярные взаимодействия играют существенную роль в стабилизации биополимеров: белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот. Существенное отличие межмолекулярных взаимодействий от ковалентной связи заключается в том, что они действуют, как правило, между структурами, которые химически стабильны, и в отсутствие друг друга.

Силы межмолекулярного притяжения в определенной степени компенсируются электростатическим отталкиванием, возникающим между электронными оболочками молекул, приближающихся друг к другу достаточно близко. Электростатическое отталкивание в значительной степени обусловлено наличием несвязывающих электронов, т. е. электронов, не принимающих участия в образовании связей, в том числе внутренних.

Промежуточное положение по значению энергии связи между ковалентной связью и межмолекулярными взаимодействиями занимает водородная связь (10–40 кДж/моль). Она возникает между атомом водорода, ковалентно связанным с атомом сильно электроотрицательно-

го элемента, и другим атомом того же или другого электроотрицательного элемента:

$$\overset{\delta^+\ \delta^-}{H\text{–}X}\cdots\overset{\delta^+\ \delta^-}{H\text{–}X}\cdots\overset{\delta^+\ \delta^-}{H\text{–}X} \text{ или } \overset{\delta^+\ \delta^-}{H\text{–}X}\cdots\overset{\delta^+\ \delta^-}{H\text{–}Y}\cdots\overset{\delta^+\ \delta^-}{H\text{–}X}$$

где X, Y — атомы электроотрицательных элементов: фтора, кислорода, азота.

Относительная прочность водородной связи объясняется отсутствием у атома водорода несвязывающих электронов и, следовательно, отсутствием электростатического отталкивания между электронными оболочками атомов. Величина энергии водородной связи зависит от ее ориентации относительно ковалентных связей, образованных в одном диполе атомом водорода, а в другом — атомом электроотрицательного элемента. При коаксиальной ориентации (т. е. по одной оси; рис. 1.22, а) величина энергии водородной связи будет больше, чем при копланарной, но некоаксиальной (в одной плоскости, но не вдоль одной оси; рис. 1.22, б). Минимальное значение энергии соответствует некоаксиальной и некопланарной ориентации (рис. 1.22, в).

Водородная связь влияет на химические и физические свойства соединений. Известно, что одноосновные кислоты образуют только средние соли, однако одноосновная фтороводородная кислота образует и кислую соль $KHF_2$ за счет сильной водородной связи между фтороводородом и фторид-ионом:

$$F\text{–}H\cdots F^- \rightarrow [F\cdots H\cdots F]^-$$

Феноменом водородной связи объясняют аномально высокую температуру кипения (и плавления) водородсодержащих соединений фтора, кислорода и азота по сравнению с другими аналогичными соединениями (табл. 1.13).

Такая же закономерность наблюдается и при сравнении температур плавления этих соединений.

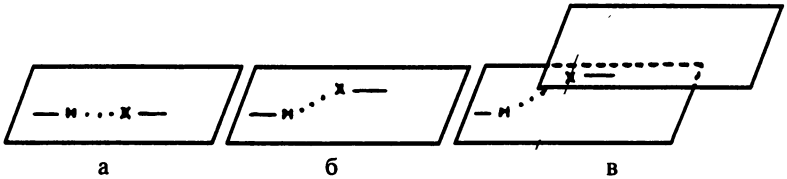


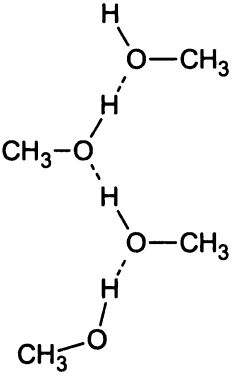

**Рис. 1.22.** Различные типы ориентации водородной связи: а — коаксиальная; б — копланарная некоаксиальная; в — некопланарная некоаксиальная

**Таблица 1.13.** Температуры кипения водородсодержащих соединений элементов IV—VII групп

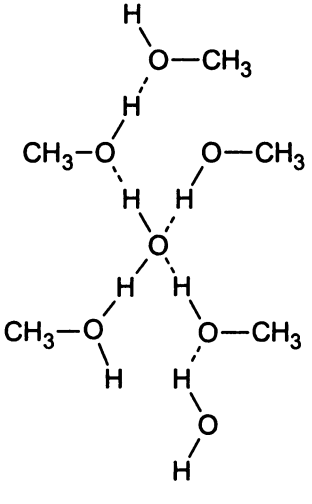
| Период | IV группа | $t_{кип}$ °C | V группа | $t_{кип}$ °C | VI группа | $t_{кип}$ °C | VII группа | $t_{кип}$ °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-й | $CH_4$ | –161 | $NH_3$ | –33 | $H_2O$ | +100 | HF | +20 |
| 3-й | $SiH_4$ | –112 | $PH_3$ | –87 | $H_2S$ | –60 | HCl | –85 |
| 4-й | $GeH_4$ | –88 | $AsH_3$ | –59 | $H_2Se$ | –42 | HBr | –67 |
| 5-й | $SnH_4$ | –52 | $SbH_3$ | –17 | $H_2Te$ | –2 | HI | –35 |

За счет водородных связей понижается летучесть спиртов по сравнению с углеводородами, имеющими близкие относительные молекулярные массы:

$M_r(CH_3OH) = 32$; $t_{кип} = +64{,}5$ °C
$M_r(C_2H_6) = 30$; $t_{кип} = -88{,}6$ °C.



Возникновением водородных связей во многих случаях объясняется растворимость в воде полярных веществ:



Растворение веществ в воде практически всегда связано с нарушением существующих водородных связей, поэтому обычно хорошо растворяются в воде те вещества, которые способны сами образовывать водородные связи с молекулами воды. Функциональные группы, способные к такому взаимодействию, называются гидрофильными (–OH, $-NH_2$, амидная группа, карбонильная группа и др.). Фрагменты молекул, не участвующие в образовании водородных связей (углеводородные радикалы), называются гидрофобными группами.

Приведенные выше примеры иллюстрировали влияние межмолекулярной водородной связи на свойства соединений, однако в ряде случаев возможно образование внутримолекулярной водородной связи. Несколько водородных связей, действующих кооперативно, создают значительный стабилизирующий эффект. Такое явление наблюдается в белках и полинуклеотидах.

## *Вопросы и упражнения*

1.1. Изотоп какого элемента имеет массовое число 34 и 18 нейтронов в ядре? Напишите электронную конфигурацию отрицательно заряженного иона этого элемента.

1.2. Сколько всего электронов имеет атом фосфора? Сколько электронов находится на внутренних уровнях (не участвующих в образовании химических связей)? Есть ли у этого атома в основном состоянии на внешнем уровне спаренные электроны (если есть, то сколько пар)? Сколько у атома фосфора в основном состоянии неспаренных электронов?

1.3. Какие элементы имеют электронные конфигурации:
а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$;
г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; е) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$?

1.4. Напишите электронные конфигурации двух разных атомов в основном состоянии, у которых имеются 18 внутренних электронов, а на внешнем уровне находится только один неспаренный электрон.

1.5. Сколько электронов и протонов содержат следующие частицы:
а) молекула хлора; б) атом аргона; в) ион гидроксония $H_3O^+$; г) молекула аммиака $NH_3$; д) нитрит-ион $NO_2^-$; е) ион $NH_4^+$?

1.6. Укажите характер связей между всеми атомами в следующих веществах: оксид азота(II), сульфат натрия, водород, фосфат натрия, хлорид натрия, фторид кислорода, аммиак, карбонат бария, фтор.

1.7. Приведите примеры соединений, в состав которых входят:
а) анион с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ и катион с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6$;
б) катион с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ и анион с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6$.

1.8. В одном периоде находятся:
1) натрий и калий; 2)натрий и кальций; 3) кальций и скандий; 4) аргон и калий; 5) церий и торий.

1.9. В одном периоде находятся:
1) медь и серебро; 2) медь и калий; 3) криптон и рубидий; 4) стронций и барий; 5) ниобий и тантал.

1.10. В одной группе находятся:
1) калий и кальций; 2) калий и скандий; 3) железо и марганец; 4) водород и гелий; 5) калий и литий.

1.11. В одной группе находятся:
1) натрий и магний; 2) натрий и алюминий; 3) натрий и цезий; 4) никель и хром; 5) ртуть и уран.

1.12. Изотоп, в котором число нейтронов равно числу протонов, это:
1) $^{22}$Ne; 2) $^{7}$Li; 3) $^{26}$Al; 4) $^{10}$Be; 5) $^{40}$Ar.

1.13. Изотоп, в котором число нейтронов больше числа протонов, это:
1) $^{3}$He; 2) $^{2}$H; 3) $^{17}$O; 4) $^{28}$Si; 5) $^{11}$C.

1.14. Изотоп, в котором содержится 42 нейтрона, — это:
1) $^{42}$K; 2) $^{21}$Ne; 3) $^{77}$Br; 4) $^{92}$Mo; 5) $^{42}$Ca.

1.15. Изотоп, в котором содержится 78 нейтронов, — это:
1) $^{130}$Te; 2) $^{198}$Pt; 3) $^{78}$Se; 4) $^{78}$Kr; 5) $^{190}$Pt.

1.16. Пара, в которой атомы содержат только четное число нейтронов:
1) бром-82, криптон-82; 2) бром-81, криптон-84; 3) криптон-83, криптон-84; 4) иридий-192, криптон-82; 5) иридий-192, криптон-83.

1.17. Пара, в которой атомы содержат только четное число нейтронов:
1) хром-50, сурьма-122; 2) иттрий-88, сурьма-122; 3) хром-52, сурьма-123; 4) иттрий-88, сурьма-123; 5) хром-52, хром-53.

1.18. Относительная атомная масса изотопа, содержащего на третьем энергетическом уровне 9 электронов, на четвертом — 2 электрона, а в ядре — 26 нейтронов, равна:
1) 11; 2) 55; 3) 47; 4) 37; 5) 28.

1.19. Относительная атомная масса изотопа, содержащего на третьем энергетическом уровне 13 электронов, на четвертом — 1 электрон, а в ядре — 30 нейтронов, равна:
1) 54; 2) 14; 3) 31; 4) 44; 5) 62.

1.20. Изотоп с относительной атомной массой 50 содержит на третьем энергетическом уровне 13 электронов, на четвертом — 1 электрон.
Число нейтронов в ядре этого изотопа равно:
1) 50; 2) 26; 3) 37; 4) 36; 5) 18.

1.21. Изотоп с относительной атомной массой 48 содержит на третьем энергетическом уровне 11 электронов, на четвертом — 2 электрона.
Число нейтронов в ядре этого изотопа равно:
1) 17; 2) 35; 3) 25; 4) 37; 5) 48.

1.22. Набор, в котором перечислены только те элементы, атомы которых содержат четное число электронов, — это:
1) гафний, тантал, вольфрам; 2) иод, ксенон, цезий; 3) самарий, европий, гадолиний; 4) сера, цирконий, олово; 5) кислород, фтор, неон.

1.23. Набор, в котором перечислены только те элементы, атомы которых содержат четное число электронов, — это:
1) франций, цезий, рубидий; 2) радий, барий, стронций; 3) ванадий, хром, марганец; 4) никель, родий, осмий; 5) водород, натрий, магний.

1.24. Набор, в котором перечислены только те элементы, атомы которых содержат нечетное число электронов, — это:
1) алюминий, мышьяк, золото; 2) натрий, магний, алюминий; 3) углерод, германий, свинец; 4) криптон, калий, водород; 5) сурьма, самарий, скандий.

1.25. Набор, в котором перечислены только те элементы, атомы которых содержат нечетное число электронов, — это:
1) диспрозий, европий, фтор; 2) галлий, гольмий, молибден; 3) сурьма, ниобий, свинец; 4) серебро, висмут, цезий; 5) тантал, натрий, радий.

1.26. Набор, в котором атомы всех элементов имеют в основном состоянии два электрона на 3*p*-подуровне, это:
1) алюминий, бор, кремний; 2) магний, фосфор, мышьяк; 3) магний, алюминий, кремний; 4) алюминий, галлий, фосфор; 5) кремний, фосфор, мышьяк.

1.27. Набор, в котором атомы всех элементов имеют в основном состоянии два электрона на 4*p*-подуровне, — это:
1) мышьяк, селен и рубидий; 2) галлий, германий, мышьяк; 3) цинк, галлий, германий; 4) аргон, криптон, мышьяк; 5) ванадий, мышьяк, селен.

1.28. Электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ имеет:
1) атом калия; 2) атом криптона; 3) катион цинка(II); 4) катион меди(II); 5) анион селена(–2).

1.29. Электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$ имеет:
1) катион кобальта(III); 2) анион селена(–2); 3) атом марганца; 4) катион кобальта(II); 5) атом аргона.

1.30. Электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ имеет:
1) атом железа; 2) катион железа(III); 3) атом хрома; 4) катион железа(II); 5) анион брома(–1).

1.31. Электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$ имеет:
1) катион ванадия(II); 2) атом титана; 3) анион серы(–2); 4) атом кальция; 5) катион ванадия(III).

1.32. Набор, в котором перечислены только *p*-элементы:
1) скандий, титан, молибден, родий; 2) церий, рубидий, цезий, калий; 3)калий, кальций, скандий, титан; 4) цинк, стронций, кадмий, барий; 5) сурьма, германий, сера, полоний.

1.33. Набор, в котором перечислены только *d*-элементы:
1) медь, цинк, галлий, германий; 2) скандий, галлий, иод, индий; 3) стронций, иттрий, цирконий, ниобий; 4) палладий, серебро, кадмий, золото; 5) углерод, азот, кислород, фтор.

1.34. Набор, в котором перечислены только *s*, *p*, *d*-элементы:
1) кальций, цинк, иттрий, гафний; 2) рубидий, цирконий, олово, ксенон; 3) фтор, неон, натрий, магний; 4)алюминий, кремний, скандий, титан; 5)цезий, гафний, висмут, тербий.

1.35. Набор, в котором нет *p*-элементов:
1) рубидий, цирконий, олово, ксенон; 2) фтор, неон, натрий, магний; 3) алюминий, кремний, скандий, титан; 4) цезий, гафний, висмут, тербий; 5) кальций, цинк, иттрий, гафний.

1.36. Набор, в котором нет *d*-элементов:
1) хлор, аргон, калий, кальций; 2) олово, ванадий, рений, фосфор; 3) стронций, кадмий, индий, иод; 4) родий, радон, радий, плутоний; 5) медь, рубидий, серебро, кадмий.

1.37. Среди перечисленных элементов наибольший атомный радиус имеет:
1) бериллий; 2) магний; 3) кальций; 4) алюминий; 5) кремний.

1.38. Среди перечисленных элементов наименьший атомный радиус имеет:
1) бор; 2) кремний; 3) мышьяк; 4) азот; 5) сера.

1.39. Наименьшая электроотрицательность будет у:
1) кремния; 2) фосфора; 3) азота; 4) серы; 5) кислорода.

1.40. Наименьшая электроотрицательность будет у:
1) мышьяка; 2) селена; 3) брома; 4) хлора; 5) серы.

1.41. Наибольшая электроотрицательность будет у:
1) кремния; 2) фосфора; 3) алюминия; 4) магния; 5) натрия.

1.42. Электроотрицательность фосфора:
1) наименьшая среди всех неметаллов; 2) больше, чем у серы и хлора; 3) меньше, чем у мышьяка и сурьмы; 4) больше, чем у кремния, но меньше, чем у азота; 5) больше, чем у алюминия, но меньше, чем у висмута.

1.43. Электроотрицательность алюминия:
1) больше, чем у кремния, но меньше, чем у олова; 2) меньше любого элемента 2-го периода; 3) меньше, чем у магния и бора; 4) больше, чем у галлия, но меньше, чем у кремния; 5) больше, чем у натрия, но меньше, чем у галлия.

1.44. Электроотрицательность иода:
1) больше, чем у брома, но меньше, чем у теллура; 2) больше, чем у сурьмы и хлора; 3) наименьшая среди всех элементов 5-го периода, за исключением ксенона; 4) меньше, чем у олова, но больше, чем у брома; 5) меньше, чем у фтора и хлора.

1.45. Вещество, в котором атомы соединены ионной связью, — это:
1) графит; 2) алюминий; 3) полиэтилен; 4) фторид натрия; 5) оксид углерода(IV).

1.46. Вещество, в котором атомы соединены ионной связью, это:
1) алмаз; 2) серебро; 3) капрон; 4) фторид калия; 5) оксид углерода(II).

1.47. Вещество, в котором атомы соединены ковалентной полярной связью, — это:
1) оксид кремния; 2) железо; 3) фторид натрия; 4) хлорид калия; 5) графит.

1.48. Вещество, в котором атомы соединены ковалентной полярной связью, — это:
1) оксид фосфора(V); 2) медь; 3) кислород; 4) хлорид натрия; 5) фторид калия.

1.49. Атомы соединены только ковалентной полярной связью в:
1) бензоате натрия; 2) оксиде хлора(IV); 3) броме; 4) вольфраме; 5)иодиде рубидия.

1.50. Атомы соединены только ковалентной полярной связью в:
1) оксиде сурьмы(V); 2) иоде; 3) феноляте натрия; 4) марганце; 5) бромиде рубидия.

1.51. Вещество, в котором имеется одновременно ионная и ковалентная связь, — это:
1) хлорид калия; 2) метан; 3) нитрид алюминия; 4) нитрат аммония; 5) сероводород.

1.52. Вещество, в котором имеется одновременно ионная и ковалентная связь, — это:
1) хлорид бора; 2) фторид калия; 3) бром; 4) нитрид кальция; 5)нитрат калия.

1.53. Набор, в котором перечислены вещества только с ковалентной связью:
1) CO, $CO_2$, $H_2O$, NaCl, $Cl_2$; 2) Co, $CO_2$, HCl, HBr, $I_2$; 3) NO, $NO_2$, $N_2O_4$, $N_2$, $NH_3$; 4) Ni, NaCl, KF, $H_2S$, $SiO_2$; 5) $Na_2O$, $N_2O$, $H_2O$, $SO_2$, $SO_3$.

1.54. Набор, в котором перечислены вещества только с ковалентной связью:
1) HCl, HBr, HI, NaCl, NaBr; 2) $SO_2$, $CO_2$, $NO_2$, $H_2$, $I_2$; 3) $NH_3$, $NH_4Cl$, $PH_3$, $P_2O_5$, $H_3PO_4$; 4) NaOH, $C_2H_4$, $BeF_2$, KF, $H_2S$; 5) $Cl_2O$, $Cl_2$, K, $K_2O$, KCl.

# Глава 2

# РАСТВОРЫ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

## 2.1. Гомогенные и гетерогенные системы

Любое индивидуальное вещество при определенных условиях может образовать гомогенную (однородную) систему. Например, вода с плавающими кусочками льда может либо замерзнуть, полностью превратившись в лед, или же, наоборот, кусочки льда растают, в результате чего останется только жидкая вода. Наконец, вода может перейти в газообразное состояние и образовать пар. В любом из этих случаев — только лед, только жидкость, только газ — химическое вещество вода образует гомогенную систему.

Два разных вещества в зависимости от их природы и количественных соотношений могут образовать либо гомогенную, либо гетерогенную (неоднородную) системы. Например, если к 1 г сульфата кальция добавить 100 г воды, то спустя некоторое время самопроизвольно, без всякого перемешивания, образуется раствор сульфата кальция — гомогенная система. Если же 100 г воды добавить к 10 г сульфата кальция, то даже после интенсивного перемешивания образуется гетерогенная система, состоящая из водного раствора сульфата кальция и не растворившегося твердого сульфата кальция. Тип образовавшейся системы в этом случае можно легко определить по внешним признакам: гомогенная система — прозрачная, гетерогенная смесь — непрозрачная. Кроме того, образовавшийся раствор сульфата кальция будет оставаться сколь угодно долго прозрачным, в то время как в гетерогенной системе быстро произойдет расслоение, и не растворившийся сульфат кальция осядет на дно сосуда.

И в гомогенной, и в гетерогенной системе одно вещество оказывается в раздробленном (диспергированном) состоянии. Тип образующейся системы зависит от степени раздробленности. Если вещество диспергируется до молекулярного или ионного уровня, то образуется истинный раствор. (Истинные растворы в некоторых литературных источниках называют молекулярными или ионными дисперсиями; мы этот термин в дальнейшем использовать не будем.) Размер частиц

(ионов, молекул) в истинных растворах низкомолекулярных веществ не превышает $10^{-9}$ м. В гетерогенных дисперсных системах молекулы или ионы образуют крупные агрегаты, размеры которых находятся в диапазоне от $10^{-9}$ до $10^{-5}$ м. Любые частицы крупнее $10^{-5}$ м обычно рассматриваются как отдельные физические тела, так как совокупность таких крупных частиц в объеме какого-либо другого вещества не приводит, как правило, к появлению новых свойств, отличных от свойств исходных смешиваемых веществ.

## 2.2. Растворы

Растворами называют гомогенные системы переменного состава. В общем случае растворы могут быть газообразными (различные смеси газов, в том числе воздух), твердыми (различные сплавы) или жидкими. Последние чаще всего и называют просто растворами. В жидких растворах традиционно выделяют растворитель и растворенное вещество, причем растворенных веществ может быть несколько. Для любых жидких растворов твердых и газообразных веществ растворителем считается вещество, находящееся в жидком агрегатном состоянии. В растворах, образованных только жидкостями, выделение в качестве растворителя какой-либо одной жидкости является всегда условным. Тем не менее, если одной из жидкостей является вода, то ее считают растворителем.

Образование растворов является физико-химическим процессом, в котором можно выделить отдельные стадии: разрушение структуры исходного вещества, сольватацию и диффузию. Рассмотрим эти стадии более подробно.

1. ***Разрушение структуры исходного вещества.*** В твердых веществах контакт с подходящим растворителем вызывает разрушение кристаллической решетки, связанное с ослаблением электростатического взаимодействия (у веществ ионного строения) или межмолекулярных взаимодействий (у веществ молекулярного строения). При растворении какой-либо соли, например NaCl, постепенный отрыв ионов $Na^+$ и $Cl^-$ с поверхности кристалла осуществляется за счет ион-дипольных взаимодействий (рис. 2.1).

При растворении полярных молекулярных веществ атом $H^{\delta+}$ молекулы воды притягивает отрицательно заряженный конец диполя молекулы растворяемого вещества, а атом $O^{\delta-}$ молекулы воды притягивает положительно заряженный конец диполя молекулы растворяемого вещества (диполь-дипольное взаимодействие).

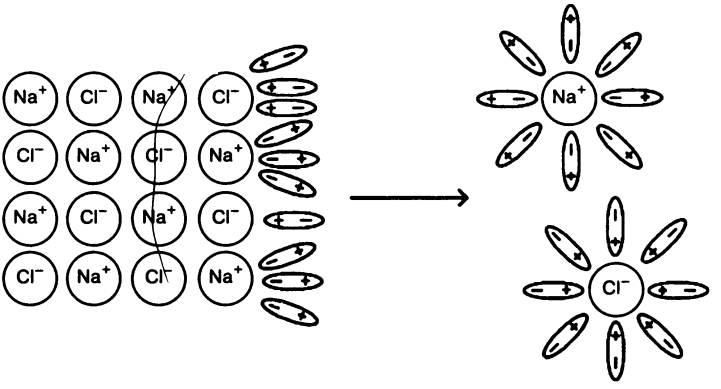



**Рис. 2.1.** Схема растворения вещества с ионной связью на примере хлорида натрия

При растворении некоторых газов может разрушаться ковалентная связь. Так, например, при растворении хлороводорода в воде связь H—Cl разрывается за счет образования более прочной ковалентной связи между атомом кислорода $H_2O$ воды и атомом водорода HCl (по донорно-акцепторному механизму). Таким образом, диполи воды «растаскивают» молекулу хлороводорода на ионы (рис. 2.2). Как было показано в предыдущей главе, образование водородной связи играет важную роль в образовании некоторых растворов.

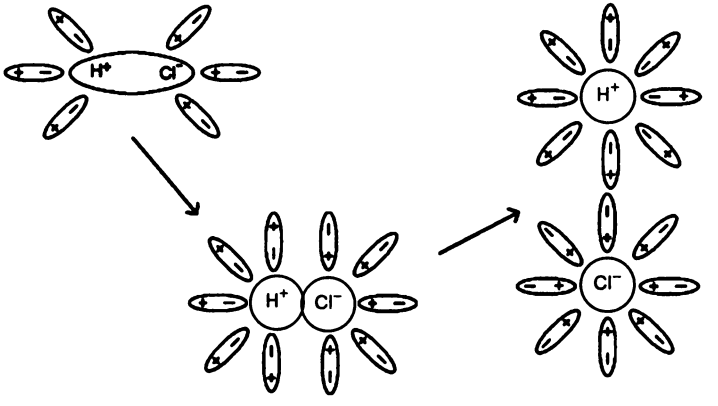



**Рис. 2.2.** Схема растворения вещества с полярной ковалентной связью на примере хлороводорода

2. ***Сольватация.*** Частицы растворенного вещества взаимодействуют с молекулами растворителя, образуя разной степени прочности продукты переменного состава — сольваты. Сольваты, образованные водой, называются *гидратами*. Д. И. Менделеевым было установлено, что в водном растворе этилового спирта присутствуют сольваты состава $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$. Образованием гидратов объясняется наблюдаемая для водно-спиртовых смесей контракция — уменьшение суммарного объема водно-спиртового раствора (примерно на 3,5%) по сравнению с суммарным объемом взятых для приготовления воды и спирта. Образование некоторых гидратов сопровождается изменением окраски. Например, при растворении белого безводного сульфата меди в воде появляется голубая окраска, характерная для гидратированных ионов меди. Гидраты катионов являются комплексными катионами — аквакомплексами, в которых роль акцептора электронных пар выполняет ион металла, а роль донора электронной пары — молекулы воды, лиганд. Аквакомплексы различаются координационными числами. Например, в аквакомплексе бериллия $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ координационное число бериллия равно 4, а в аквакомплексе хрома(III) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ координационное число хрома равно 6. Многие гидраты ионов настолько прочны, что могут быть выделены из раствора в кристаллическом состоянии, например $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $CrBr_3 \cdot 6H_2O$; $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Экспериментально установлено, что образование сольватов сопровождается выделением теплоты.

3. ***Диффузия.*** Этот процесс приводит в конечном счете к равномерному распределению сольватов в объеме растворителя.

Растворимость веществ зависит в первую очередь от природы веществ. Еще со времен алхимии используется формула «подобное растворяется в подобном». Ее можно трактовать следующим образом: полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные вещества — в неполярных растворителях. Возьмем для примера два растворителя: воду (полярный растворитель) и хлороформ (неполярный растворитель) и два вещества: иодид натрия (как любое вещество ионного строения — полярное) и иод (молекула с неполярной ковалентной связью). Иодид натрия хорошо растворяется в воде и практически не растворяется в хлороформе, в то время как иод очень плохо растворяется в воде и хорошо — в хлороформе.

## 2.3. Способы количественного выражения состава раствора

Количественный состав растворов выражают чаще всего с помощью молярной концентрации растворенного вещества. Молярная концентрация ($c$) — отношение количества вещества формульных единиц растворенного вещества ($n$) к объему раствора ($V$):

$$c(\mathrm{X}) = \frac{n(\mathrm{X})}{V_{\text{раствора}}}. \qquad (2.1)$$

Наиболее часто используемая единица измерения молярной концентрации — моль/л; для достаточно разбавленных растворов используют единицу измерения ммоль/л.

Количество вещества формульных единиц $n(\mathrm{X})$ рассчитывается по формуле:

$$n(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X})}{M(\mathrm{X})}, \qquad (2.2)$$

где $m(\mathrm{X})$ — масса растворенного вещества, $M(\mathrm{X})$ — молярная масса формульной единицы вещества.

**Пример 2.1.** В 150 мл раствора находится 150 мг гидроксида кальция. Вычислите молярную концентрацию щелочи в растворе.

*Решение.* Формульной единицей гидроксида кальция является $Ca(OH)_2$. Переведем массу растворенного вещества в граммы: $m(Ca(OH)_2) = 0{,}15$ г, а объем раствора — в литры: $V_{\text{раствора}} = 0{,}15$ л.
Рассчитаем количество вещества гидроксида кальция по формуле (2.2):

$$n(Ca(OH)_2) = m(Ca(OH)_2) : M(Ca(OH)_2) = 0{,}15 \text{ г} : 74 \text{ г/моль} = 0{,}002027 \text{ моль}.$$

Молярную концентрацию вычислим по формуле (2.1):

$$c(Ca(OH)_2) = n(Ca(OH)_2) : V_{\text{раствора}} = 0{,}002027 \text{ моль} : 0{,}15 \text{ л} = 0{,}0135 \text{ моль/л}.$$

Эту же величину можно представить, используя более мелкую единицу измерения: $c(Ca(OH)_2) = 13{,}5$ ммоль/л.

**Пример 2.2.** Какая масса нитрата серебра(I) требуется для приготовления раствора объемом 1,5 л с молярной концентрацией 0,05 моль/л?

*Решение.* Формульной единицей нитрата серебра является $AgNO_3$. Требуемое количество вещества нитрата серебра для приготовления раствора заданного объема и заданной концентрации рассчитаем, используя формулу (2.1), преобразовав ее относительно $n(\mathrm{X})$:

$$n(AgNO_3) = c(AgNO_3)V_{\text{раствора}} = 0{,}05 \text{ моль/л} \cdot 1{,}5 \text{ л} = 0{,}075 \text{ моль}.$$

Для расчета искомой массы преобразуем формулу (2.2) относительно $m(X)$:

$$m(AgNO_3) = n(AgNO_3)\, M(AgNO_3) = 0{,}075 \text{ моль} \cdot 170 \text{ г/моль} = 12{,}75 \text{ г}.$$

В некоторых случаях в лабораторной практике и очень широко в быту применяют массовую концентрацию ($\gamma$), которая показывает массу растворенного вещества ($m$) в единице объема раствора ($V$):

$$\gamma(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{раствора}}}. \qquad (2.3)$$

**Пример 2.3.** Гидроксид калия массой 25 г смешали со 100 г воды, в результате получился раствор с плотностью 1,186 г/мл. Вычислите массовую концентрацию (в граммах на литр) щелочи в растворе.

*Решение.* Рассчитаем массу полученного раствора:

$$m_{\text{раствора}} = m(KOH) + m(H_2O) = 25 \text{ г} + 100 \text{ г} = 125 \text{ г}.$$

Объем этого раствора вычислим по формуле:

$$V_{\text{раствора}} = m_{\text{раствора}} : \rho_{\text{раствора}},$$

где $\rho_{\text{раствора}}$ — плотность раствора.

Подставим в эту формулу рассчитанное значение массы раствора и плотность раствора, указанную в задаче:

$$V_{\text{раствора}} = 125 \text{ г} : 1{,}186 \text{ г/мл} = 105{,}4 \text{ мл}.$$

Переведем рассчитанный объем раствора из миллилитров в литры:

$$V_{\text{раствора}} = 0{,}1054 \text{ л}.$$

Теперь можем рассчитать массовую концентрацию по формуле:

$$\gamma(KOH) = \frac{m(KOH)}{V_{\text{раствора}}} = \frac{25 \text{ г}}{0{,}1054 \text{ л}} = 237 \text{ г/л}.$$

Для количественной характеристики растворов используют не только концентрацию, но и дольные способы: массовую долю (преимущественно для жидких растворов) и объемную долю (преимущественно для газовых растворов, а также для водно-спиртовых смесей).

Массовая доля ($\omega$) показывает отношение массы растворенного вещества к массе раствора, а объемная доля ($\varphi$) — отношение объема, приходящегося на данное вещество, к общему объему раствора:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{раствора}}}. \qquad (2.4)$$

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V_{\text{раствора}}}. \qquad (2.5)$$

Массовая доля и объемная доля — безразмерные величины, их можно представить либо в долях единицы, в этом случае их значения находятся в диапазоне от 0 до 1, либо в процентах, тогда их значения находятся в диапазоне от 0 до 100 %:

$$\omega(X)_{\%} = \omega(X) \cdot 100\ \% \text{ и } \varphi(X)_{\%} = \varphi(X) \cdot 100\ \%.$$

Сумма массовых долей всех компонентов в растворе равна 1 (или 100 %). То же можно сказать и об объемной доле. Следует иметь в виду, что процент не является единицей измерения. Кроме того, использование словосочетания «процентная концентрация» вместо терминов «массовая доля» и «объемная доля» недопустимо. Концентрация в любом случае имеет единицы измерения; дольные способы выражения состава раствора называть концентрацией нельзя.

**Пример 2.4.** Гептагидрат сульфита натрия массой 2,52 г растворили в 50,0 г воды. Вычислите массовую долю сульфита натрия в растворе.

*Решение.* Формульная единица гептагидрата сульфита натрия $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$.

Предварительно рассчитаем количество вещества кристаллогидрата по формуле (2.2):

$$n(Na_2SO_3 \cdot 7H_2O) = m(Na_2SO_3 \cdot 7H_2O) : M(Na_2SO_3 \cdot 7H_2O) = \\ = 2{,}52\ \text{г} : 252\ \text{г/моль} = 0{,}01\ \text{моль}.$$

Растворенным веществом является сульфит натрия; его количество вещества численно равно количеству вещества гептагидрата сульфита натрия:

$$n(Na_2SO_3) = n(Na_2SO_3 \cdot 7H_2O) = 0{,}01\ \text{моль}.$$

Масса растворенного вещества в соответствии с формулой (2.2), преобразованной относительно $m(X)$:

$$m(Na_2SO_3) = n(Na_2SO_3)M(Na_2SO_3) = 0{,}01\ \text{моль} \cdot 126\ \text{г/моль} = 1{,}26\ \text{г}.$$

Масса раствора складывается из массы кристаллогидрата и воды:

$$m_{\text{раствора}} = m(Na_2SO_3 \cdot 7H_2O) + m(H_2O) = 2{,}52\ \text{г} + 50{,}0\ \text{г} = 52{,}52\ \text{г}.$$

В соответствии с формулой (2.4) массовая доля сульфита натрия в растворе равна:

$$\omega(Na_2SO_3) = \frac{m(Na_2SO_3)}{m_{\text{раствора}}} = \frac{1{,}26\ \text{г}}{52{,}52\ \text{г}} = 0{,}0240 \text{ или } 2{,}40\ \%.$$

**Пример 2.5.** Смешали 300 г раствора азотной кислоты с массовой долей кислоты 40 % и 700 г раствора азотной кислоты с массовой долей 10 %. Вычислите массовую долю кислоты в образовавшемся растворе.

*Решение.* Для расчета массы азотной кислоты в каждом из исходных растворов выразим массовую долю в долях единицы и воспользуемся формулой (2.4), преобразованной относительно $m(X)$:

$$m_1(HNO_3) = \omega_1(HNO_3)m_{\text{раствора 1}} = 0{,}4 \cdot 300 \text{ г} = 120 \text{ г};$$

$$m_2(HNO_3) = \omega_2(HNO_3)m_{\text{раствора 2}} = 0{,}1 \cdot 700 \text{ г} = 70 \text{ г}.$$

Суммарная масса азотной кислоты равна сумме масс азотной кислоты, содержавшейся в каждом из исходных растворов:

$$m(HNO_3)_{\text{сумм}} = m_1(HNO_3) + m_2(HNO_3) = 120 \text{ г} + 70 \text{ г} = 190 \text{ г}.$$

Масса полученного раствора азотной кислоты равна сумме масс обоих исходных растворов:

$$m_{\text{раствора, сумм}} = m_{\text{раствора 1}} + m_{\text{раствора 2}} = 300 \text{ г} + 700 \text{ г} = 1000 \text{ г}.$$

В соответствии с формулой (2.4) массовая доля азотной кислоты в полученном растворе ($\omega'$) равна:

$$\omega' = \frac{m(HNO_3)_{\text{сумм}}}{m_{\text{раствора, сумм}}} = \frac{190 \text{ г}}{1000 \text{ г}} = 0{,}19 \text{ или } 19 \text{ \%}.$$

**Пример 2.6.** Какую массу воды следует добавить к 250 г раствора хлорида натрия с массовой долей 12 %, чтобы получить раствор с массовой долей 5 %?

*Решение.* Для расчета массы хлорида натрия в исходном растворе воспользуемся формулой (2.4), преобразованной относительно $m(X)$:

$$m_{\text{исх}}(NaCl) = \omega_{\text{исх}}(NaCl) \cdot m_{\text{раствора, исх}} = 0{,}12 \cdot 250 \text{ г} = 30 \text{ г}.$$

Теперь найдем массу раствора, которую нужно получить. При добавлении воды масса растворенного вещества не изменится, следовательно масса нового раствора в соответствии с формулой (2.4), преобразованной относительно $m_{\text{раствора}}$, равна:

$$m_{\text{раствора, итог}} = \frac{m(NaCl)}{\omega(NaCl)_{\text{итог}}} = \frac{30 \text{ г}}{0{,}05 \text{ г}} = 600 \text{ г}.$$

Масса воды, которую следует добавить, равна разности между массой приготовленного раствора и массой исходного раствора:

$$m(H_2O) = m_{\text{раствора, итог}} - m_{\text{раствора, исх}} = 600 \text{ г} - 250 \text{ г} = 350 \text{ г}.$$

**Пример 2.7.** Какой объем раствора хлороводорода с массовой долей 36 % и плотностью 1,179 г/мл требуется для получения 250 мл раствора хлороводорода с молярной концентрацией 0,1 моль/л?

*Решение.* По формуле (2.1), преобразованной относительно $n(X)$, найдем количество вещества хлороводорода, необходимого для приготовления требуемого раствора:

$$n(HCl) = c(HCl)V_{раствора} = 0{,}1 \text{ моль/л} \cdot 0{,}25 \text{ л} = 0{,}025 \text{ моль}.$$

Массу, которая соответствует этому количеству вещества, вычислим по формуле (2.2), преобразованной относительно $m(X)$:

$$m(HCl) = n(HCl)M(HCl) = 0{,}025 \text{ моль} \cdot 36{,}5 \text{ г/моль} = 0{,}9125 \text{ г}.$$

Такая же масса хлороводорода должна содержаться и в исходном растворе. Массу этого раствора найдем по формуле (2.4), преобразованной относительно $m_{раствора}$:

$$m_{раствора,\ итог} = \frac{m(HCl)}{\omega(HCl)} = \frac{0{,}9125 \text{ г}}{0{,}36 \text{ г}} = 2{,}534 \text{ г}.$$

Искомый объем раствора вычислим по формуле:

$$V_{раствора} = m_{раствора} : \rho_{раствора},$$

где $\rho_{раствора}$ — плотность раствора.

Подставим в эту формулу рассчитанное значение массы раствора и плотность раствора, указанную в задаче:

$$V_{раствора} = 2{,}535 \text{ г} : 1{,}179 \text{ г/мл} = 2{,}15 \text{ мл}.$$

Растворимость твердых веществ и жидкостей характеризуется с помощью коэффициента растворимости, который показывает, какая масса вещества может максимально раствориться в 100 г растворителя. Коэффициент растворимости часто называют просто растворимостью. Раствор, в котором при данной температуре вещество больше не может растворяться, называется насыщенным.

**Пример 2.8.** Коэффициент растворимости перманганата калия при 20 °С равен 6,4 г. Вычислите массовую долю перманганата калия в его насыщенном растворе при этой температуре.

*Решение.* Предположим, что масса растворенного перманганата калия равна 6,4 г. Тогда, исходя из определения коэффициента растворимости, масса воды равна 100 г, а масса раствора — сумме растворенного вещества и растворителя:

$$m_{раствора} = m(KMnO_4) + m(H_2O) = 6{,}4 \text{ г} + 100 \text{ г} = 106{,}4 \text{ г}.$$

Массовая доля перманганата калия в насыщенном растворе в соответствии с формулой (2.4) равна:

$$\omega(KMnO_4) = \frac{m(KMnO_4)}{m_{раствора}} = \frac{6{,}4\ г}{106{,}4\ г} = 0{,}0602 \text{ или } 6{,}02\ \%.$$

Некоторые жидкости смешиваются в любых соотношениях, например в воде неограниченно растворяются этанол, глицерин, уксусная кислота. Неограниченное растворение обозначается символом ∞. Растворимость ограниченно растворяющихся жидкостей увеличивается, как правило, с увеличением температуры. При достижении определенного значения растворимость может перейти в неограниченную. Например, при 16 °С в 100 г воды растворяется 6,7 г фенола, однако при температуре выше 66 °С фенол смешивается с водой в любом соотношении. Растворимость твердых веществ также в основном увеличивается с увеличением температуры. На рисунке 2.3 представлен разный характер влияния температуры на растворимость некоторых солей.

Если раствор, насыщенный при более высокой температуре, осторожно охладить, то можно получить пересыщенный раствор, массовая доля растворенного вещества в котором больше массовой доли, рассчитанной с использованием коэффициента растворимости. Пересы-

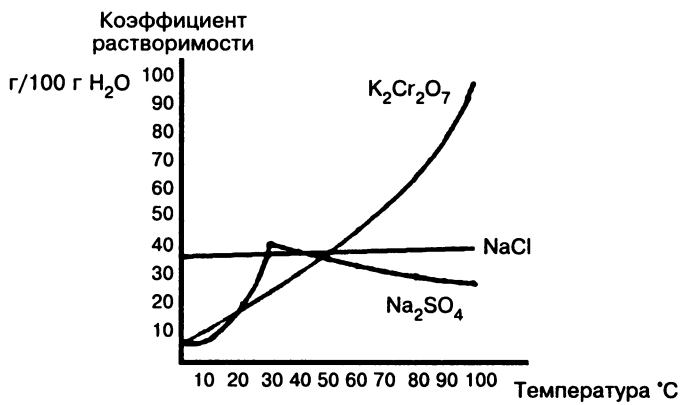



**Рис. 2.3.** Зависимость растворимости некоторых солей от температуры: растворимость дихромата калия резко увеличивается с увеличением температуры; растворимость хлорида натрия изменяется незначительно, оставаясь практически постоянной; растворимость сульфата натрия сначала увеличивается, а затем уменьшается.

щенные растворы неустойчивы и разрушаются с образованием насыщенного раствора и осадка при внесении кристалликов вещества, при попадании пыли, а иногда и просто при встряхивании.

Растворимость газов зависит от температуры и давления. Увеличение температуры приводит к уменьшению растворимости газов, а увеличение давления — к увеличению их растворимости. Растворимость газов обычно характеризуют соотношением объемов газа и растворителя.

**Пример 2.9.** Вычислите массовую долю аммиака в насыщенном растворе при температуре 0 °С и давлении 101 кПа. Растворимость аммиака при 0 °С составляет 1300 объемов в 1 объеме воды.

*Решение.* Примем, что один объем воды равен 1 л. При 0 °С плотность воды близка к 1 г/мл, поэтому можно считать, что масса 1 л воды соответствует 1 кг, или 1000 г. Тогда при 0 °С в 1000 г воды растворится 1300 л аммиака. Для расчета количества вещества аммиака в 1300 л воспользуемся следствием из закона Авогадро:

$$n(\mathrm{X}) = \frac{V(\mathrm{X})}{V_\mathrm{M}},$$

где $V_\mathrm{M}$ — молярный объем газа, равный при нормальных условиях (0 °С, 101 кПа) 22,4 л/моль. Таким образом:

$$n(\mathrm{NH_3}) = \frac{V(\mathrm{NH_3})}{V_\mathrm{M}} = \frac{1300\ \text{л}}{22{,}4\ \text{л/моль}} = 58{,}04\ \text{моль}.$$

Массу, которая соответствует этому количеству вещества, можно рассчитать по формуле (2.2), преобразованной относительно $m(\mathrm{X})$:

$$m(\mathrm{NH_3}) = n(\mathrm{NH_3})M(\mathrm{NH_3}) = 58{,}04\ \text{моль} \cdot 17\ \text{г/моль} = 986{,}6\ \text{г}.$$

Масса насыщенного при 0 °С раствора составляет:

$$m_\text{раствора} = m(\mathrm{H_2O}) + m(\mathrm{NH_3}) = 1000\ \text{г} + 986{,}6\ \text{г} = 1987\ \text{г}.$$

Массовая доля аммиака в насыщенном при 0 °С растворе в соответствии с формулой (2.4) равна:

$$\omega(\mathrm{NH_3}) = \frac{m(\mathrm{NH_3})}{m_\text{раствора}} = \frac{986{,}6\ \text{г}}{1987\ \text{г}} = 0{,}497 \text{ или } 49{,}7\ \%.$$

## 2.4. Электролитическая диссоциация

Вещества с ионными или сильнополярными ковалентными связями в водных растворах подвергаются электролитической диссоциации, в результате чего образуются противоположно заряженные ионы — катионы и анионы. Катионы имеют положительный заряд и перемещаются во внешнем электрическом поле к катоду, анионы — отрицательный заряд, они перемещаются к аноду. Растворы, в которых содержатся ионы, способны проводить электричество. Расплавы ионных соединений также способны проводить электричество. Растворы и расплавы, содержащие ионы, называют проводниками электричества второго рода (проводниками первого рода называют металлы, в которых носителями электричества являются электроны). Электролитами называют вещества, способные к образованию проводников второго рода. Электролитами называют также и сами растворы и расплавы, содержащие ионы. Электролитами являются практически все соли, кислоты и основания. Теорию электролитической диссоциации предложил в 1887 г. шведский физикохимик С. Аррениус.

Вещества со слабополярными и неполярными ковалентными связями, неспособные к электролитической диссоциации, называют *неэлектролитами*. К ним относятся все простые вещества, углеводороды, некоторые другие органические вещества. Способность молекулярных веществ к электролитической диссоциации характеризует не индивидуальное вещество, а систему — растворенное вещество + растворитель. Например, этанол $C_2H_5OH$ в воде — неэлектролит, а в среде жидкого аммиака — электролит. Хлороводород в водном растворе — электролит, а в бензольном растворе — неэлектролит. Поскольку наибольшее значение в нашей жизни имеют водные растворы, в этой главе мы ограничимся только растворами, в которых растворителем является вода.

Электролиты, в свою очередь, делятся на сильные, средние и слабые. Сильные электролиты способны диссоциировать нацело: это означает, что вещество в растворе существует практически только в ионном виде. К сильным электролитам относится большинство веществ ионного состава, т. е. солей, а также некоторые вещества молекулярного строения, например HCl. Слабые электролиты диссоциируют в незначительной степени, и преобладающей формой их существования в растворе является молекулярная. Средние по силе электролиты диссоциируют таким образом, что концентрация ионов и молекул в их растворах сопоставима.

Количественно способность молекулярного электролита к диссоциации определяется степенью ионизации (α):

$$\alpha = \frac{N_{\text{иониз}}}{N_{\text{общ}}}, \qquad (2.6)$$

где $N_{\text{общ}}$ — общее число молекул, находившихся в растворе; $N_{\text{иониз}}$ — число молекул, распавшихся на ионы.

Степень ионизации выражают в долях единицы или процентах. Степень диссоциации 0,01 или 1 % означает, что из 100 молекул растворенного вещества только одна распалась на ионы. Как будет показано в главе 9, степень диссоциации зависит от концентрации электролита; она увеличивается по мере уменьшения концентрации. Следовательно, сравнивать электролиты между собой по степени ионизации можно только при определенной концентрации электролита. Если степень ионизации электролита в растворе с молярной концентрацией 0,1 моль/л больше 30 %, то его считают сильным, если менее 3 % — слабым. Электролиты, для которых степень ионизации при этой концентрации находится в промежутке, считаются средними.

Уравнения электролитической диссоциации записываются как уравнения обычных реакций, для сильных электролитов — с односторонней стрелкой, для средних и слабых — с двухсторонней, например:

$$NaF \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$$

**Пример 2.10.** В воде объемом 500 мл растворили 3,33 г кристаллогидрата сульфата алюминия, кристаллизующегося с 18 молекулами воды. Вычислите молярную концентрацию каждого иона в образовавшемся растворе. Изменением объема при растворении пренебречь.

*Решение.* Формульная единица этого кристаллогидрата — $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Найдем его количество вещества по формуле (2.2):

$$n(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O) = \frac{m(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)}{M(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)} = \frac{3{,}33\ \text{г}}{666\ \text{г/моль}} = 0{,}005\ \text{моль}.$$

Количество вещества сульфата алюминия, при диссоциации которого образуются ионы, равно количеству вещества кристаллогидрата:

$$n(Al_2(SO_4)_3) = n(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O) = 0{,}005\ \text{моль}.$$

Запишем уравнение электролитической диссоциации сульфата алюминия, имея в виду, что это вещество, как большинство солей, — сильный электролит:

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

Как следует из приведенного уравнения,

$$n(Al^{3+}) = 2n(Al_2(SO_4)_3);\ n(SO_4^{2-}) = 3n(Al_2(SO_4)_3).$$

После подстановки количества вещества сульфата алюминия получаем:

$$n(Al^{3+}) = 2 \cdot 0{,}005 = 0{,}01 \text{ моль};\ n(SO_4^{2-}) = 3 \cdot 0{,}005 = 0{,}015 \text{ моль}.$$

Если воспользоваться формулой (2.1), то можно рассчитать молярные концентрации обоих ионов в растворе:

$$c(Al^{3+}) = \frac{m(Al^{3+})}{V_{\text{раствора}}} = \frac{0{,}01 \text{ моль}}{0{,}5 \text{ л}} = 0{,}02 \text{ моль/л}.$$

$$c(O_4^{2-}) = \frac{m(O_4^{2-})}{V_{\text{раствора}}} = \frac{0{,}015 \text{ моль}}{0{,}5 \text{ л}} = 0{,}03 \text{ моль/л}.$$

**Пример 2.11.** В некотором объеме раствора аммиака содержится 1,814 ммоль молекул аммиака и 0,186 ммоль ионов аммония. Вычислите степень ионизации аммиака в этом растворе.

*Решение.* Запишем уравнение электролитической диссоциации аммиака, принимая во внимание, что это слабый электролит:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

В соответствии с приведенным уравнением количество вещества аммиака, подвергшегося ионизации ($n_{\text{иониз}}$), равно количеству вещества ионов аммония:

$$n(NH_3)_{\text{иониз}} = n(NH_4^+) = 0{,}186 \text{ ммоль}.$$

Суммарное количество вещества аммиака, находившегося в растворе, равно сумме количеств веществ аммиака, подвергшегося ионизации, и аммиака в молекулярной форме:

$$n(NH_3)_{\text{общ}} = n(NH_3)_{\text{иониз}} + n(NH_3)_{\text{молекул}} = 0{,}186 \text{ ммоль} + 1{,}814 \text{ ммоль} = 2 \text{ ммоль}.$$

В соответствии с формулой (2.6) степень ионизации аммиака в этом растворе равна:

$$\alpha = \frac{n(NH_3)_{\text{иониз}}}{n(NH_3)_{\text{общ}}} = \frac{0{,}186 \text{ ммоль}}{2 \text{ ммоль}} = 0{,}093 \text{ или } 9{,}3\ \%.$$

## 2.5. Общие представления о дисперсных системах

После предварительного знакомства со свойствами растворов остановимся кратко на некоторых свойствах дисперсных систем. Гетерогенные дисперсные системы делятся на высокодисперсные системы (размер частиц в диапазоне от $10^{-9}$ до $10^{-7}$ м) и грубодисперсные системы (размер частиц в диапазоне от $10^{-7}$ до $10^{-5}$ м). Совокупность раздробленных частиц в дисперсных системах называют *дисперсной фазой*, а среду, в которой раздробленные частицы распределены, — *дисперсионной средой*.

Примерами грубодисперсных систем являются суспензии и эмульсии. В суспензиях частички твердого вещества (дисперсной фазы) диспергированы в жидкой дисперсионной среде. Дисперсная система, в которой частички твердого сульфата кальция распределены в воде, — пример суспензии. Такая суспензия применяется, например, для штукатурки стен и изготовления художественных изделий (алебастр), а также для изготовления гипсовых повязок в медицине. Эмульсия — тип грубодисперсной системы, в которой мельчайшие капельки одной жидкости (дисперсная фаза) распределены в жидкой дисперсионной среде. Классический пример эмульсии — молоко, в котором капельки жира диспергированы в водном растворе солей и белков.

Высокодисперсные системы, называемые также коллоидно-дисперсными системами, или золями, занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. Они, например, как и истинные растворы, проходят через обычный фильтр, в то время как частицы грубодисперсных систем таким фильтром задерживаются. Коллоидно-дисперсные системы, так же как и грубодисперсные системы, расслаиваются. Для коллоидно-дисперсных систем характерна опалесценция, которая субъективно оценивается как промежуточное состояние между прозрачным раствором и мутной суспензией. Если рассматривать золь, помещенный в лабораторную пробирку, сбоку, т. е. в проходящем свете, создастся впечатление прозрачности системы. Если же рассматривать тот же золь в отраженном свете, т. е. смотреть в пробирку сверху вниз, создастся впечатление мутности системы. Если на золь направить тонкий пучок света, то можно увидеть след прохождения света в золе в виде светящегося конуса (конус Тиндаля) (рис. 2.4).

Коллоидно-дисперсные системы играют огромную роль в жизни человека. Практически все ткани растительных и животных организ-

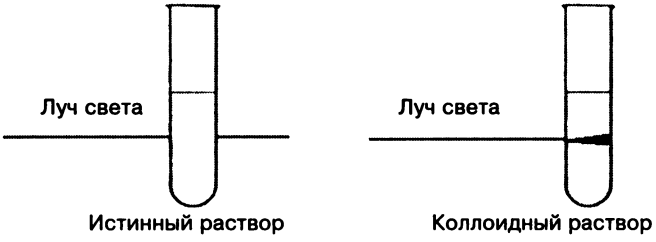



**Рис. 2.4.** При прохождении пучка света через коллоидный раствор виден светящийся конус (конус Тиндаля)

мов представляют собой коллоидно-дисперсные системы. К ним относятся некоторые лекарственные средства, многие продукты питания, а также материалы, используемые в промышленности и в быту.

Дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ, называются аэрозолями. Дым, туман, смог — примеры аэрозолей.

Свойства растворов (см. главу 9) и дисперсных систем (см. главу 20) подробно разбираются в основном курсе.

## *Задачи*

2.1. Этанол массой 90 г растворили в 410 г воды. Вычислите массовую долю спирта в полученном растворе.

2.2. Вычислите массу гидроксида натрия, содержащегося в 1,2 кг 7,5 % раствора.

2.3. Вычислите массу воды, содержащейся в 170 г 10 % раствора хлорида калия.

2.4. Вычислите массу 19 % раствора нитрата калия, в котором содержится 95 г этой соли.

2.5. К раствору массой 100 г с массовой долей серной кислоты 24 % добавили 300 г воды. Вычислите массовую долю кислоты в новом растворе.

2.6. К раствору массой 200 г с массовой долей гидроксида калия 25 % добавили 50 г этой же щелочи. Вычислите массовую долю щелочи в новом растворе.

2.7. Из раствора массой 500 г с массовой долей нитрата лития 4 % выпарили 300 г воды. Вычислите массовую долю соли в новом растворе.

2.8. Из раствора массой 250 г с массовой долей хлорида магния 40 % выкристаллизовалось 50 г этой соли. Вычислите массовую долю соли в новом растворе.

2.9. Серную кислоту массой 14,7 г растворили в воде и объем раствора довели до 200 мл. Вычислите молярную концентрацию кислоты в образовавшемся растворе.

2.10. Какая масса дихромата калия требуется для приготовления раствора объемом 0,75 л с молярной концентрацией 0,2 моль/л?

2.11. В каком объеме раствора с молярной концентрацией хлорида бария 0,12 моль/л содержится 6,24 г этой соли?

2.12. Сульфат аммония массой 45 г растворили в 180 г воды, при этом получился раствор с плотностью 1,115 г/мл. Вычислите массовую концентрацию соли в растворе.

2.13. Вычислите, какую массу раствора соли с массовой долей 5 % следует взять для приготовления 100 г раствора той же соли с массовой долей, равной 2 %.

2.14. Вычислите, какую массу раствора соли с массовой долей 10 % следует взять для приготовления 1 кг раствора той же соли с массовой долей, равной 8 %.

2.15. Вычислите, какую массу воды следует добавить к 0,5 кг раствора соли с массовой долей 20 %, чтобы получить раствор той же соли с массовой долей, равной 15 %.

2.16. Вычислите, какую массу воды следует добавить к раствору соли с массовой долей 20 %, чтобы получить 0,5 кг раствора той же соли с массовой долей, равной 15 %.

2.17. Рассчитайте молярную концентрацию раствора хлорида железа(II) с массовой долей, равной 10 % (пл. 1,092 г/мл).

2.18. Рассчитайте молярную концентрацию раствора сульфата меди с массовой долей, равной 0,12 (пл. 1,131 г/мл).

2.19. Рассчитайте молярную концентрацию раствора нитрата хрома(III) с массовой долей, равной 16 % (пл. 1,141 г/мл).

2.20. Рассчитайте молярную концентрацию раствора бромида кобальта(II) с массовой долей, равной 0,18 (пл. 1,182 г/мл).

2.21. Рассчитайте массовую долю азотной кислоты в растворе с молярной концентрацией, равной 6,273 моль/л (пл. 1,200 г/мл).

2.22. Рассчитайте массовую долю серной кислоты в растворе с молярной концентрацией, равной 0,1783 моль/л (пл. 1,010 г/мл).

2.23. Рассчитайте массовую долю хлороводорода в растворе с молярной концентрацией, равной 1,20 моль/л (пл. 1,025 г/мл).

2.24. Рассчитайте массовую долю фосфорной кислоты в растворе с молярной концентрацией, равной 1,510 моль/л (пл. 1,075 г/мл).

2.25. Рассчитайте, какой объем раствора хлорида алюминия с массовой долей 0,16 (пл. 1,149 г/мл) потребуется для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией, равной 0,1 моль/л.

2.26. Рассчитайте, какой объем раствора нитрата серебра с массовой долей 60 % (пл. 1,910 г/мл) потребуется для приготовления 0,75 л раствора с молярной концентрацией, равной 0,15 моль/л.

2.27. Рассчитайте, какой объем раствора пероксида водорода с массовой долей 40 % (пл. 1,154 г/мл) потребуется для приготовления 1400 мл раствора с молярной концентрацией, равной 0,15 моль/л.

2.28. Рассчитайте, какой объем раствора дихромата калия с массовой долей 0,12 (пл. 1,086 г/мл) потребуется для приготовления 1,5 л раствора с молярной концентрацией, равной 0,05 моль/л.

2.29. Смешали два раствора хлороводородной кислоты: один с концентрацией 0,05 моль/л объемом 350 мл, другой объемом 0,5 л с концентрацией 250 моль/л. Вычислите молярную концентрацию образовавшегося раствора.

2.30. Раствор азотной кислоты с концентрацией 0,15 моль/л объемом 350 мл смешали с серной кислотой концентрацией 0,20 моль/л объемом 100 мл. Чему равны молярные концентрации веществ в образовавшемся растворе?

2.31. Раствор хлорида железа(II) с концентрацией 0,1 моль/л смешали с равным объемом раствора хлорида железа(III) с концентрацией 0,5 моль/л. Чему равны молярные концентрации веществ в образовавшемся растворе?

# Глава 3

# КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Первой попыткой научной классификации веществ было выделение алхимиками из совокупности сложных веществ кислот и щелочей. Первоначально к кислотам относили вещества, имевшие кислый вкус, окрашивавшие некоторые растительные пигменты в красный цвет, реагировавшие со щелочами, за счет чего происходило исчезновение свойств как кислот, так и щелочей. К щелочам относили вещества, водные растворы которых обладали мылкостью, окрашивавшие некоторые растительные пигменты в синий цвет и реагировавшие с кислотами. Очевидно, что такие определения никак не были связаны с составом вещества. Одно из первых определений кислот, в котором учитывался состав вещества, было дано Либихом в 1838 г. Он называл кислотами вещества, содержащие водород, который способен замещаться на металл.

Дать четкое определение кислотам и основаниям стало возможным только после создания в 1880 г. Оствальдом и Аррениусом теории электролитической диссоциации.

Определения кислот и оснований, данные Аррениусом, получили названия «классических». По Аррениусу кислота — это вещество, диссоциирующее в водном растворе на ион водорода и ион кислотного остатка, а основание — вещество, диссоциирующее на ион металла и гидроксид ион. Такой подход сыграл огромную роль в развитии химии, однако он имел некоторые ограничения. Одним из них явилось то, что некоторые основания, в частности аммиак $NH_3$ и органические амины, не попадали под это определение. Для того чтобы объяснить, почему аммиак имеет свойства основания, ему приписывалась искусственная формула $NH_4OH$.

Позднее были предложены другие теории кислот и оснований, из которых наибольшее признание получили протолитическая теория (Бренстед и Лоури, 1923 г.) и электронная теория (Льюис, 1923 г.). Эти теории будут подробно рассмотрены в основном курсе. Однако традиционно изучение элементарной химии начинается со знакомства с классической теорией кислот и оснований.

Как и все электролиты, кислоты и основания делятся на сильные и слабые. Сильные кислоты и основания диссоциируют в водном растворе на ионы полностью, а слабые — частично. Продукты взаимодействия кислот и щелочей — соли — в большинстве своем являются сильными электролитами.

## 3.1. Основания

К основаниям, изучаемым в элементарном курсе, относят гидроксиды металлов, аммиак и органические амины.

Гидроксиды щелочных металлов MeOH (лития, натрия, калия, рубидия, цезия) и щелочно-земельных металлов $Me(OH)_2$ (кальция, стронция, бария) называются щелочами. Перечисленные гидроксиды — сильные основания, в водной среде они нацело диссоциируют на ионы:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

Такой процесс в рамках классической теории кислот и оснований называется диссоциацией. Диссоциация сильных оснований — необратимый процесс.

Гидроксиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Гидроксиды щелочно-земельных металлов растворяются хуже. Некоторые щелочи имеют тривиальные названия, например NaOH — едкий натр, KOH — едкое кали, $Ca(OH)_2$ — гашеная известь.

Гидроксиды остальных металлов в воде практически не растворяются. Они являются слабыми основаниями. К слабым основаниям относятся также аммиак $NH_3$ и органические амины, например метиламин $CH_3NH_2$ и анилин $C_6H_5NH_2$. Диссоциация слабых оснований — обратимый процесс:

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$$

## 3.2. Кислоты

Различают кислоты кислородсодержащие, например $H_2SO_4$ (серная кислота), $HNO_3$ (азотная кислота) и бескислородные, например HCl (хлороводородная кислота), $H_2S$ (сероводородная кислота). Для кислот чаще всего используют тривиальные названия, для названия аниона кислотного остатка используют латинские названия элементов. В случае бескислородных кислот к латинскому корню добавляется суффикс «-ид» (табл. 3.1).

**Таблица 3.1.** Бескислородные кислоты и их соли

| Название кислоты | Формула кислоты | Название аниона | Формула аниона |
|---|---|---|---|
| Фтороводородная (плавиковая) | HF | Фторид | $F^-$ |
| Хлороводородная (соляная) | HCl | Хлорид | $Cl^-$ |
| Бромоводородная | HBr | Бромид | $Br^-$ |
| Иодоводородная | HI | Иодид | $I^-$ |
| Сероводородная | $H_2S$ | Сульфид | $S^{2-}$ |
| Селеноводородная | $H_2Se$ | Селенид | $Se^{2-}$ |
| Теллуроводородная | $H_2Te$ | Теллурид | $Te^{2-}$ |
| Циановодородная | HCN | Цианид | $CN^-$ |

Для названия анионов кислородсодержащих кислот используют суффиксы «-ат» и «-ит».

Если кислотообразующий элемент может находиться в составе кислот и их анионов в двух разных степенях окисления, то высшей степени окисления соответствует суффикс «-ат», а низшей — «-ит». В случае большего числа возможных степеней окисления дополнительно используют префиксы «гипо-» (для наименьшей степени окисления) и «пер-» (для наивысшей степени окисления) (табл. 3.2).

**Таблица 3.2.** Кислородсодержащие кислоты и их соли

| Название кислоты* | Формула кислоты | Название аниона | Формула аниона |
|---|---|---|---|
| Угольная (+4) | $H_2CO_3$ | Карбонат | $CO_3^{2-}$ |
| Азотистая (+3) | $HNO_2$ | Нитрит | $NO_2^-$ |
| Азотная (+5) | $HNO_3$ | Нитрат | $NO_3^-$ |
| Метафосфорная (+5) | $HPO_3$ | Метафосфат | $PO_3^-$ |
| Ортофосфорная (+5) | $H_3PO_4$ | Ортофосфат | $PO_4^{3-}$ |
| Дифосфорная (+5) | $H_4P_2O_7$ | Дифосфат | $P_2O_7^{2-}$ |
| Сернистая (+4) | $H_2SO_3$ | Сульфит | $SO_3^{2-}$ |
| Серная (+6) | $H_2SO_4$ | Сульфат | $SO_4^{2-}$ |
| Хлорноватистая (+1) | HClO | Гипохлорит | $ClO^-$ |
| Хлористая (+3) | $HClO_2$ | Хлорит | $ClO_2^-$ |
| Хлорноватая (+5) | $HClO_3$ | Хлорат | $ClO_3^-$ |
| Хлорная (+7) | $HClO_4$ | Перхлорат | $ClO_4^-$ |

*Окончание табл. 3.2*

| Название кислоты* | Формула кислоты | Название аниона | Формула аниона |
|---|---|---|---|
| Хромовая (+6) | $H_2CrO_4$ | Хромат | $CrO_4^{2-}$ |
| Дихромовая (+6) | $H_2Cr_2O_7$ | Дихромат | $Cr_2O_7^{2-}$ |
| Марганцовистая (+6) | $H_2MnO_4$ | Манганат | $MnO_4^{2-}$ |
| Марганцевая (+7) | $HMnO_4$ | Перманганат | $MnO_4^-$ |

*В скобках — степень окисления кислотообразующего элемента.

Если в состав аниона входят два атома кислотообразующего элемента, то используется числительная приставка «ди-». Примеры см. в табл. 3.2: дифосфорная кислота, дихромовая кислота. Анионы, имеющие в составе одинаковое число атомов кислотообразующего элемента и в одинаковой степени окисления, различаются префиксами «мета-» (для меньшего числа атомов кислорода) и «орто-» (для большего числа атомов кислорода). Пример см. в табл. 3.2: метафосфорная кислота и ортофосфорная кислота.

Большой класс кислот представлен органическими кислотами. Здесь приведем только формулу уксусной кислоты $CH_3COOH$ и название ее аниона $CH_3COO^-$ — ацетат.

Кислоты, в которых больше одного иона водорода может быть замещено на ион металла, называются *многоосновными*. К ним относятся, например, сероводородная, угольная, серная, сернистая (двухосновные), ортофосфорная (трехосновная).

К сильным кислотам относят хлороводородную, бромоводородную, иодоводородную, серную, азотную, хлорную кислоты. Диссоциация средних и сильных кислот — необратимый процесс:

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

Сернистую, ортофосфорную, фтороводородную и азотистую кислоты часто относят к кислотам средней силы. Слабыми кислотами являются уксусная, угольная, сероводородная. Диссоциация слабых кислот — обратимый процесс:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Водные растворы кислот и щелочей распознаются индикаторами. Лакмус в нейтральной среде имеет фиолетовую окраску, в кислой — красную, а в щелочной — синюю. Фенолфталеин в щелочной среде окрашивается в малиновый цвет.

## 3.3. Реакция нейтрализации

Реакция кислот и оснований между собой называется реакцией нейтрализации.

Реакция нейтрализации между сильными кислотами и сильными основаниями, в ходе которой не образуется осадка, всегда сводится к взаимодействию ионов $H^+$ и $OH^-$. Например, реакции

$$HClO_4 + KOH \rightarrow KClO_4 + H_2O$$

$$2HNO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2H_2O$$

описываются общим сокращенным уравнением:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Слабые электролиты в сокращенных ионных уравнениях записываются в молекулярной форме. Например, для молекулярного уравнения

$$NaOH + CH_3COOH \rightarrow NaCH_3COO + H_2O$$

сокращенное ионное уравнение имеет следующий вид:

$$OH^- + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Аналогично, молекулярному уравнению

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

соответствует следующее сокращенное ионное уравнение:

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

Осадки в сокращенных ионных уравнениях записываются в виде формульных единиц. Приведем следующие примеры.

Молекулярному уравнению

$$Zn(OH)_2 + 2HI \rightarrow ZnI_2 + 2H_2O$$

соответствует следующее сокращенное ионное уравнение:

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$$

Аналогично молекулярное уравнение

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2H_2O$$

описывается таким сокращенным ионным уравнением:

$$Ba^{2+} + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 + 2H_2O$$

Реакция нейтрализации между двумя слабыми электролитами возможна в том случае, если предполагаемый продукт взаимодействия может существовать в присутствии воды. Это проверяется по таблице растворимости солей. Если в этой таблице для соли указано Р (растворимая), М (малорастворимая) или Н (нерастворимая), то это означает, что соль существует в присутствии воды. Например, $FeCO_3$—Н, $NH_4CH_3COO$—Р, следовательно, возможны реакции:

$$Fe(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + 2H_2O$$
$$NH_3 + CH_3COOH \rightarrow NH_4CH_3COO$$

Сочетаниям $Fe^{3+}$ и $CO_3^{2-}$; $Al^{3+}$ и $S^{2-}$ в таблице растворимости соответствуют прочерки (—): карбонат железа(III) не существует, сульфид алюминия полностью гидролизуется водой, следовательно, реакции

$$Fe(OH)_3 + H_2CO_3 \rightarrow$$
$$Al(OH)_3 + H_2S \rightarrow$$

не протекают.

## 3.4. Кислые и основные соли

При неполном замещении ионов водорода в многоосновных кислотах образуются кислые соли, например:

$$KOH + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + H_2O$$

Образующаяся в этой реакции соль — кислая. Она содержит в своем составе анион $HSO_4^-$. Названия анионов кислых солей образуются путем добавления префикса «гидро-» к названию аниона, например $HSO_4^-$ — гидросульфат, $HSO_3^-$ — гидросульфит, $HS^-$ — гидросульфид; $HCO_3^-$ — гидрокарбонат.

Трехосновные кислоты образуют два ряда кислых солей:

$$KOH + H_3PO_4 \rightarrow KH_2PO_4 + H_2O$$
$$2KOH + H_3PO_4 \rightarrow K_2HPO_4 + 2H_2O$$

В этом случае число незамещенных атомов водорода указывается числительной приставкой: $KH_2PO_4$ — дигидроортофосфат калия; $K_2HPO_4$ — гидроортофосфат калия (приставка «моно» чаще всего опускается).

Кислые соли реагируют с основаниями, например:

$$NaHSO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Основания типа $Me(OH)_3$ и $Me(OH)_2$ при неполном замещении гидроксильных ионов образуют основные соли, например:

$$Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow Fe(OH)_2Cl + H_2O$$

$$Fe(OH)_3 + 2HCl \rightarrow Fe(OH)Cl_2 + 2H_2O$$

Названия катионов основных солей образуются путем добавления префикса «гидроксо-» к названию катиона, в приведенном выше примере $Fe(OH)_2Cl$ — хлорид дигидроксожелеза(III); $Fe(OH)Cl_2$ — хлорид гидроксожелеза(III).

Известны также двойные соли, содержащие два катиона, например сульфат аммония—железа(II) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ и смешанные соли, содержащие два аниона, например хлорид-гипохлорит кальция $Ca(OCl)Cl$.

Соли, образовавшиеся в результате полной нейтрализации кислот и оснований, называются *средними* (в приведенных выше примерах — перхлорат калия $KClO_4$, нитрат бария $Ba(NO_3)_2$, ацетат натрия $NaCH_3COO$, хлорид аммония $NH_4Cl$ и др.).

## 3.5. Реакции с участием солей

Кислоты и основания могут реагировать с солями. Такие взаимодействия возможны, если в результате реакции образуется слабый электролит или осадок.

Более сильный электролит вытесняет менее сильный электролит из его соли. Примеры:

$$KCH_3COO + HNO_3 \rightarrow CH_3COOH + KNO_3$$

В этой реакции более сильная кислота (азотная) вытесняет более слабую (уксусную) из ее соли.

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow Ca(CH_3COO)_2 + CO_2\uparrow + 2H_2O$$

В этой реакции более сильная кислота (уксусная) вытесняет более слабую (угольную) из ее соли.

В подобные реакции вступают и кислые соли:

$$NaHSO_3 + HCl \rightarrow NaCl + SO_2 \cdot H_2O$$

Очевидно, что в каждом случае нужно сравнивать электролиты по силе между собой.

Аммиак, например, как более слабое основание, чем гидроксид кальция, вытесняется им из солей аммония:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

Наоборот, аммиак как более сильное основание, чем гидроксид железа(II), вытесняет его из солей железа(II):

$$FeSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + Fe(OH)_2$$

Реакции, в ходе которых образуются газообразные продукты или осадки, часто используют для распознавания веществ, например:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl$$
$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl + HNO_3$$

## 3.6. Гидролиз солей

Вода как очень слабый электролит в небольшой степени диссоциирует на ионы водорода и гидроксильные ионы:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Анионы, образовавшиеся в результате необратимой диссоциации сильных кислот, не могут связываться с ионами водорода, образующимися при диссоциации воды. В то же время анионы, образовавшиеся в результате обратимой диссоциации слабых кислот, могут связываться с ионами водорода, образующимися при диссоциации воды, например:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Аналогично катионы, образовавшиеся в результате необратимой диссоциации сильных оснований, не могут связываться с гидроксильными ионами, образующимися при диссоциации воды. В то же время катионы, образовавшиеся в результате обратимой диссоциации слабых оснований, могут связываться с гидроксильными ионами, образующимися при диссоциации воды, например:

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftarrows CuOH^+ + H^+$$

Таким образом, водные растворы солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, например $CuSO_4$ и $FeCl_2$, имеют кислую реакцию среды вследствие избытка в растворе кислоты:

$$FeCl_2 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)Cl + HCl$$

В противоположность этому водные растворы солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами, например $Na_2CO_3$ и

$K_2S$, имеют щелочную реакцию среды вследствие избытка в растворе щелочи:

$$K_2S + H_2O \rightleftarrows KHS + KOH$$

Взаимодействие солей с водой называется *гидролизом*. Гидролиз характерен для катионов: $NH_4^+$, $Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Al^{3+}$ и анионов $CH_3COO^-$, $S^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $CO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $HPO_4^{2-}$.

Очевидно, что водные растворы солей, образованных сильными кислотами и сильными основаниями, не подвергаются гидролизу и имеют нейтральную реакцию.

## *Вопросы и упражнения*

3.1. Напишите уравнения реакций нейтрализации в полной (молекулярной) и в сокращенной ионной формах между следующими веществами:
а) циановодородной кислотой и гидроксидом натрия; б) хлорной кислотой и гидроксидом лития; в) гидроксидом хрома(III) и азотной кислотой; г) гидроксидом стронция и йодоводородной кислотой.

3.2. Укажите, какие из приведенных ниже пар веществ вступают в реакции нейтрализации:
а) аммиак и серная кислота; б) гидроксид алюминия и соляная кислота; в) гидроксид алюминия и угольная кислота; г) гидроксид хрома(III) и сернистая кислота; д) гидроксид хрома(III) и азотная кислота. Составьте уравнения протекающих реакций.

3.3. Укажите, какие из приведенных ниже пар веществ могут вступать между собой в реакцию в водной среде:
а) карбонат кальция и соляная кислота; б) хлорид бария и азотная кислота; в) нитрат бария и хлороводородная кислота; г) фтороводородная кислота и бромид кальция; д) фтороводородная кислота и сульфид натрия; е) гидроксид железа(II) и хлорид калия; ж) гидроксид стронция и сульфат меди(II); з) сульфит кальция и бромоводородная кислота.
Составьте уравнения протекающих реакций.

3.4. К водному раствору, содержащему смесь аммиака и гидроксида натрия, постепенно добавляют соляную кислоту. Какие вещества могут одновременно находиться в растворе (приведите несколько возможных комбинаций)?

3.5. Для следующих сокращенных ионных уравнений составьте по два варианта молекулярных уравнений:
а) $MeS + 2H^+ \rightarrow Me^{2+} + H_2S$;
б) $Me(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Me^{3+} + 3H_2O$;
в) $HSO_3 + H^+ \rightarrow H_2O + SO_2$;
г) $HS^- + OH^- \rightarrow H_2O + S^{2-}$

3.6. К водному раствору, содержащему дигидроортофосфат калия, постепенно добавляют гидроксид калия. Какие вещества могут одновременно находиться в растворе (приведите несколько возможных комбинаций)?

3.7. Приведите три реакции, не заканчивающиеся образованием осадка, которые могут протекать в водном растворе между следующими веществами: нитратом бария, гидроксидом натрия, сульфатом магния, соляной кислотой, гидроортофосфатом натрия.

3.8. Составьте уравнения реакций частичной нейтрализации, в ходе которых образуются две разные кислые соли кальция и фосфорной кислоты.

3.9. Укажите, какие из приведенных солей подвергаются гидролизу: а) сульфат натрия; б) сульфит натрия; в) сульфат цинка; г) иодид алюминия; д) иодид аммония; е) иодид стронция? Составьте уравнения реакций гидролиза в полной (молекулярной) и сокращенной ионной формах. В какой цвет окрашивается лакмус в каждом из этих растворов?

3.10. В реакцию с хлоридом бария в водном растворе с образованием осадка вступает:
1) хлорид натрия; 2) нитрат бария; 3) серная кислота; 4) нитрат кальция; 5) хлорид калия.

3.11. Реакция в водной среде не протекает между:
1) гидроксидом меди(II) и азотной кислотой; 2) гидроксидом натрия и углекислым газом; 3) серной кислотой и оксидом меди(II); 4) хлоридом калия и нитратом серебра; 5) сульфатом натрия и нитратом калия.

3.12. Соль, водный раствор которой имеет кислую реакцию среды, а при обработке нитратом серебра образует осадок, — это:
1) сульфид меди(II); 2) иодид бария; 3) хлорид меди(II); 4) нитрат меди(II); 5) сульфит натрия.

3.13. В реакцию с хлоридом алюминия, находящимся в водном растворе, вступает:
1) кремниевая кислота; 2) серная кислота; 3) сульфат бария; 4) нитрат бария; 5) гидроксид бария.

3.14. Водный раствор соли А не изменяет цвета ни красной, ни синей лакмусовой бумажки. Водный раствор соли В окрашивает лакмус в красный цвет. При смешивании этих растворов образуется осадок. Вещества А и В:
1) А — хлорид бария; В — сульфат железа(II); 2) А — сульфат бария; В — хлорид железа(II); 3) А — хлорид бария; В — сульфат натрия; 4) А — сульфат железа(II); В — хлорид бария; 5) А — хлорид железа(II); В — нитрат бария.

3.15. Реакция в водной среде не протекает между:
1) сульфатом бария и нитратом кальция; 2) гидросульфидом кальция и серной кислотой; 3) гидросульфитом аммония и аммиаком; 4) гидроксидом алюминия и гидроксидом натрия; 5) карбонатом натрия и хлороводородом.

3.16. Набор, в котором водные растворы обеих солей окрашивают лакмус в один и тот же цвет:
1) хлорид натрия, иодид цинка; 2) сульфат аммония, хлорид цинка; 3) хлорид бария, силикат натрия; 4) сульфит натрия, хлорид хрома(III); 5) хлорид магния, сульфид железа(II).

3.17. Набор, в котором водные растворы двух солей имеют нейтральную реакцию среды, а одной — кислую:
1) хлорид натрия, иодид бария, сульфат железа(II); 2) бромид цинка, хлорид аммония, сульфат натрия; 3) гидросульфит натрия, ацетат калия, хлорид лития; 4) гидрокарбонат аммония, силикат калия, нитрат магния; 5) сульфид железа(II), нитрат алюминия, сульфат меди(II).

3.18. Сокращенное ионное уравнение $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$ является общим для:
1) $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl$;
2) $BaI_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HI$;
3) $BaCl_2 + K_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2KCl$;
4) $BaBr_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2NaBr$;
5) $Ba(NO_3)_2 + MgSO_4 \rightarrow BaSO_4 + Mg(NO_3)_2$.

3.19. Реакция протекает и описывается сокращенным ионным уравнением $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$, если смешать растворы:
1) карбоната аммония и хлороводорода (избыток); 2) карбоната натрия и бромоводорода (избыток); 3) карбоната калия и иодоводорода (избыток); 4) карбоната аммония и серной кислоты (избыток); 5) карбоната калия и азотной кислоты (избыток).

3.20. К водному раствору добавляли по каплям раствор нитрата бария до прекращения выделения осадка. Образовавшийся осадок от-

делили, а к оставшемуся раствору добавили нитрат серебра, в результате чего опять образовался осадок. В исходном растворе могли находиться ионы:

1) $Na^+$, $K^+$, $SO_3^{2-}$, $Cl^-$; 2) $K^+$, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $CH_3COO^-$; 3) $K^+$, $Na^+$, $Mg^{2+}$, $NO_3^-$; 4) $K^+$, $Na^+$, $H^+$, $Cl^-$; 5) $Na^+$, $H^+$, $PO_4^{3-}$, $I^-$.

3.21. Хлорид магния можно получить действием:

1) раствора сульфата магния на раствор хлорида бария; 2) соляной кислоты на гидроксид магния; 3) соляной кислоты на раствор сульфата магния; 4) раствора хлорида натрия на гидроксид магния; 5) раствора хлорида калия на карбонат магния.

# Глава 4

# ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

## 4.1. Степень окисления

Характерным признаком окислительно-восстановительных реакций является изменение степеней окисления элементов. Степень окисления является характеристикой состояния атома в веществе. Она численно равна заряду на атоме в сложном веществе при условии смещения всех общих электронных пар к атомам более электроотрицательных элементов, т. е. степень окисления рассчитывается из предположения, что все ковалентные связи стали ионными. Поскольку такое предположение является условным, следовательно и степень окисления — величина формальная, не отражающая реальных соотношений зарядов атомов в молекуле, однако это понятие применяется в некоторых логических построениях (классификация соединений, вычисление коэффициентов в уравнениях и т. д.).

Остановимся на правилах определения степеней окисления атомов в различных веществах. Степень окисления атомов в простых веществах равна 0. В составе сложных веществ натрий, калий и другие щелочные металлы имеют постоянную степень окисления +1, металлы IIA группы (от бериллия до радия) +2, такую же степень окисления имеют кадмий и цинк, алюминий в соединениях всегда имеет степень окисления +3. Фтор как наиболее электроотрицательный элемент в соединениях имеет степень окисления только –1.

Многие элементы имеют переменные степени окисления в сложных веществах. Кислород в большинстве соединений имеет степень окисления –2. Только в соединениях с фтором степень окисления кислорода может быть положительной. Степень окисления кислорода –1 характерна для пероксидов. Пероксиды содержат связь –O–O–, например $H_2O_2$ (пероксид водорода), $Na_2O_2$ (пероксид натрия), $BaO_2$ (пероксид бария).

Водород в соединениях с металлами имеет степень окисления –1 (гидрид натрия NaH; гидрид кальция $CaH_2$ и др). В соединениях с неметаллами степень окисления водорода равна +1.

Таким образом, в большинстве соединений (оксиды, кислоты, основания, средние соли, кислые соли, основные соли) степень окисления кислорода равна –2, а водорода — +1.

У неметаллов (кроме фтора и кислорода) максимальная степень окисления равна номеру группы: у углерода и кремния +4, у азота, фосфора, а также остальных элементов VA группы — +5, у серы, селена и теллура — +6, у хлора, брома и иода — +7. Минимальная степень окисления всех неметаллов в соединениях равна разности между 8 и номером группы со знаком минус: у углерода и кремния –4, у элементов VA группы –3, у кислорода, серы, селена и теллура –2, у галогенов –1.

Железо в большинстве соединений имеет степень окисления +2 и +3, медь +1 и +2, хром +2, +3 и +6, марганец +2, +4, +6 и +7. Серебро преимущественно в соединениях имеет степень окисления +1.

Молекулы и формульные единицы веществ ионного строения электронейтральны.

В бинарных соединениях ионного строения степень окисления атома равна по знаку и величине заряду иона, например в бромиде бария $BaBr_2$ степень окисления бария равна +2, а брома — –1.

В бинарных соединениях молекулярного строения степень окисления более электроотрицательного атома считается отрицательной, а менее электроотрицательного атома — положительной. Например, в аммиаке $NH_3$ степень окисления азота равна –3, а во фториде азота $NF_3$ — +3.

В более сложных случаях степень окисления рассчитывается на основании электронейтральности формульных единиц и известных степеней окисления.

**Пример 4.1.** Вычислите степень окисления железа в соединениях: а) $Fe(OH)Cl_2$; б) $Na_2FeO_4$.

*Решение.* Примем в обоих случаях степень окисления железа за $x$.

В $Fe(OH)Cl_2$ ион железа связан с гидроксид-ионом и хлорид-ионами. Степени окисления кислорода, водорода и хлора равны –2, +1 и –1, соответственно. Тогда с учетом электронейтральности формульной единицы

$$x + (-2) + 1 + 2(-1) = 0,$$

откуда $x = +3$.

Для $Na_2FeO_4$ уравнение выглядит так:

$$2(+1) + x + 4(-2) = 0,$$

откуда $x = +6$.

## 4.2. Окислители

В ходе окислительно-восстановительных реакций обязательно должно происходить и повышение степени окисления какого-либо атома (процесс окисления), и понижение степени окисления какого-либо атома (процесс восстановления).

Окислителем называют атом, понижающий свою степень окисления. Условно считают, что этот атом принимает определенное число электронов (это представление так же формально, как и само понятие степени окисления). Например, атом марганца меняет степень окисления от +7 до +4: $Mn^{+7} + 3e- \rightarrow Mn^{+4}$. Окислителем называют часто также и группу атомов, в состав которой входит атом-окислитель, например ион $MnO_4^-$, и все вещество, например перманганат калия $KMnO_4$.

Наиболее часто встречающиеся окислители содержат элемент в высшей степени окисления (ион $H^+$, т. е. практически все кислоты, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $SO_3$, нитраты) или в достаточно высокой степени окисления ($KClO_3$, соединения железа (III) и меди (II), $MnO_2$, $Ag_2O$), а также простые вещества, образованные атомами электроотрицательных элементов (кислород, галогены).

## 4.3. Восстановители

Восстановителем называют атом, повышающий степень окисления, т. е. «отдающий» электроны. Например, атом марганца меняет степень окисления от 0 до +2: $Mn^0 - 2e^- \rightarrow Mn^{+2}$. Наиболее часто встречающиеся восстановители содержат элемент в низшей степени окисления (гидрид-ион $H^-$, галогенид-ионы, сульфид-ион, практически все металлы в свободном состоянии).

В ходе окислительно-восстановительных реакций окислитель восстанавливается и окисляет восстановитель. Восстановитель же соответственно окисляется и восстанавливает окислитель.

Многие вещества обладают окислительно-восстановительной двойственностью, т. е. способностью выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Это может быть обусловлено двумя причинами: 1) вещество содержит атом элемента в промежуточной степени окисления; 2) в окислительно-восстановительных процессах могут принимать участие как электроположительная составляющая (реальный или условный катион), так и электроотрицательная (реальный или условный анион).

Например, оксид серы $SO_2$ и оксид азота $NO_2$ содержат элементы в промежуточных степенях окисления (в обоих случаях +4).

Для серы (+4) возможны процессы:

$S^{+4} + 6e^- \rightarrow S^{-2}$ (восстановление; $S^{+4}$ — окислитель).
$S^{+4} - 2e^- \rightarrow S^{+6}$ (окисление; $S^{+4}$ — восстановитель).

Для азота (+4) возможны процессы:

$N^{+4} + 2e^- \rightarrow N^{+2}$ (восстановление; $N^{+4}$ — окислитель).
$N^{+4} - e^- \rightarrow N^{+5}$ (окисление; $N^{+4}$ — восстановитель).

Однако часто какая-либо одна из функций преобладает. Так, например, $SO_2$ — преимущественно восстановитель, тогда как $NO_2$ — окислитель.

В молекуле бромоводорода HBr атом водорода (+1) проявляет окислительные свойства: $H^{+1} + e^- \rightarrow H^0$ (восстановление; $H^{+1}$ — окислитель), а атом брома (– 1) — восстановительные: $Br^{-1} - e^- \rightarrow Br^0$ (окисление; $Br^{-1}$ — восстановитель).

## 4.4. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях

Среди всех окислительно-восстановительных реакций различают межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции; реакции диспропорционирования; внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

В межмолекулярных окислительно-восстановительных реакциях атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных веществ.

Примеры межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций:

1) $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
2) $KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + KNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$
3) $KI + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow NO + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$

Перманганат калия $KMnO_4$ — типичный окислитель, поскольку содержит элемент ($Mn^{+7}$) в высшей степени окисления. В реакциях 1 и 2 он окисляет другие вещества, восстанавливаясь до $MnSO_4$ ($Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$). Иодид калия KI — типичный восстановитель, так как содер-

жит элемент ($I^{-1}$) в низшей степени окисления. В реакциях 1 и 3 он восстанавливает другие вещества, а сам окисляется до $I_2$ ($I^{-1} - e^- \rightarrow I^0$).

Реакции 2 и 3 иллюстрируют окислительно-восстановительную двойственность нитрита калия, обусловленную наличием атома азота в промежуточной степени окисления($N^{+3}$). В реакции 2 в паре с типичным окислителем ($KMnO_4$) нитрит калия играет роль восстановителя, окисляясь до нитрата калия $KNO_3$: ($N^{+3} - 2e^- \rightarrow N^{+5}$). Если партнер по взаимодействию — типичный восстановитель (KI), как в реакции 3, нитрит калия — окислитель. В этом случае он восстанавливается до NO ($N^{+3} + e^- \rightarrow N^{+2}$).

Подбор коэффициентов уравнений окислительно-восстановительных реакций чаще всего проводится методом электронного баланса: составляют комбинацию из уравнений, соответствующих процессам восстановления и окисления, после чего при необходимости уравнения умножают на целые числа с тем, чтобы число «отданных» восстановителем электронов стало равным числу электронов, «принятых» окислителем.

В большинстве случаев эти числа становятся коэффициентами при окислителе и восстановителе.

**Пример 4.2.** Подберите коэффициенты для разобранных выше процессов:

1) $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

2) $KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + KNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$

3) $KI + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow NO + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$

*Решение.* Составим комбинацию уравнений:

$$\text{восстановление: } Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$$
$$\text{кисление: } I^{-1} - e^- \rightarrow I^0$$

Чтобы число отданных и принятых электронов совпало, второе уравнение нужно умножить на 5:

$$|Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$$
$$5|I^{-1} - e^- \rightarrow I^0$$

Для получения целочисленного коэффициента перед $I_2$ оба уравнения нужно умножить на 2:

$$2|Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$$
$$10|I^{-1} - e^- \rightarrow I^0$$

При составлении окончательного уравнения сначала расставляются коэффициенты перед окислителем, восстановителем и продуктами их превращений, а затем — перед продуктами обмена:

$$2KMnO_4 + 10KI + H_2SO_4 \rightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$
$$2KMnO_4 + 10KI + H_2SO_4 \rightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + H_2O$$
$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 \rightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + H_2O$$
$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 \rightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

Проверка: суммарное число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения одинаково (40).

2. Комбинация уравнений:

$$\text{восстановление: } Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$$
$$\text{окисление: } N^{+3} - 2e^- \rightarrow N^{+5}$$

Чтобы число отданных и принятых электронов совпало, первое уравнение нужно умножить на 2, а второе — на 5:

$$2|Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$$
$$5|N^{+3} - 2e^- \rightarrow N^{+5}$$

Уравнение в окончательном виде:

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

3. Комбинация уравнений:

$$\text{восстановление: } N^{+3} + e^- \rightarrow N^{+2}$$
$$\text{окисление: } I^{-1} - e^- \rightarrow I^0$$

Число отданных и принятых электронов в этом случае равно, но для получения целочисленного коэффициента перед иодом оба уравнения необходимо умножить на 2:

$$2|N^{+3} + e^- \rightarrow N^{+2}$$
$$2|I^{-1} - e^- \rightarrow I^0$$

Уравнение в окончательном виде:

$$2KI + 2KNO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NO + I_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

Существуют и такие межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, но в разных степенях окисления, например:

$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$$

Окислителем в этой реакции является $S^{+4}$ ($S^{+4} + 4e^- \rightarrow S^0$), восстановителем — $S^{-2}$ ($S^{-2} - 2e^- \rightarrow S^0$). Реакции подобного типа иногда называют *реакциями конпропорционирования*.

В противоположность им в *реакциях диспропорционирования* и окислителем, и восстановителем являются атомы одного и того же элемен-

та в одной степени окисления, находящиеся в составе одной молекулы. Очевидно, что это должна быть промежуточная степень окисления. Например:

$$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

Во внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакциях атом-окислитель и атом-восстановитель (в разных степенях окисления) находятся в составе одного вещества. Примеры:

1. $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$ (при нагревании).

В этой реакции окислителем является атом $N^{+5}$, а восстановителем — атом азота $N^{-3}$, т. е. атомы одного элемента.

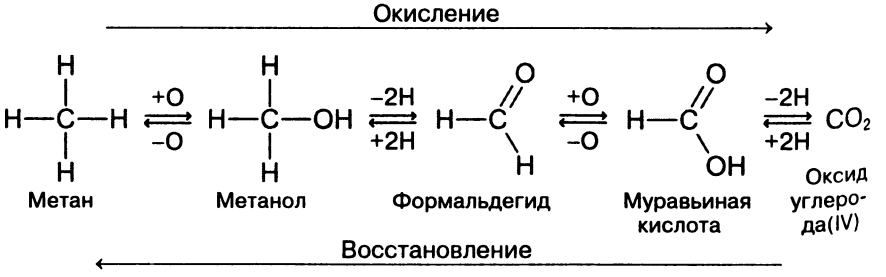
2. $2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + 2NO_2 + O_2$ (при нагревании).

Окислители — $Ag^{+1}$ и $N^{+5}$, восстановитель — $O^{-2}$, т. е. атомы разных элементов.

## 4.5. Окислительно-восстановительные реакции в органической химии

Некоторые трудности возникают с определением степеней окисления атомов в молекулах органических веществ; это связано с малой величиной полярности связи C—H. Поэтому в органической химии часто прибегают к упрощенному подходу в определении процессов окисления или восстановления. Появление в молекуле органического вещества в ходе реакции (независимо от механизма) атома кислорода или удаление атома водорода рассматривается как окисление; явления противоположного характера — появление атома водорода, удаление атома кислорода — как восстановление.

Например, метан может быть окислен до оксида углерода(IV) через ряд промежуточных веществ:



В этом ряду каждое последующее вещество является более окисленным, чем предыдущее.

Другой ряд:




## Вопросы и упражнения

4.1. Определите степени окисления фосфора в следующих веществах: $H_3PO_3$, $PH_3$, $Na_4P_2O_7$, $Ca_3P_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $HPO_3$, $POCl_3$, $Ca(H_2PO_2)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$.

4.2. Среди перечисленных ниже реакций найдите окислительно-восстановительные. Укажите для каждой из них окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты:

а) $CuSO_4 + KI \rightarrow CuI + ...$;

б) $Cu_2O + HCl \rightarrow CuCl + ...$;

в) $(NH_4)_2S + FeCl_2 \rightarrow FeS + ...$;

г) $FeCl_3 + Na_2S \rightarrow FeCl_2 + ...$;

д) $MnO_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_3 + ...$;

е) $K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow KMnO_4 + ....$

4.3. Напишите уравнения реакций диспропорционирования в молекулярной и ионной формах: а) брома в горячем растворе гидроксида натрия (образуются $Br^{-1}$ и $Br^{+5}$); б) хлора в холодном растворе гидроксида кальция (образуются $Cl^{-1}$ и $Cl^{+1}$); в) оксида азота(IV) в гидроксиде бария (образуются $N^{+3}$ и $N^{+5}$); г) нитрита натрия в кислой среде (образуются $N^{+2}$ и $N^{+4}$); д) пероксида водорода.

4.4. Напишите уравнения внутримолекулярных реакций окисления — восстановления, протекающих при нагревании: а) хлорида фосфора(V) (образуются $P^{+3}$ и простое вещество); б) нитрита аммония (степени окисления меняет только азот).

4.5. Составьте уравнения реакций взаимодействия пероксида водорода в кислой среде ($H_2SO_4$) а) с перманганатом калия; б) с иодидом калия.

4.6. Составьте уравнения реакций окисления сульфита калия перманганатом калия в кислой среде (образуется $Mn^{+2}$), в нейтральной среде (образуется $MnO_2$), в сильнощелочной среде (образуется $MnO_4^{2-}$).

4.7. Составьте уравнения в молекулярной и ионной форме для следующих реакций:

а) $Zn + NaNO_3 + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$

б) $CrCl_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + H_2O4$

в) $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

г) $Ba(HS)_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow BaSO_4 + HCl + H_2SO_4$

4.8. Составьте уравнения следующих реакций:

а) $CH_3{-}CH{=}CH_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}OH + MnO_2 + KOH$

б) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3{-}COOH + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

в) $C_2H_5OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

г) $C_2H_5{-}CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5COOH + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

д) $C_6H_5{-}CH_3 + KMnO_4 \rightarrow C_6H_5COOK + MnO_2 + KOH + H_2O$

е) $C_6H_5NO_2 + (NH_4)_2S \rightarrow C_6H_5NH_2 + S + NH_3 + H_2O$

ж) $HCOOH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

4.9. Вещество, в котором степень окисления одного из элементов равна +7, — это:

1) $KClO_3$; 2) $KClO_4$; 3) $Fe_3O_4$; 4) $K_2Cr_2O_7$; 5) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

4.10. Набор, в котором все вещества содержат атомы азота в разных степенях окисления, – это:

1) $N_2O_4$, $NO_2$; 2) $KNO_3$, $N_2O_5$; 3) $NO_2$, $KNO_2$; 4) $NH_3$; $NH_4Cl$; 5) $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

4.11. В реакции $K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$ окислителем является атом:

1) калия; 2) хрома; 3) кислорода; 4) серы; 5) водорода.

4.12. Минимальное отношение коэффициента при восстановителе к коэффициенту при окислителе имеет реакция:

1) горения серы в кислороде;
2) горения кальция в кислороде;
3) взаимодействия натрия с водородом;
4) взаимодействия алюминия с серой;
5) взаимодействия калия с хлором.

# Глава 5

# ЧИСЛА И ПАРАМЕТРЫ

Для количественного описания различных веществ и их смесей, химических и физико-химических явлений используют параметры. Параметр — величина, характеризующая какое-либо физическое свойство вещества или процесса. Параметр обязательно имеет числовую часть и в большинстве случаев размерность, выраженную единицами измерения. Относительные параметры, показывающие во сколько раз та или иная величина больше другой, размерности не имеют. Параметры обозначают строчной или прописной буквой латинского алфавита (реже — греческого), при необходимости с добавлением надстрочного и (или) подстрочного индекса. Если параметр описывает какое-либо вещество, его формулу записывают в скобках после символа параметра. Например, относительная атомная масса атома алюминия равна 26,98, т. е. $A_r(Al) = 26{,}98$, а масса атома алюминия — $4{,}479 \cdot 10^{-23}$ г, т.е. $m(Al) = 4{,}479 \cdot 10^{-23}$ г. Первый параметр (относительная атомная масса) — относительный параметр; он показывает, во сколько раз масса данного атома больше, чем масса $^1/_{12}$ части массы атома изотопа углерода $^{12}C$, и размерности не имеет. Второй параметр (масса атома) состоит из числовой части ($4{,}479 \cdot 10^{-23}$) и единиц измерения (г). Очевидно, что числовая часть параметра изменяется при изменении единиц измерения. Масса атома алюминия может быть представлена другими способами: $4{,}479 \cdot 10^{-26}$ кг; $4{,}479 \cdot 10^{-20}$ мг и т. д.

При работе с параметрами как с числовой частью, так и с единицами измерения, следует соблюдать определенные правила. Сначала остановимся более подробно на проблеме размерности параметров.

## 5.1. Размерность

В современном естествознании используется международная система единиц (СИ), утвержденная в 1960 г. XI Генеральной конференцией по мерам и весам. В основу международной системы единиц положены семь основных физических величин. Они приведены в табл. 5.1.

**Таблица 5.1.** Основные физические величины СИ, их размерности и единицы измерения

| Физическая величина | Обозначение размерности | Название основной единицы измерения | Символ величины | Сокращенное обозначение единицы измерения |
|---|---|---|---|---|
| Длина | L | метр | *l* | м |
| Масса | M | килограмм | *m* | кг |
| Время | T | секунда | *t* | сек |
| Сила электрического тока | I | ампер | *I* | A |
| Термодинамическая температура | Θ | кельвин | *T* | K |
| Количество вещества | N | моль | *n* | моль |
| Сила света | J | кандела | *J* | кд |

Размерность, обозначаемая dim (от англ. *dimension* — размер, размерность), показывает связь данного параметра с физическими величинами, положенными в основу СИ. В размерностях параметров символы размерностей основных величин перечисляются обязательно в указанном выше порядке, т. е. в последовательности LMTIΘNJ.

Единицы измерения могут быть кратными исходной единице, т. е. больше на один или несколько порядков, или дольными, т. е. меньше на один или несколько порядков. Для образования названий десятичных кратных и дольных единиц используют приставки, которые приведены в табл. 5.2.

**Таблица 5.2.** Образование названий десятичных кратных и дольных единиц измерения

| Кратные единицы измерения | | | Дольные единицы измерения | | |
|---|---|---|---|---|---|
| множитель | приставка | обозначение | множитель | приставка | обозначение |
| $10^{12}$ | тера | Т | $10^{-1}$ | деци | д |
| $10^{9}$ | гига | Г | $10^{-2}$ | санти | с |
| $10^{6}$ | мега | М | $10^{-3}$ | милли | м |
| $10^{3}$ | кило | к | $10^{-6}$ | микро | мк |
| $10^{2}$ | гекто | г | $10^{-9}$ | нано | н |
| 10 | дека | да | $10^{-12}$ | пико | п |

Примечание. Основная единица массы — килограмм — уже содержит приставку, поэтому единица измерения грамм является по отношению к килограмму дольной единицей, так же как миллиграмм, микрограмм и т.д. Кратной единицей по отношению к килограмму является тонна: 1 тонна = $10^3$ кг.

Рассмотрим размерности и соответствующие им единицы измерения для параметров, применяемых в элементарном курсе химии и упоминавшихся в предыдущих главах (1–4).

*Объем*: $\dim V = L^3$; основная единица измерения — кубический метр ($м^3$). В химии часто применяют внесистемную единицу — литр (л), равную кубическому дециметру ($дм^3$), а также дольные единицы измерения по отношению к литру: миллилитр (мл), равный кубическому сантиметру ($см^3$), а также микролитр (мкл).

*Молярная масса вещества*: $\dim M = MN^{-1}$, практически применяемая единица измерения — грамм на моль (г/моль).

*Молярная концентрация*: $\dim c = L^{-3}N$, чаще всего применяется единица измерения моль на литр (моль/л). Если молярная концентрация вещества очень мала, то можно применять дольные единицы: ммоль/л, мкмоль/л, нмоль/л. Особенно часто их используют для биологически активных веществ в биосредах организма, например концентрации свободных аминокислот в крови выражают в ммоль/л, билирубина — в мкмоль/л, а простагландинов — в нмоль/л.

*Плотность*: $\dim \rho = L^{-3}M$; единицы измерения килограмм на кубический метр ($кг/м^3$) и грамм на литр (г/л), которые численно совпадают; применяют также грамм на кубический сантиметр ($г/см^3$) или грамм на миллилитр (г/мл) и др.

*Давление*: $\dim p = L^{-1}MT^2$; основная единица измерения в СИ — паскаль (Па), 1 Па = 1 Н/м; чаще применяют кратные единицы: килопаскаль (кПа) и мегапаскаль (МПа). В силу сложившихся традиций давление продолжают измерять в миллиметрах ртутного столба (особенно устойчиво в медицине и быту: измерение артериального давления, метеопрогнозы), а также в атмосферах. Для перевода этих единиц в единицы СИ используют соотношения: 1 атм = 101325 Па, 1 мм рт. ст = = 133,322 Па.

*Количество электричества*: $\dim Q = TI$; основная единица измерения — кулон; 1 Кл = 1 А·с.

*Массовая доля и объемная доля* — параметры безразмерные. Они могут быть представлены в долях единицы или в процентах. Следует иметь в виду, что процент (%) не является единицей измерения — он лишь указывает на место десятичной запятой в числе. Массовые и объемные доли примесей часто выражают в промилле (‰) или в частях на миллион (ppm). Например, 50 ppm = 0,05 ‰ = 0,005 % = 0,00005.

Безразмерными параметрами являются также относительная плотность одного газа по другому, относительная атомная и молекулярная масса, степень диссоциации.

Безразмерными параметрами являются также аргументы встречающихся в физических уравнениях таких математических функций, как десятичный логарифм (lg), натуральный логарифм (ln), экспонента (exp) и др.

При вычислении различных параметров с размерностями выполняют те же математические операции, что и с числами. Сложение и вычитание можно производить только таких параметров, которые имеют одинаковые размерности. При умножении размерности умножаются, при делении — делятся. Например, для расчета массовой концентрации вещества X в его растворе с известной молярной концентрацией $c(X)$ следует умножить молярную концентрацию X на его молярную массу:

$$\gamma(X) = c(X)M(X).$$

Выполнение этой операции с размерностями приводит к следующему результату:

$$\dim\gamma(X) = (\dim c)(\dim M) = L^{-3}N \cdot MN^{-1} = L^{-3}M.$$

Аналогично выполняют операции и с единицами измерения. Поскольку в химии в практических целях часто пользуются не основными единицами измерения, а дольными, то в расчетные формулы при необходимости вводят переводные множители. Например, для расчета массовой доли вещества X в его растворе с известной молярной концентрацией $c(X)$ при условии применения основных единиц СИ пользуются следующей формулой:

$$\omega(X) = \frac{c(X)M(X)}{\rho}.$$

Массовая доля — безразмерный параметр и анализ размерностей это подтверждает:

$$\dim\omega = \frac{(\dim c)(\dim M)}{\dim\rho} = \frac{L^{-3}N \cdot MN^{-1}}{L^{-3}M} = 1.$$

Однако, как уже упоминалось, молярная концентрация чаще всего имеет единицы измерения моль/л, а плотность — г/мл. С учетом этого в формулу для перевода молярной концентрации в массовую долю вводится коэффициент 1000:

$$\omega(X) = \frac{c(X)M(X)}{1000\rho}.$$

Значение массовой доли в этом случае получается в долях единицы. Если мы хотим получить значение массовой доли в процентах, формулу следует видоизменить:

$$\omega(\mathrm{X}) = \frac{c(\mathrm{X})M(\mathrm{X})}{1000\rho} \cdot 100 = \frac{c(\mathrm{X})M(\mathrm{X})}{10\rho}.$$

Анализ размерностей или единиц измерения очень полезен для проверки правильности выводов формул.

## 5.2. Правила вычисления

В химии, как и в других естественно-научных дисциплинах, все экспериментально полученные данные, а также рассчитанные на их основе результаты являются приближенными величинами. Ни одно измерение нельзя провести абсолютно точно, иными словами, любое измерение совершается с определенной погрешностью. Выполнение расчетов с приближенными величинами также вызывает некоторую погрешность, поэтому очень важно применять правила, позволяющие свести эти погрешности к минимуму. Особенно важным является правильное округление величин.

Значащими цифрами числа являются все его цифры, кроме нулей, расположенных левее первой, отличной от нуля цифры. Например, в числах 205 и 0,00205 по три значащие цифры. В первом числе значащие цифры находятся в разрядах сотен, десятков и единиц, а во втором — в разрядах тысячных, десятитысячных и стотысячных. В правильно интерпретированных экспериментальных данных все значащие цифры, кроме последней, являются точными (надежными), последняя цифра является не вполне точной (ненадежной). При записи экспериментальных данных и рассчитанных величин в виде целых чисел не следует заменять неизвестные цифры нулями.

Допустим, что некоторая величина получена с точностью до одной значащей цифры, например 2, находящейся в разряде сотен. Очевидно, что цифры, приходящиеся на разряды десяток и единиц, неизвестны, поэтому нулями их заменять нельзя, т. е. в этом случае запись 200 (три значащие цифры) является не вполне корректной. В этом случае число рекомендуется записать в степенной форме в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на $10^n$, т. е. как $2 \cdot 10^2$ (одна значащая цифра). Если же величина получена с точностью до двух значащих цифр, например 2 в разряде сотен и 0 в разряде десятков, то ее следует записать так: $2{,}0 \cdot 10^2$. Только в том случае, если чис-

ло имеет три значащие цифры (2 в разряде сотен, 0 в разряде десятков и 0 в разряде единиц), его можно записать как 200. Однако, если есть необходимость точно указать число значащих цифр, его лучше записать как $2{,}00 \cdot 10^2$. Цифры, расположенные справа от знака дробности (десятичной запятой), называются десятичными знаками. В числе $2 \cdot 10^2$ десятичные знаки отсутствуют, в числе $2{,}0 \cdot 10^2$ — один десятичный знак, в числе $2{,}00 \cdot 10^2$ — два.

При округлении приближенного числа все цифры, стоящие справа от округляемой цифры, отбрасываются. Если за округляемой цифрой стоит цифра меньше 5, округляемая цифра остается без изменения (при округлении числа 4,74575 до десятых получаем 4,7). Если за округляемой цифрой стоит цифра больше 5, то округляемая цифра увеличивается на одну единицу (при округлении числа 4,74575 до тысячных получаем 4,746). Если следом за округляемой цифрой стоит 5, то нечетную цифру увеличивают на одну единицу (при округлении числа 4,74575 до десятитысячных получаем 4,7458), а четную оставляют без изменений (при округлении числа 4,74575 до сотых получаем 4,74). Нетрудно заметить, что если первая отбрасываемая цифра 5, то последняя остающаяся цифра в округленном числе всегда четная, поэтому данное правило иногда называют «округление в пользу четного». При округлении промежуточных результатов вычислений рекомендуется оставлять одну запасную цифру.

При сложении и вычитании в окончательном результате нужно оставить столько десятичных знаков, сколько их имелось в исходном числе с наименьшим числом десятичных знаков. Перед выполнением действия исходные числа с большим числом десятичных знаков следует округлить, оставив одну запасную цифру. Пример: 2,11 + 2,1 + 2,111 + + 2,1111. Наименьшее число десятичных знаков имеет второе слагаемое (один), поэтому все остальные слагаемые, имеющие большее число десятичных знаков, предварительно округляют до двух десятичных знаков (второй знак — запасная цифра): 2,11 + 2,1 + 2,11 + 2,11 = 8,43 = 8,4. В ответе запасная цифра (сотые) отбрасывается и оставляется только один десятичный знак, как было у второго слагаемого. Числа, представленные в степенной форме, преобразуют так, чтобы они имели одинаковые показатели степени, равные наибольшему. Пример: $2{,}13 \cdot 10^{-3} - 2{,}13 \cdot 10^{-4} = 2{,}13 \cdot 10^{-3} - 0{,}213 \cdot 10^{-3} = 1{,}92 \cdot 10^{-3}$. В ответе оставлено два десятичных знака, как у уменьшаемого.

При умножении и делении в окончательном результате нужно оставить столько значащих цифр, сколько их имелось в исходном числе с наименьшим числом значащих цифр. Пример: $22{,}4 \cdot 0{,}045 = 1{,}0$. В отве-

те оставлено только две значащие цифры, как во втором множителе. При умножении (делении) чисел в степенной форме $X \cdot 10^n$ показатели степеней складываются (вычитаются). Например:

$$\frac{1{,}20 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}205 \cdot 10^{-4}}{5{,}555 \cdot 10^{-2}} = 0{,}260 \cdot 10^{-5+4-(-2)} = 0{,}260 \cdot 10^{-1} = 0{,}0260.$$

При записи окончательного результата в степенной форме слева от запятой оставляют, как правило, первую значащую цифру числа. В приведенном примере в ответе оставлено три значащие цифры, поскольку среди исходных чисел наименьшее число значащих цифр — 3 — имел первый сомножитель ($1{,}20 \cdot 10^{-5}$).

При преобразовании числа в степенную форму нужно помнить, что перенос десятичной запятой вправо уменьшает показатель степени при 10, а влево — увеличивает. Изменение показателя степени равно числу десятичных разрядов, на которое перенесена десятичная запятая. Примеры: $0{,}0000055 = 5{,}5 \cdot 10^{-6}$ (запятая перенесена на шесть разрядов вправо); $55\,000 = 5{,}5 \cdot 10^4$ (запятая перенесена на четыре разряда влево).

При возведении числа в степень недостоверность полученного числа увеличивается, и это может привести к сокращению числа значащих цифр. Чем больше степень, в которую возводится число, тем в большей степени увеличивается недостоверность. И наоборот, при извлечении корня недостоверность полученного числа по сравнению с подкоренным уменьшается, в результате чего число значащих цифр может увеличиться.

При выполнении вычислений, включающих возведение в степень и извлечение корня, желательно помнить следующие правила:

$$(x \cdot 10^n)^m = x^m \cdot 10^{nm};$$
$$\sqrt[m]{x} = x^{1/m};$$
$$\sqrt[m]{x} \cdot 10^n = x^{1/m} \cdot 10^{n/m}.$$

В том случае если экспериментальные данные или вычисленные результаты отличаются друг от друга на несколько порядков (в десятки, сотни, тысячи раз и т. д.), удобно пользоваться логарифмической формой представления параметров. Например, концентрация ионов водорода в желудочном содержимом и в соке поджелудочной железы различается в норме на 7 порядков, т. е. в 10 млн. раз. Сравнение концентрации ионов водорода в логарифмической форме (величина pH) очень удобно и широко применяется не только в химической практике, но и в медицине, и в быту.

Десятичным логарифмом называется логарифм по основанию 10. Это означает, что десятичный логарифм числа $x$ (обозначается $\lg x$) представляет показатель степени $y$, в которую следует возвести 10, чтобы получить число $x$. Если $x = 10^y$, то $\lg x = y$. Десятичные логарифмы целых степеней числа 10, т. е. имеющих нестепенную часть числа, равную 1, являются целыми числами:

$\lg 10^{-3} = -3$; $\lg 10^{-2} = -2$; $\lg 10^{-1} = -1$; $\lg 1 = 0$; $\lg 10 = 1$; $\lg 10^2 = 2$; $\lg 10^3 = 3$ и т.д.

Десятичные логарифмы остальных чисел, нестепенная часть которых отличается от 1, имеет дробную часть. Целая часть логарифма называется *характеристикой*, а дробная — мантиссой. Десятичные логарифмы всех чисел, лежащих между 1 и 10, имеют характеристику, равную 0; между 10 и 100 — 1, между 100 и 1000 — 2 и т. д. Примеры:

$$\lg 2 = 0{,}3010 \quad \lg 5 = 0{,}6990;$$
$$\lg 20 = 1{,}3010 \quad \lg 50 = 1{,}6990;$$
$$\lg 200 = 2{,}3010 \quad \lg 500 = 2{,}6990.$$

Числа 2, 20 и 200, представленные в степенной форме: $2 \cdot 10^0$; $2 \cdot 10^1$; $2 \cdot 10^2$, имеют одинаковую нестепенную часть и различаются только показателем степени при числе 10, поэтому они имеют одинаковые мантиссы, но разные характеристики. Числа 20 и 50, представленные в степенной форме: $2 \cdot 10^1$; $5 \cdot 10^1$, имеют одинаковые показатели степени при числе 10, но различаются нестепенной частью, поэтому они имеют одинаковые характеристики, но разные мантиссы.

В настоящее время вычисление логарифмов и обратное действие — вычисление функции $10^x$ — выполняются исключительно с помощью вычислительной техники, в учебной практике — на калькуляторах. Логарифмы всех чисел, лежащих в области от 0 до 1, представляются в этом случае как результат суммирования отрицательной характеристики и мантиссы, которая всегда имеет положительное значение. Например, $\lg 0{,}2 = \lg 2 \cdot 10^{-1} = (-1) + 0{,}3010 = -0{,}699$ (этот результат и высвечивается на дисплее). Аналогично: $\lg 0{,}005 = \lg 5 \cdot 10^{-3} = (-3) + 0{,}6990 = -2{,}301$.

Число достоверных значащих цифр совпадает для числа под знаком логарифма и его мантиссы, например: $\lg \mathbf{41{,}09} = 1{,}\mathbf{613736} = 1{,}\mathbf{6137}$ (значащие цифры выделены жирным шрифтом). При нахождении функции $10^x$ число достоверных значащих цифр в получаемом числе равно числу десятичных знаков в показателе степени, например:

$$10^{\mathbf{1{,}6}} = \mathbf{39{,}8} = \mathbf{4} \cdot 10; \quad 10^{\mathbf{1{,}61}} = \mathbf{40{,}7} = \mathbf{41}.$$

При выполнении вычислений, включающих логарифмы, желательно помнить следующие правила:

$$\lg(ab) = \lg a + \lg b;$$
$$\lg(a/b) = \lg a - \lg b;$$
$$\lg a^b = b\lg a;$$
$$\lg \sqrt[b]{a} = {}^1/_b \lg a.$$

В математике достаточно широко применяется показательная функция $y = e^x$, где e — число, к которому неограниченно приближается выражение $(1 + {}^1/_n)^n$ при неограниченном возрастании n; e = 2,1783. Описание некоторых явлений и процессов в физике и физической химии требует применения функции $y = e^x$ и обратной ей функции — логарифма по основанию e, который обозначается ln и называется *натуральным логарифмом*.

Для перехода от десятичных логарифмов к натуральным, и наоборот, можно использовать следующие соотношения:

$$\ln x = 2{,}303\lg x;\ \lg x = 0{,}4343\ln x.$$

В том случае если какую-либо величину нельзя измерить прямым методом или рассчитать по стандартной формуле, с помощью комбинации соотношений, из которых, по крайней мере, одно включает эту величину, составляют уравнение (или систему уравнений). Решение линейных уравнений, т. е. уравнений, содержащих неизвестные в первой степени, обычно требует несложных математических операций: перенос величин из одной части уравнения в другую с изменением знака:

$$x + a = b;\ x = b - a;$$

или умножением обеих частей уравнения на одно и то же число, отличное от 0:

$$ax = b;\ x = b/a \text{ (обе части уравнения умножены на } {}^1/_a).$$

Для решения более сложных уравнений удобно использовать готовые формулы. Ниже приводятся формулы для нахождения корней квадратного уравнения.

Для квадратного уравнения вида $ax^2 + bx + c = 0$ $(a \neq 0)$ выражение $b^2 - 4ac$ называют дискриминантом (D).

При условии, что D > 0, уравнение имеет два действительных корня:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a}.$$

При D = 0 корни совпадают, а при D < 0 уравнение действительных корней не имеет. Если $x$ — параметр, который по смыслу может иметь только положительные значения, корень, имеющий отрицательное значение, автоматически отбрасывается.

Для приведенного квадратного уравнения $x^2 + px + q = 0$ корни вычисляют по следующей формуле:

$$x_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}.$$

## 5.3. Экспериментальные ошибки

Выше уже отмечалось, что все параметры, с которыми приходится иметь дело, имеют приближенную числовую часть. Остановимся на причинах этого явления более подробно.

Первоначальная основа всех параметров — измерение. Все фундаментальные физические константы, из которых в элементарном и основном курсе чаще всего приходится использовать постоянную Авогадро, $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{-23}$ моль$^{-1}$, универсальную газовую постоянную $R$ = = 8,31 Дж/(моль·К) и некоторые другие, были получены путем измерения и дальнейших расчетов.

Для проведения любого измерения необходим прибор, например линейка, секундомер, термометр, весы и т. д. Каждый прибор калиброван с определенной точностью. Сравните, например, медицинские весы для измерения массы человека, точность которых редко превышает 50 г, и аналитические весы, позволяющие измерять массы анализируемых образцов с точностью до 0,1 мг. Однако какими бы точными не были весы, они не позволяют узнать абсолютно точную массу. Иными словами, в любом измерительном приборе заключена какая-то доля несовершенства, обусловливающая приблизительность измерений. В некоторых случаях на точность работы прибора действуют внешние факторы. Например, вся мерная посуда (бюретки, пипетки, измерительные колбы) калиброваны при определенной температуре, однако используют ее не всегда именно при этой температуре; при более высокой температуре стекло расширяется и объем несколько увеличивается, а при более низкой температуре объем уменьшается. Приборы, работающие от внешнего источника тока, реагируют на изменение напряжения, даже если используются стабилизаторы. Совокупность ошибок, связанных с работой прибора (несовершенство прибора, внешние факторы) называется *инструментальной ошибкой*.

К другому типу экспериментальных ошибок относят ошибки метода. Внесение каких-либо веществ в анализируемый образец уже меняет его свойство, и дальнейшее измерение какого-либо параметра проводится по существу, не для анализируемого образца, а для видоизмененного образца. Типичный пример — добавление индикатора для определения кислотности среды. Индикаторы, сами являясь кислотами или основаниями, меняют кислотно-основные свойства образца. В определенных случаях измерительные приборы изменяют физико-химические параметры образцов. Внесение лабораторного термометра в раствор приводит к тому, что измеряется не собственно температура раствора, а температура системы раствор — термометр. То же самое можно сказать и об измерении температуры тела пациента с помощью медицинского термометра. Термометр, хранящийся при более низкой температуре, понижает температуру тела. Конечно, эти погрешности столь малы, что ими пренебрегают, не задумываясь. Однако ошибки, обусловленные использованием того или иного метода, существуют. Особенно это важно учитывать при проведении биохимических тестов, так как наличие множества биологически активных веществ в исследуемой пробе влияет на результаты измерения, а степень удаления или маскировки мешающих веществ зависит от применяемого метода.

К экспериментальным ошибкам относятся также индивидуальные ошибки экспериментатора, связанные с небрежностью в работе, незнанием особенностей использования измерительных приборов и правил работы на них, недостатки органов чувств, чаще всего зрения, что приводит к неточному считыванию показаний со шкалы и т. д. Опасной индивидуальной ошибкой является предвзятость: экспериментатор часто имеет тенденцию снимать показания прибора так, чтобы полученные результаты легче поддавались интерпретации, чтобы разброс измерений был не очень велик и т. д.

Ошибки часто условно подразделяют на систематические, случайные и грубые (промахи). Систематическая ошибка включает, как правило, инструментальную ошибку, ошибку метода и индивидуальные ошибки. Особым случаем систематической ошибки является заведомо неверная постановка задачи.

Происхождение случайных ошибок, проявляющихся в ходе многократных повторных измерений, неизвестно. Они могут быть, например, связаны с неоднородностью вещества и содержанием примесей в используемых реактивах: известно, что абсолютно чистых веществ в природе не существует.

Грубые ошибки возникают в результате серьезных нарушений в работе экспериментатора: неправильного отбора пробы, потери части пробы, использования вместо веществ, указанных в методике, других веществ, неправильного считывания показания прибора, неверной записи экспериментальных данных, ошибки в вычислениях. Грубые ошибки, как правило, легко выявляются. Величины, полученные с грубыми ошибками, отбрасывают.

Сведение систематической ошибки к минимуму (полное устранение невозможно) требует тщательного анализа получаемых экспериментальных данных, применения эталонных (референтных) методов, стандартных образцов, холостых опытов и т. д.

Это связано с большими затратами времени, поэтому перед проведением эксперимента очень важно определить требуемую точность и не тратить время на достижение высокой точности там, где она не нужна.

Систематическая ошибка влияет на правильность измерений. Правильность характеризуется близостью полученного результата к истинному, или действительному, т. е. принятому за истинный. Правильность выражают абсолютной ошибкой $E_{абс}$, которая рассчитывается по формуле:

$$E_{абс} = x_i - x_{ист}, \tag{5.1}$$

где $x_i$ — полученное значение определяемого параметра; $x_{ист}$ — истинное (действительное) значение параметра.

Абсолютная ошибка имеет размерность, совпадающую с размерностью определяемой величины. Более полезную информацию дает относительная ошибка $E_{отн}$:

$$E_{отн} = E_{абс}/x_{ист}. \tag{5.2}$$

Относительная ошибка — безразмерная величина, она может быть представлена в долях единицы или в процентах. Абсолютная и относительная ошибки имеют знак: «плюс», который означает, что результат завышен по сравнению с истинным, знак «минус», который означает, что результат занижен.

**Пример 5.1.** Истинные значения молярной концентрации двух растворов щелочи равны: первого 0,100 моль/л; второго — 0,050 моль/л. Экспериментально для этих растворов были определены следующие значения молярной концентрации: для первого 0,095 моль/л; для второго — 0,055 моль/л. Вычислите абсолютные и относительные ошибки измерения для обоих случаев.

*Решение.* Для расчета абсолютной ошибки воспользуемся формулой (5.1):

1) $E_{абс} = x_i - x_{ист} = 0{,}095$ моль/л $- 0{,}100$ моль/л $= -0{,}005$ моль/л;

2) $E_{абс} = x_i - x_{ист} = 0{,}055$ моль/л $- 0{,}500$ моль/л $= +0{,}005$ моль/л.

Для обоих случаев абсолютная ошибка измерения одинакова по модулю, но в первом случае был получен заниженный результат, а во втором — завышенный.

Относительную ошибку рассчитаем по формуле (5.2):

1) $E_{отн} = E_{абс}/x_{ист} = -0{,}005 : 0{,}1 = -0{,}05$ или $-5$ %;

2) $E_{отн} = E_{абс}/x_{ист} = 0{,}005 : 0{,}05 = +0{,}15$ или $+10$ %.

Очевидно, что чем больше истинное значение измеряемой величины, тем меньше по модулю будет относительная ошибка при одном и том же значении абсолютной ошибки. Отсюда следует очень важный практический вывод: для минимизации относительной ошибки следует определять как можно большую в рамках данного исследования величину (измерять больший объем, большую массу).

Разброс результатов, причиной которого являются случайные ошибки, характеризует воспроизводимость метода. Мерой воспроизводимости является стандартное отклонение. Для его расчета предварительно определяют по формуле (5.3) среднее арифметическое $x_{средн}$ всех параллельных определений $x_i$, затем по формуле (5.4) отклонения результатов отдельных измерений $d_i$ (для каждого отдельно):

$$x_{средн} = \frac{1}{n}\sum x_i; \tag{5.3}$$

$$d_i = x_i - x_{средн}, \tag{5.4}$$

где $n$ — число измерений.

Стандартное отклонение $s$ (иногда его называют *средней квадратичной ошибкой*) вычисляется по формуле (5.5):

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}. \tag{5.5}$$

Зная стандартное отклонение, можно вычислить доверительный интервал при некоторой заданной вероятности. Доверительный интервал устанавливает границы области вокруг экспериментально найденного среднего значения величины, внутри которой с заданной степенью вероятности (обычно от 90 до 99 %) следует ожидать нахожде-

ние истинного значения. Для этого нужно сначала рассчитать по формуле (5.6) стандартное отклонение среднего результата $s_x$:

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}. \tag{5.6}$$

Доверительный интервал $\Delta x$ связан со стандартным отклонением следующим соотношением:

$$\Delta x = s_x t, \tag{5.7}$$

где $t$ — распределение нормированной случайной величины; значение $t$ зависит от числа измерений n и заданной вероятности и приводится в табл. 5.3.

**Таблица 5.3.** Значения коэффициента $t$

| $n-1$ | Доверительная вероятность | | |
|---|---|---|---|
| | **0,90** | **0,95** | **0,99** |
| 1 | 6,31 | 12,7 | 63,6 |
| 2 | 2,92 | 4,30 | 9,93 |
| 3 | 2,35 | 3,18 | 5,84 |
| 4 | 2,13 | 2,78 | 4,60 |
| 5 | 2,02 | 2,57 | 4,03 |
| 6 | 1,94 | 2,45 | 3,71 |
| 7 | 1,90 | 2,37 | 3,50 |
| 8 | 1,86 | 2,31 | 3,36 |
| 9 | 1,83 | 2,26 | 3,25 |
| 10 | 1,81 | 2,23 | 3,17 |

**Пример 5.2.** При определении массы щелочи в шести параллельных экспериментах были получены следующие результаты $m$ (в мг): 136; 134; 136; 133; 136; 135. Вычислите доверительный интервал для истинного значения массы щелочи при доверительной вероятности 95 %.

*Решение.* Среднее арифметическое найдем по формуле (5.3):

$$x_{\text{средн}} = \frac{136+134+136+133+136+135}{6} = 135.$$

По формуле (5.4) вычислим отклонения результатов отдельных измерений:

$$d_1 = 136 - 135 = 1;\ d_2 = 134 - 135 = -1;\ d_3 = 136 - 135 = 1;$$
$$d_4 = 133 - 135 = -2;\ d_5 = 136 - 135 = 1;\ d_6 = 135 - 135 = 0.$$

Следующий этап — расчет стандартного отклонения по формуле (5.5) и затем — стандартного отклонения среднего результата по формуле (5.6):

$$s = \sqrt{\frac{1^2 + (-1)^2 + 1^2 + (-2)^2 + 1^2}{6-1}} = 1{,}265; \qquad s_x = \frac{1{,}265}{\sqrt{6}} = 0{,}5165.$$

Найдем по табл. 5.3 значение $t$ при $n - 1 = 5$ и доверительной вероятности 95 %: $t = 2{,}57$.

Таким образом, доверительный интервал, рассчитанный по формуле (5.7), составит:

$$\Delta x = 0{,}5165 \cdot 2{,}57 = 1{,}325.$$

## Вопросы

5.1. В термодинамике используется величина теплоемкости вещества $C$, которая определяется отношением теплоты $Q$ к температуре $T$: $C = Q/T$. Размерность темплоемкости $\dim C$ равна:
1) $L^2MT^{-2}N^{-1}\Theta^{-1}$; 2) $L^2MT^{-2}\Theta^{-1}$; 3) $L^{-2}MT^2\Theta^{-1}$;
4) $L^2MT^{-2}$; 5) $L^2MT^{-2}N^{-1}$.

5.2. В электрохимии используется величина плотности тока $j$, которая определяется отношением силы тока $I$ к площади $S$: $j = I/S$. Размерность плотности тока $\dim j$ равна:
1) $L^2I$; 2) $L^{-2}I^{-1}$; 3) $L^{-1}I$; 4) $L^2I^2$; 5) $L^{-2}I$.

5.3. В физикохимии поверхностных явлений используется величина адсорбции, имеющая размерность $L^{-2}N$. Адсорбция имеет единицы измерения:
1) моль/м; 2) моль·м$^2$; 3) м/моль; 4) моль/м$^2$; 5) м$^2$/моль.

5.4. В теории растворов и дисперсных систем применяют величину диффузии, имеющую размерность $L^2T^{-1}$. Этой размерности могут соответствовать единицы измерения:
1) м$^2$/сек; 2) см$^2$·мин; 3) см$^2$·сек$^{-1}$; 4) см/сек$^2$; 5) см$^{-2}$·сек$^{-1}$.

5.5. В молекулярно-кинетической теории газов применяется константа Больцмана, равная отношению универсальной газовой постоянной к постоянной Авогадро. Константа Больцмана:
1) является безразмерной величиной; 2) измеряется в Дж/К; 3) измеряется в Дж/моль; 4) измеряется в Дж/(моль·К); 5) измеряется в К/моль; 6) измеряется в К/Дж.

5.6. Для стандартизации растворов кислот в титриметрическом анализе производят взвешивание первичного стандарта. При приготовлении строго заданного объема раствора с точно заданной молярной концентрацией наименьшая ошибка будет допущена при взвешивании (на одинаковых аналитических весах):
1) $Na_2CO_3$; 2) $CaC_2O_4$; 3) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$;
4) $Na_2B_4O_7$; 5) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

# Глава 6

# СТЕХИОМЕТРИЯ. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

## 6.1. Элементарные сведения о химической стехиометрии

Стехиометрия — раздел химии, изучающий количественные отношения между участниками реакции. Количества веществ — реагентов и продуктов — находятся в стехиометрических отношениях, которые фиксируются коэффициентами в уравнениях химических реакций. Можно рассчитать, например, для условной реакции:

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightarrow d\mathrm{D} + f\mathrm{F}$$

а) количество вещества одного реагента по известному количеству вещества другого реагента:

$$n(\mathrm{B}) = \frac{b}{a}n(\mathrm{A}) \quad \text{или} \quad n(\mathrm{A}) = \frac{a}{b}n(\mathrm{B}); \tag{6.1а}$$

б) количество вещества одного из продуктов по известному количеству вещества одного из реагентов:

$$n(\mathrm{D}) = \frac{d}{a}n(\mathrm{A}); \quad n(\mathrm{D}) = \frac{d}{b}n(\mathrm{B}); \quad n(\mathrm{F}) = \frac{f}{a}n(\mathrm{A}); \quad n(\mathrm{F}) = \frac{f}{b}n(\mathrm{B}); \tag{6.1б}$$

в) количество вещества одного продукта по известному количеству вещества другого продукта:

$$n(\mathrm{F}) = \frac{f}{d}n(\mathrm{D}); \quad n(\mathrm{D}) = \frac{d}{f}n(\mathrm{F}); \tag{6.1в}$$

г) количество вещества одного из реагентов по известному количеству вещества одного из продуктов:

$$n(\mathrm{A}) = \frac{a}{d}n(\mathrm{D}); \quad n(\mathrm{A}) = \frac{a}{f}n(\mathrm{F}); \quad n(\mathrm{B}) = \frac{b}{d}n(\mathrm{D}); \quad n(\mathrm{B}) = \frac{b}{f}n(\mathrm{F}). \tag{6.1г}$$

**Пример 6.1.** Вычислите массу хлорида кальция, которая требуется для проведения реакции с ортофосфатом натрия массой 4,92 г.

*Решение.* Запишем уравнение реакции:

$$3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$$

Найдем количество вещества ортофосфата натрия по формуле (2.2):

$$n(Na_3PO_4) = m(Na_3PO_4)/M(Na_3PO_4) = 4{,}92 \text{ г} : 163{,}9 \text{ г/моль} = 0{,}03002 \text{ моль}.$$

Для расчета количества вещества хлорида кальция воспользуемся одной из вышеприведенных формул (6.1а):

$$n(CaCl_2) = \frac{3}{2} n(Na_3PO_4) = 1{,}5 \cdot 0{,}03002 \text{ моль} = 0{,}04503 \text{ моль}.$$

Для расчета массы хлорида кальция воспользуемся формулой (2.2), преобразованной относительно массы:

$$m(CaCl_2) = M(CaCl_2)n(CaCl_2) = 111 \text{ г/моль} \cdot 0{,}04503 \text{ моль} = 5{,}00 \text{ г}.$$

Если в ходе химической реакции могут образоваться разные продукты (например, кислые или средние соли), то необходимо указать либо образующееся вещество, либо количества веществ обоих реагентов. В последнем случае нужно рассмотреть все возможные уравнения, а затем установить соответствие отношения $n(B) : n(A)$ стехиометрии одного из рассмотренных уравнений.

**Пример 6.2.** Какое вещество образуется, если к 50,0 мл раствора ортофосфорной кислоты с молярной концентрацией 0,200 моль/л добавить гидроксид кальция массой 741 мг? Вычислите массу образовавшегося вещества.

*Решение.* В реакции между ортофосфорной кислотой и гидроксидом кальция могут образоваться две разные кислые соли и средняя соль:

$$3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O \text{ (I)}$$

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow CaHPO_4\downarrow + 2H_2O \text{ (II)}$$

$$Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O \text{ (III)}$$

Найдем количество вещества ортофосфорной кислоты по формуле (2.1), преобразованной относительно $n$; переведем единицы измерения объема из миллилитров в литры:

$$n(H_3PO_4) = c(H_3PO_4)V(H_3PO_4) = 0{,}200 \text{ моль/л} \cdot 0{,}0500 \text{ л} = 0{,}0100 \text{ моль}.$$

Количество вещества гидроксида кальция рассчитаем по формуле (2.2), массу гидроксида кальция переведем предварительно из миллиграммов в граммы:

$n(Ca(OH)_2) = m(Ca(OH)_2)/M(Ca(OH)_2) = 0{,}741$ г : 74,1 г/моль = 0,0100 моль.

Как видно из приведенных выше уравнений реакций (I) — (III), молярное отношение $n(Ca(OH)_2)/n(H_3PO_4) = 1$ соответствует образованию гидроортофосфата кальция $CaHPO_4$. В соответствии с уравнением (II) и формулой (6.1б):

$$n(CaHPO_4) = n(Ca(OH)_2) = n(H_3PO_4) = 0{,}0100 \text{ моль}.$$

Для расчета массы образовавшейся соли воспользуемся формулой (2.2), преобразованной относительно массы:

$$m(CaHPO_4) = M(CaHPO_4)n(CaHPO_4) = 136{,}1 \text{ г/моль} \cdot 0{,}0100 \text{ моль} = 1{,}36 \text{ г}.$$

Часто для проведения реакций один из реагентов берут в заведомом избытке. Стехиометрический расчет проводят только по тому веществу, которое не находилось в избытке, т. е. прореагировало полностью. Если необходимо установить, какой из реагентов взят в избытке, составляют шаблон сравнения количеств веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (без знака равенства):

$$n(B) ? \frac{b}{a} n(A).$$

Затем рассчитывают количества веществ B и A; количество вещества A умножают на коэффициент $b/a$; после чего сравнивают полученные значения. Если справедливо

$$n(B) > \frac{b}{a} n(A),$$

то в избытке находилось вещество B. И наоборот, если справедливо

$$n(B) < \frac{b}{a} n(A),$$

то в избытке находилось вещество A.

**Пример 6.3.** Сульфат хрома(III) массой 7,84 г растворили в воде, после чего к полученному раствору добавили раствор аммиака объемом 20,0 мл с концентрацией 4,50 моль/л. Вычислите массу образовавшегося гидроксида хрома(III).

*Решение.* Взаимодействие веществ описывается уравнением:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

Вычислим количество вещества сульфата хрома(III) по формуле (2.2):

$$n[Cr_2(SO_4)_3] = m[Cr_2(SO_4)_3]/M\,[Cr_2(SO_4)_3] =$$
$$= 7{,}84 \text{ г} : 392{,}2 \text{ г/моль} = 0{,}02000 \text{ моль}.$$

Для расчета количества вещества аммиака воспользуемся формулой (2.1), преобразованной относительно $n$; переведем единицы измерения объема из миллилитров в литры:

$$n(NH_3) = c(NH_3)V(NH_3) = 4{,}50 \text{ моль/л} \cdot 0{,}0200 \text{ л} = 0{,}0900 \text{ моль}.$$

Поскольку $n(NH_3) < 6n[Cr_2(SO_4)_3]$, так как 0,0900 моль $< 6 \cdot 0{,}0200$ моль, то количество вещества $Cr(OH)_3$ определяется количеством вещества аммиака, который прореагировал полностью:

$$n[Cr(OH)_3] = {}^2/_6 n(NH_3) = 0{,}0900 \text{ моль} : 3 = 0{,}0300 \text{ моль}.$$

Окончательный ответ получаем по формуле (2.2), преобразованной относительно $m$:

$$m[(Cr(OH)_3] = M[Cr(OH)_3]n[Cr(OH)_3] = 103 \text{ г/моль} \cdot 0{,}0300 \text{ моль} = 3{,}09 \text{ г}.$$

## 6.2. Закон эквивалентов

Стехиометрические соотношения между реагирующими веществами являются основой титриметрического анализа. Сущность титриметрического анализа заключается в измерении объема титранта (раствора с известной концентрацией), затраченного на реакцию с определяемым веществом. Процесс постепенного добавления титранта к анализируемой пробе называется *титрованием*, а момент завершения реакции — *точкой эквивалентности*.

Для расчетов в титриметрическом анализе используют стандартные формулы, основанные на законе эквивалентов. Обратимся к определению понятия *химический эквивалент*.

Химический эквивалент — реальная или условная частица вещества, которая в обменной реакции вступает в реакцию с одним протоном или замещает его в соединениях, а в окислительно-восстановительных реакциях отдает или присоединяет один электрон.

Например, в реакции

$$H_2S + KOH \rightarrow KHS + H_2O$$

эквивалентом сероводорода будет 1 молекула $H_2S$ (реальная частица), а в реакции

$$H_2S + 2KOH \rightarrow K_2S + 2H_2O$$

эквивалентом того же вещества будет ${}^1/_2$ молекулы $H_2S$ (условная частица). Для реакции

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2$$

эквивалент сероводорода равен $^1/_6H_2S$, поскольку $S^{2-} - 6e^- \rightarrow S^{4+}$.

Одно и то же вещество может иметь несколько эквивалентов; определить химический эквивалент можно только исходя из конкретной химической реакции. Величина, показывающая, какая доля реальной частицы (молекулы, иона, атома, радикала) соответствует эквиваленту, получила название *фактора эквивалентности* ($^1/_z$).

В обменных реакциях величина $z$ равна суммарному заряду (без учета знака) обменивающихся ионов ($z$ — всегда целое положительное число). В реакции

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ba(OH)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3BaSO_4\downarrow$$
$$^1/_zAl_2(SO_4)_3 = {}^1/_6\ [z = 2\ (\text{число ионов}) \cdot 3\ (\text{заряд})].$$

В дальнейшем любой титрант будем обозначать Т, а любое анализируемое вещество Х. В соответствии с законом эквивалентов количества веществ эквивалентов реагирующих соединений равны:

$$n(^1/_zX) = n(^1/_zT). \qquad (6.2)$$

Естественно, что факторы эквивалентности титранта $^1/_zT$ и анализируемого вещества $^1/_zX$ могут не совпадать.

Количество вещества эквивалента рассчитывают по формуле, аналогичной формуле (2.2):

$$n(^1/_zX) = \frac{m(X)}{M(^1/_zX)}, \qquad (6.3)$$

где $M(^1/_zX)$ — молярная масса эквивалента вещества, связанная с молярной массой вещества соотношением:

$$M(^1/_zX) = {}^1/_zM(X). \qquad (6.4)$$

Для удобства расчетов в титриметрическом анализе используют вспомогательный способ выражения состава раствора — молярную концентрацию эквивалента $c(^1/_zX)$:

$$c(^1/_zX) = n(^1/_zX):V. \qquad (6.5)$$

Молярная концентрация эквивалента вещества и молярная концентрация вещества связаны следующим соотношением:

$$c(^1/_zX) = zc(X). \qquad (6.6)$$

В том случае если фактор эквивалентности равен 1, молярная концентрация эквивалента вещества равна молярной концентрации веще-

ства. Во всех других случаях молярная концентрация эквивалента вещества всегда больше молярной концентрации вещества во столько раз, во сколько раз эквивалент меньше реальной частицы.

**Пример 6.4.** Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты $c(H_2SO_4) = 0{,}1$ моль/л в реакции полного обмена протонов.

*Решение.* Серная кислота в реакции полного обмена протонов теряет два протона, следовательно, фактор эквивалентности равен $^1/_2$. Для решения необходимо воспользоваться соотношением (6.6):

$$c(^1/_2H_2SO_4) = 2c(H_2SO_4) = 2 \cdot 0{,}1 \text{ моль/л} = 0{,}2 \text{ моль/л}.$$

**Пример 6.5.** Вычислите молярную массу эквивалента каждого из реагентов следующей реакции:

$$Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O.$$

*Решение.* Молекула фосфорной кислоты теряет один протон, следовательно $^1/_zH_3PO_4 = 1$, поскольку молярное соотношение $n(Ca(OH)_2)/n(H_3PO_4) = 1{:}2$, $^1/_zCa(OH)_2 = {}^1/_2$. Рассуждать можно и так: поскольку гидроксид кальция обменивает два однозарядных иона ($OH^-$ на $H_2PO_4^-$), его фактор эквивалентности равен $^1/_2$. С одной формульной единицей гидроксида кальция вступили в реакцию две формульные единицы ортофосфорной кислоты, следовательно, фактор эквивалентности $H_3PO_4$ равен 1. Таким образом, молярная масса эквивалента ортофосфорной кислоты совпадает с ее молярной массой и равна 98,0 г/моль. Молярная масса эквивалента гидроксида кальция относительно приведенной реакции в 2 раза меньше молярной массы, что следует из соотношения (6.4):

$$M(^1/_2Ca(OH)_2) = \frac{1}{2}M(Ca(OH)_2) = 0{,}5 \cdot 74{,}1 \text{ г/моль} = 37{,}0 \text{ г/моль}.$$

**Пример 6.6.** Бромид алюминия массой 80,1 г находится в растворе объемом 1,50 л. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента нитрата алюминия для реакции, описываемой уравнением:

$$AlBr_3 + 3AgNO_3 \rightarrow 3AgBr\downarrow + Al(NO_3)_3.$$

*Решение.* Суммарный заряд обменивающихся ионов по модулю равен 3 (три однозарядных бромид-иона обменены на три однозарядных нитрат-иона). Отсюда $^1/_zAlBr_3 = {}^1/_3$. Вычислим молярную массу эквивалента бромида алюминия, воспользовавшись формулой (6.4):

$$M(^1/_3AlBr_3) = \frac{M(AlBr_3)}{3} = \frac{267 \text{ г/моль}}{3} = 89{,}0 \text{ г/моль}.$$

Количество вещества эквивалента бромида алюминия рассчитаем по формуле (6.3):

$$n(\tfrac{1}{3}\,AlBr_3) = \frac{m(AlBr_3)}{M(\tfrac{1}{3}\,AlBr_3)} = \frac{80{,}1\ г}{89{,}0\ г/моль} = 0{,}900\ моль.$$

Для получения окончательного ответа проведем расчет по формуле (6.5):

$$c(\tfrac{1}{3}\,AlBr_3) = \frac{n(\tfrac{1}{3}\,AlBr_3)}{V_{раствора}} = \frac{0{,}900\ моль}{1{,}50\ л} = 0{,}600\ моль/л.$$

## 6.3. Титриметрический анализ

Для успешного проведения титриметрического анализа необходимо, как правило, решить три задачи:

1) нужно знать точную концентрацию титранта (понятие «точная концентрация» здесь применяется условно; ясно, что, оперируя экспериментальными данными, имеющими приблизительный характер, мы лишь оговариваем степень точности; в рамках данного курса точной будем называть такую концентрацию, которая в числовом выражении имеет три значащие цифры);

2) нужно знать точные объемы растворов реагирующих веществ, т.е. титранта и анализируемого вещества (здесь также точность подразумевает наличие не менее трех значащих цифр);

3) нужно правильно выбирать реакцию для определения и надежно фиксировать точку эквивалентности.

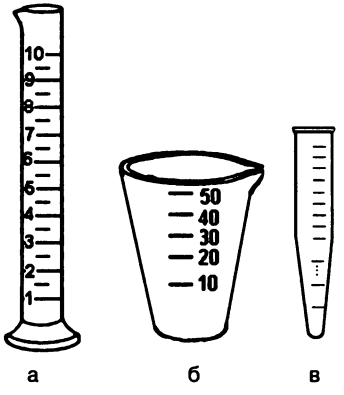



**Рис. 6.1.** Мерная посуда для приблизительного измерения объемов растворов: а — мерный цилиндр; б — мензурка; в — измерительная пробирка

Для измерения объемов растворов используют мерную посуду. Для вспомогательных растворов используют мерную посуду, позволяющую измерять объем приблизительно. Для этих целей чаще всего используют мерные цилиндры, мензурки и измерительные пробирки (рис. 6.1).

Для измерения объемов титрантов и анализируемых растворов используют мерную посуду, позволяющую производить измерения более точно: мерные колбы, пипетки, бюретки (рис. 6.2).

Чаще всего целью анализа является определение массы анализируемого со-

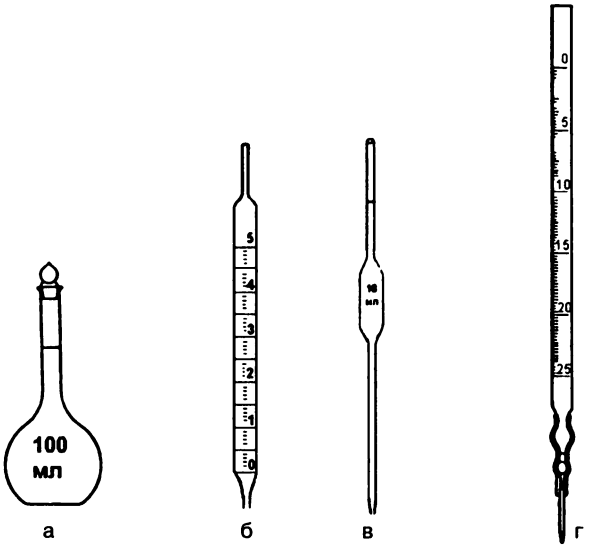



**Рис. 6.2.** Мерная посуда для точного измерения объемов растворов: а — мерная колба; б — градуированная пипетка; в — пипетка Мора; г — бюретка

единения $m(X)$. С учетом формулы (6.3) закон эквивалентов можно представить следующим образом:

$$m(X):M(^1/_zX) = c(^1/_zT)V(T). \qquad (6.7)$$

Технически титриметрический анализ осуществляют путем постепенного добавления титранта из бюретки к анализируемому раствору, находящемуся в колбе, пока не завершится реакция. Для получения нескольких результатов титрования чаще всего применяют метод пипетирования. С этой целью анализируемую пробу растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе определенного объема ($V_{колбы}$). Для каждого титрования с помощью пипетки отмеряют часть приготовленного раствора, которую называют *аликвотной долей* ($V_{пипетки}$). Сущность метода пипетирования схематично приведена на рис. 6.3.

В методе пипетирования стандартная формула для расчета массы анализируемого вещества имеет следующий вид:

$$m(X) = \frac{c(^1/_zT)V(T)M(^1/_zX)V_{колбы}}{V_{пипетки}}. \qquad (6.8)$$

Следует иметь в виду, что величины объемов в приведенной формуле должны иметь одинаковые единицы измерения.

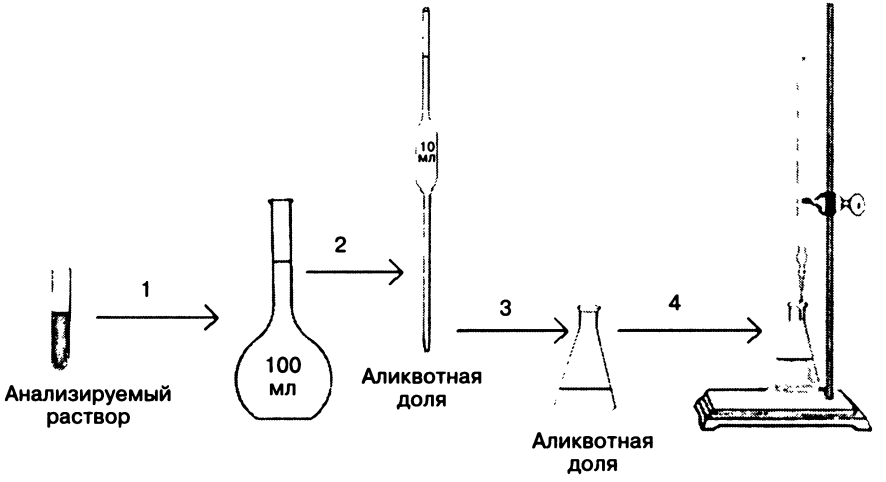



**Рис. 6.3.** Метод пипетирования: 1 — анализируемый раствор без потерь переносят в мерную колбу, которую предварительно ополаскивают дистиллированной водой; количество анализируемого вещества в исходной пробе равно количеству анализируемого вещества в растворе, приготовленном в мерной колбе; 2 — из мерной колбы с помощью пипетки Мора отбирают аликвотную долю; молярная концентрация анализируемого вещества в растворе должна быть одинаковой в мерной колбе и пипетке, поэтому пипетка должна быть сухой или ополоснута раствором, взятым из мерной колбы; 3 — количество анализируемого вещества в пипетке и в колбе для титрования должно быть одинаковым; колба для титрования должна быть ополоснута дистиллированной водой; 4 — перед титрованием в колбу для титрования добавляют вспомогательные растворы и индикатор (при необходимости).

В титриметрии используют реакции разных типов. Протолитические реакции лежат в основе кислотно-основного титрования; если титрант является кислотой, то метод называют *ацидиметрией*, если щелочью — *алкалиметрией*. Редокс-реакции используются в окислительно-восстановительном титровании (перманганатометрия, иодиметрия, броматометрия, дихроматометрия и др.). Существуют также методы осадительного (аргентометрия, меркурометрия) и комплексометрического титрования.

Различают три основных способа титрования: прямое, косвенное и обратное. При прямом титровании титрант прибавляют непосредственно к анализируемому раствору:

$$X + T \rightarrow \text{продукты реакции.}$$

Для расчетов в прямом титровании используют формулу (6.2).

При косвенном титровании к анализируемому раствору (X) добавляют нефиксируемый избыток вспомогательного реагента (R), а оттитровывают продукт реакции (P):

$$X + R \text{ (нефиксированный избыток)} \rightarrow P + ...$$
$$P + T \rightarrow \text{продукты реакции.}$$

Очевидно, что $n(^1/_zP) = n(^1/_zX)$, а $n(^1/_zT) = n(^1/_zP)$. Поэтому и в случае косвенного титрования для расчетов используют формулу (6.2).

При обратном титровании к анализируемому раствору добавляют фиксированный избыток вспомогательного титранта и затем оттитровывают его остаток:

$$X + R \text{ (фиксированный избыток)} \rightarrow \text{продукты реакции.}$$
$$R \text{ (остаток в первой реакции)} + T \rightarrow \text{продукты реакции.}$$

Из закона эквивалентов (6.2) следует, что

$$n(^1/_zR) = n(^1/_zX) + n(^1/_zT).$$

Следовательно, для расчетов в обратном титровании используют следующую формулу:

$$n(^1/_zX) = n(^1/_zR) - n(^1/_zT). \qquad (6.9)$$

**Пример 6.7.** Вычислите массу карбоната натрия в растворе объемом 250 мл, если на титрование 10,0 мл этого раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 15,2 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией $c(HCl) = 0{,}1010$ моль/л.

*Решение.* Это пример прямого ацидиметрического титрования. Титрование карбоната натрия хлороводородной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого протекает в соответствии с уравнением:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

Из приведенного уравнения следует, что эквивалент определяемого вещества — $Na_2CO_3$ — равен $^1/_2$ $Na_2CO_3$. Таким образом, $M(1/2Na_2CO_3) = 0{,}5 \cdot 105{,}989$ г/моль = 52,99 г/моль. Эквивалент титранта — HCl.

Для расчета массы карбоната натрия в анализируемой пробе воспользуемся стандартной формулой (6.8):

$$m(Na_2CO_3) = \frac{c(HCl)V(HCl)M(^1/_z\,Na_2CO_3)V_{колбы}}{V_{пипетки}}.$$

Подставим в приведенную формулу данные условия задачи, предварительно переведя объемы из миллилитров в литры:

$$m(Na_2CO_3) = \frac{0{,}1010 \text{ моль/л} \cdot 0{,}0152 \text{ л} \cdot 52{,}99 \text{ г/моль} \cdot 0{,}250 \text{ л}}{0{,}01 \text{ л}} = 2{,}03 \text{ г}.$$

**Пример 6.8.** К 10,0 мл анализируемого раствора гидросульфита калия добавили 10,0 мл раствора иода с концентрацией $c(^1/_2\ I_2) = 0{,}0428$ моль/л. На реакцию с непрореагировавшим иодом затрачено 8,7 мл титранта с концентрацией $c(Na_2S_2O_3) = 0{,}0232$ моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию анализируемого раствора.

*Решение.* Это пример обратного иодометрического титрования. Иод взят в виде фиксированного избытка. Часть его реагирует с анализируемым веществом:

$$KHSO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow KHSO_4 + 2HI$$

Не вступивший в первую реакцию иод оттитровывается тиосульфатом натрия:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Определим факторы эквивалентности реагирующих веществ:

$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-;\ ^1/_z(I_2) = 1/2;$$

$$HSO_3^- + H_2O - 2e^- \rightarrow HSO_4^- + 2H^+;\ ^1/_z(KHSO_3) = 1/2;$$

$$2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-};\ ^1/_z(Na_2S_2O_3) = 1.$$

Для решения воспользуемся законом эквивалентов, записанным в виде:

$$n(^1/_z ox) = n(^1/_z red_1) + n(^1/_z red_2),$$

или применительно к данной задаче:

$$n(^1/_2 I_2) = n(^1/_2 KHSO_3) + n(Na_2S_2O_3).$$

Выразим количества веществ эквивалентов через молярные концентрации эквивалентов и объемы растворов, преобразовав формулу (6.5):

$$c(^1/_2 I_2)V(I_2) = c(^1/_2 KHSO_3)V(KHSO_3) + c(Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3).$$

Преобразуем приведенное выражение относительно $c(^1/_2 KHSO_3)$:

$$c(^1/_2 I_2)V(I_2) = c(^1/_2 KHSO_3)V(KHSO_3) + c(Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3);$$

$$c(1/2\,KHSO_3) = \frac{c(1/2\,I_2)V(I_2) - c(Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3)}{V(KHSO_3)}.$$

После подстановки и расчетов получаем:

$$c(1/2\,KHSO_3) = \frac{0{,}0428\ \text{моль/л} \cdot 0{,}01\ \text{л} \cdot 0{,}0232\ \text{моль/л} \cdot 0{,}0087\ \text{л}}{0{,}01\ \text{л}} = 0{,}02262\ \text{моль/л}.$$

Для расчета молярной концентрации гидросульфита калия воспользуемся преобразованной формулой (6.6):

$$c(KHSO_3) = 0{,}5c(^1/_2 KHSO_3) = 0{,}5 \cdot 0{,}02262\ \text{моль/л} = 0{,}0113\ \text{моль/л}.$$

**Пример 6.9.** Анализируемый раствор пероксида водорода массой 10,0 г разбавили водой до 200 мл в мерной колбе. К пробе полученного раствора объемом 20,0 мл прибавили избыток иодида калия и 20 мл раствора серной кислоты с концентрацией $c(H_2SO_4)$ = 2 моль/л. На титрование выделившегося иода пошло 15,65 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией $c(Na_2S_2O_3)$ = = 0,0980 моль/л. Вычислите массовую долю пероксида водорода в анализируемом растворе.

*Решение.* Это пример косвенного иодиметрического титрования. Пероксид водорода реагирует с иодидом калия в присутствии серной кислоты:

$$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + I_2 + K_2SO_4$$

В приведенной реакции эквивалентом пероксида водорода является $^1/_2H_2O_2$, а эквивалентом иода — $^1/_2I_2$. Следовательно,

$$n(^1/_2H_2O_2) = n(^1/_2I_2).$$

Образовавшийся иод оттитровывается тиосульфатом натрия:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Поскольку, как было показано в примере 6.8, эквивалентом тиосульфата натрия в данной реакции является $Na_2S_2O_3$, будет справедливо:

$$n(Na_2S_2O_3) = n(^1/_2I_2);\ \text{следовательно,}\ n(^1/_2H_2O_2) = n(Na_2S_2O_3).$$

Для расчета массы пероксида водорода в анализируемой пробе воспользуемся стандартной формулой (6.8):

$$m(H_2O_2) = \frac{c(Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3)M(^1/_2H_2O_2)V_{колбы}}{V_{пипетки}};$$

$$M(1/2H_2O_2) = 0{,}5M(H_2O_2) = 0{,}5 \cdot 34{,}0 = 17{,}0\ \text{г/моль}.$$

Подставим в приведенную формулу данные условия задачи, переведя, как и в предыдущих примерах, миллилитры в литры, и справочную величину $M(^1/_2H_2O_2)$:

$$m(H_2O_2) = \frac{0{,}0980\ \text{моль/л} \cdot 0{,}01565\ \text{л} \cdot 17{,}0\ \text{г/моль/л} \cdot 0{,}2\ \text{л}}{0{,}02\ \text{л}} = 0{,}2607\ \text{г}.$$

Для расчета массовой доли пероксида водорода в анализируемом растворе воспользуемся формулой (2.4), подставив рассчитанную по результатам титрования массу пероксида водорода и массу анализируемого раствора, приведенную в условии задачи:

$$\omega(H_2O_2) = \frac{m(H_2O_2)}{m_{раствора}} = \frac{0{,}2607\ \text{моль}}{10{,}0\ \text{г}} = 0{,}0261\ \text{или}\ 2{,}61\ \%.$$

## 6.4. Избранные методы титриметрического анализа

### 6.4.1. Ацидиметрия

В ацидиметрии в качестве титранта используют преимущественно соляную кислоту, так как азотная кислота как окислитель может вступать в побочные реакции, не предусмотренные стехиометрией основной реакции, а серная кислота в ряде случаев может образовывать осадки, что также может влиять на правильность анализа. Концентрация хлороводорода в титранте колеблется обычно в диапазоне от 0,05 до 0,2 моль/л. Применение более разбавленных растворов приводит к ухудшению фиксирования точки конца титрования. Применение более концентрированных растворов нецелесообразно, так как в одной капле раствора содержится значительное количество вещества титранта. Это приводит к увеличению ошибки титрования.

Раствор хлороводорода нельзя приготовить по точной массе исходного вещества из-за его летучести, поэтому титрант готовят приблизительной концентрации разбавлением концентрированного раствора, а затем его стандартизуют. В качестве первичных стандартов для раствора HCl используют декагидрат тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (буру) или декагидрат карбоната натрия $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (соду). В основе стандартизации лежат следующие реакции:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 2NaCl + 4H_3BO_3$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

Ацидиметрически можно определять основания и соли, вступающие в необратимое взаимодействие с сильными кислотами.

Реакции между кислотами и основаниями не сопровождаются, как правило, какими-либо внешними эффектами, поэтому для фиксирования точки эквивалентности используют индикаторы. Кислотно-основные индикаторы — слабые кислоты или основания, степень ионизации которых определяется концентрацией ионов $H^+$. Обозначим индикатор-кислоту HInd. В водном растворе устанавливается следующее равновесие:

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$

Чем больше концентрация ионов $H^+$ в анализируемом растворе, тем меньше степень ионизации индикатора. Молекулярная форма HInd и ионная форма $Ind^-$ индикатора имеют разную окраску. Таким образом,

концентрация ионов $H^+$ влияет на соотношение концентраций HInd и $Ind^-$, что, в свою очередь, определяет характер или интенсивность окраски.

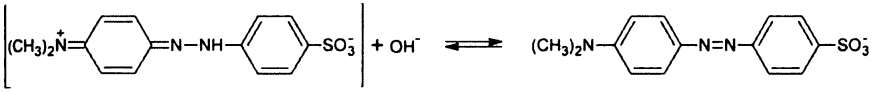
Концентрацию ионов водорода часто выражают с помощью величины водородного показателя pH, который приближенно можно определить как десятичный логарифм, взятый со знаком минус, концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg c(H^+) \qquad (6.10)$$

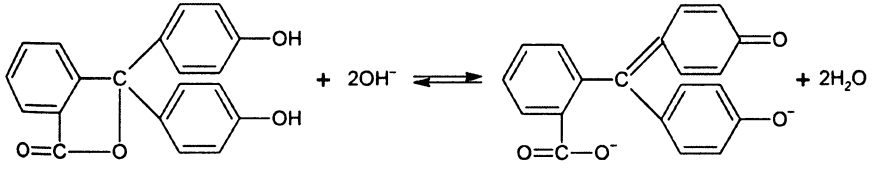
Более точное определение водородного показателя будет дано в главе 14.

Все кислотно-основные индикаторы изменяют окраску не скачкообразно, а плавно, т. е. в определенном интервале значений pH, называемом *интервалом перехода*. В кислотно-основном титровании чаще других применяют фенолфталеин и метилоранж.

Метилоранж меняет свою окраску с оранжевой на желтую в интервале от 3,1 до 4,0.




Интервал перехода фенолфталеина лежит в щелочной среде (8,3—0,5).




В табл. 6.1. приведены интервалы перехода окраски наиболее часто используемых кислотно-основных индикаторов.

Для точного фиксирования точки эквивалентности необходимо, чтобы значение pH раствора, соответствующее точке эквивалентности, попадало в интервал перехода окраски индикатора. Проблему выбора индикатора удобно решать с помощью графиков зависимости $pH = f(V_{титранта})$, которые называются кривыми титрования. На рисунке 6.4 представлена кривая титрования сильного основания сильной кислотой.

На кривой титрования выделяется скачок титрования — резкое изменение pH раствора при незначительном добавлении титранта

**Таблица 6.1.** Важнейшие кислотно-основные индикаторы

| Индикатор | Переход окраски | Интервал pH |
|---|---|---|
| Тропеолин 00 | красная — желтая | 1,3—3,2 |
| Метиловый оранжевый | красная — оранжево-желтая | 3,1—4,0 |
| Бромфеноловый синий | желтая — синяя | 3,0—4,6 |
| Метиловый красный | красная — желтая | 4,2—6,2 |
| Нейтральный красный | красная — янтарно-желтая | 6,8—8,4 |
| Фенолфталеин | бесцветная — малиново-красная | 8,2—10,0 |
| Тимолфталеин | бесцветная — синяя | 9,3—10,5 |
| Ализариновый красный | фиолетовая — желтая | 10,0—12,0 |

(в пределах одной капли). Точка эквивалентности всегда находится в пределах скачка титрования. При титровании сильного основания сильной кислотой (и, наоборот, сильным основанием сильной кислоты) точка эквивалентности находится на линии нейтральности, pH = 7, а скачок титрования лежит между значениями pH = 4 и pH = 10. Таким образом, если для титрования используется реакция между сильной кислотой и сильным основанием, фиксировать точку эквивалентности можно как с помощью метилоранжа, так и с помощью фенолфталеина.

При ацидиметрическом титровании слабого основания в точке эквивалентности образуется соль, гидролизующаяся по катиону.

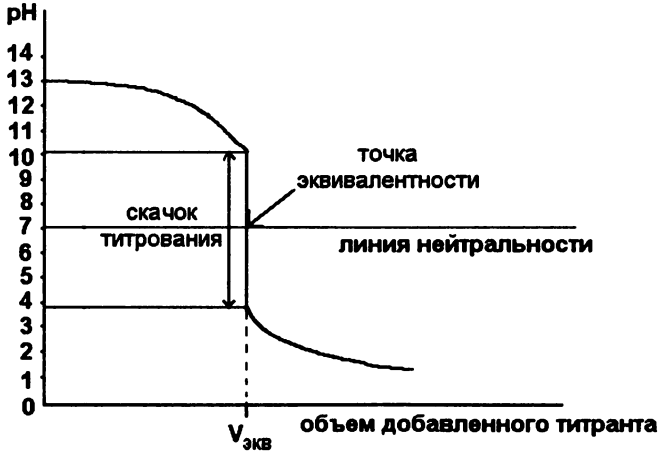



**Рис. 6.4.** Кривая титрования сильного основания сильной кислотой (ацидиметрическое определение щелочи)

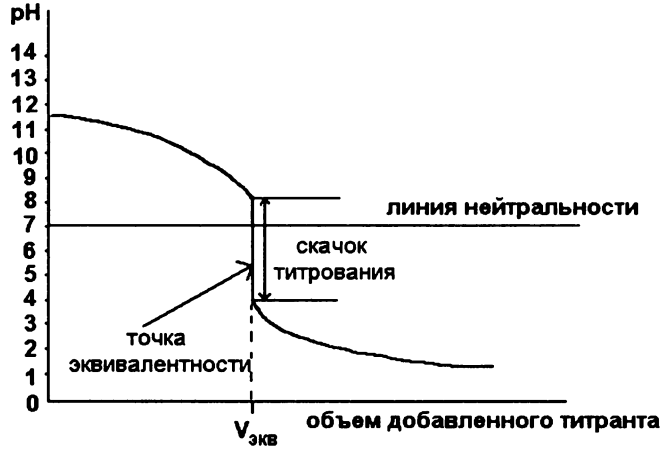



**Рис. 6.5.** Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

Водный раствор такой соли имеет кислую реакцию среды, следовательно, точка эквивалентности лежит ниже линии нейтральности (рис. 6.5.).

Скачок титрования на рис. 6.5 у́же, чем на рис. 6.4, и смещен в кислую область. Скачок титрования будет тем у́же, чем слабее титруемое основание. Очевидно, что в этом случае для фиксирования точки эквивалентности нельзя использовать фенолфталеин, так как интервал перехода его окраски лежит вне скачка титрования. При титровании слабого основания сильной кислотой следует использовать индикатор, имеющий интервал перехода в умеренно кислой области; чаще всего применяют метилоранж.

При ацидиметрическом титровании солей слабых двухосновных кислот, например карбонатов, фиксируются две точки эквивалентности, соответствующие двум последовательным реакциям:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Первая точка эквивалентности лежит в слабощелочной среде (причина этого будет рассмотрена в главе 14), а вторая — в кислой, так как при этом образуется угольная кислота. Кривая титрования карбоната натрия соляной кислотой представлена на рис. 6.6.

На приведенном рисунке видно два скачка титрования: первый соответствует завершению образования иона $HCO_3^-$, а второй —

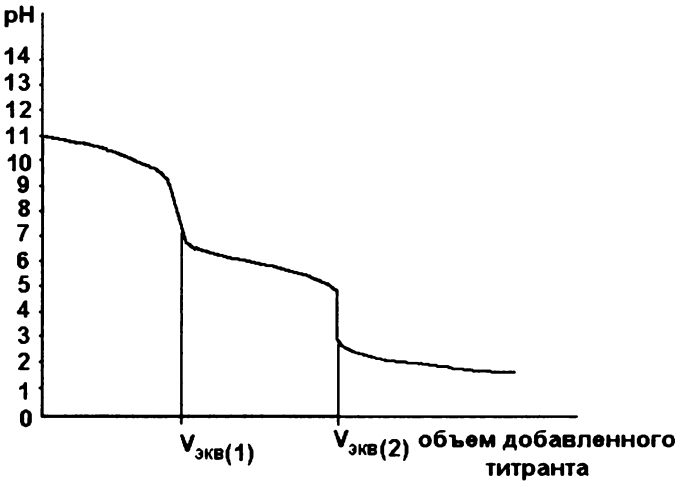



**Рис. 6.6.** Кривая титрования карбоната натрия сильной кислотой

угольной кислоты. Ясно, что объем титранта, соответствующий второй точке эквивалентности, в 2 раза больше объема титранта, соответствующего первой точке эквивалентности. Первый скачок титрования, лежащий примерно в интервале от pH = 9 до pH = 7, более размыт по сравнению со вторым скачком титрования, находящимся в кислой области примерно в интервале от pH = 5 до pH = 3. Очевидно, что первый скачок титрования можно зафиксировать с помощью фенолфталеина, а второй — с помощью метилоранжа. Возможность раздельного фиксирования двух точек эквивалентности позволяет определять количества веществ карбонатов и гидрокарбонатов при совместном присутствии. На кривой титрования смеси $Na_2CO_3$ + $NaHCO_3$ объем $V_{экв(2)}$ смещается вправо, таким образом $V_{экв(2)} > 2V_{экв(1)}$. Объем $V_{экв(1)}$ пропорционален количеству вещества гидрокарбонат-иона, а объем $V_{экв(2)}$ пропорционален сумме количества вещества гидрокарбонат-иона и удвоенного количества вещества карбонат-иона.

Раздельное фиксирование двух точек эквивалентности позволяет также определять карбонат-ионы и гидроксид-ионы при совместном присутствии. В этом случае объем $V_{экв(1)}$ пропорционален сумме количества вещества гидроксид-иона и количества вещества карбонат-иона, а объем $V_{экв(2)}$ пропорционален удвоенному количеству вещества карбонат-иона.

**Пример 6.10.** Гидроксид натрия некоторое время хранился в открытой склянке. Для проведения анализа на степень чистоты препарата образец массой 0,115 г растворили в дистиллированной воде и оттитровали раствором серной кислоты $c(H_2SO_4) = 0{,}087$ моль/л. На титрование в присутствии фенолфталеина было затрачено 14,80 мл, а в присутствии метилоранжа — 15,40 мл титранта. Вычислите массовые доли основного вещества и примесей в образце.

*Решение.* В результате неправильного хранения гидроксида натрия в образце можно ожидать примеси карбоната натрия и воды. В основе анализа лежат следующие реакции:

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Из приведенных уравнений следует, что фактор эквивалентности серной кислоты в этих реакциях равен $1/2$. Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента серной кислотой по формуле (6.6):

$$c(^1/_2H_2SO_4) = 2c(H_2SO_4) = 2 \cdot 0{,}087 \text{ моль/л} = 0{,}174 \text{ моль/л}.$$

Фактор эквивалентности карбоната натрия в описанной методике равен $1/2$, а фактор эквивалентности гидроксида натрия — 1.

Титрование с применением фенолфталеина заканчивают, когда в растворе устанавливается pH в диапазоне от 8,3 до 10,5. К этому моменту оттитровывается все количество гидроксида натрия и половина количества карбоната натрия, который превращается в гидрокарбонат:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$

При последующем титровании смеси кислотой в присутствии метилоранжа определяется вторая половина количества карбоната натрия:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

Таким образом, объем титранта, соответствующий количеству карбоната натрия $V'$, равен удвоенной разнице между результатами титрования с метилоранжем $V_{мо}$ и фенолфталеином $V_{фф}$:

$$V' = 2(V_{мо} - V_{фф}) = 2(15{,}40 - 14{,}80) = 1{,}2 \text{ мл}.$$

Массу карбоната натрия рассчитаем по формуле, полученной преобразованием (6.7) относительно массы:

$$m(Na_2CO_3) = V'(H_2SO_4)c(^1/_2H_2SO_4)M(^1/_2Na_2CO_3) =$$
$$= 0{,}0012 \text{ л} \cdot 0{,}174 \text{ моль/л} \cdot 53 \text{ г/моль} = 0{,}0111 \text{ г}.$$

Рассчитаем объем титранта, эквивалентный содержанию гидроксида натрия:

$$V'' = V_{мо} - V' = 15{,}40 - 1{,}2 = 14{,}20 \text{ мл}.$$

Массу гидроксида натрия рассчитаем по формуле, аналогичной для расчета массы карбоната натрия:

$$m(\text{NaOH}) = V''(\text{H}_2\text{SO}_4)c(^1/_2\text{H}_2\text{SO}_4)M(\text{NaOH}) =$$
$$= 0{,}0142 \text{ л} \cdot 0{,}174 \text{ моль/л} \cdot 40 \text{ г/моль} = 0{,}0988 \text{ г}.$$

Рассчитаем массовую долю основного вещества — карбоната натрия — в анализируемом образце:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{\text{образца}}} = \frac{0{,}0988 \text{ г}}{0{,}115 \text{ г}} = 0{,}859 \text{ или } 85{,}9 \text{ \%}.$$

Рассчитаем массовую долю примеси — карбоната натрия:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{образца}}} = \frac{0{,}0111 \text{ г}}{0{,}115 \text{ г}} = 0{,}0965 \text{ или } 9{,}65 \text{ \%}.$$

На долю воды и нетитруемых примесей приходится 100 % – 85,9 % – – 9,65 % = 4,45 %.

## 6.4.2. Алкалиметрия

В алкалиметрии в качестве титранта используют растворы щелочей: гидроксида натрия или гидроксида калия. Растворы щелочей также не готовят по точной массе, поскольку щелочи даже при правильном хранении содержат небольшое количество карбонатов. Для приготовления раствора щелочи для титрования сначала получают концентрированный (≈ 50 %) раствор щелочи. Растворимость карбоната натрия в концентрированном растворе NaOH очень мала, и он выпадает в осадок. После фильтрования раствор разбавляют приблизительно до концентрации 0,1 моль/л, после чего его стандартизуют. Первичным стандартом в алкалиметрии является преимущественно дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Стандартизация протекает соответственно уравнению реакции:

$$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Алкалиметрию используют для определения кислот и некоторых солей, гидролизующихся по катиону, т. е. имеющих кислую реакцию среды. При титровании сильных кислот для фиксирования точки эквивалентности можно использовать как фенолфталеин, так и метилоранж, поскольку скачок титрования при правильно подобранных концентрациях лежит в достаточно большом интервале значений pH (от 10 до 4). Кривая титрования сильных кислот щелочами является зеркальным отражением кривой титрования щелочей сильными кислотами (рис. 6.7).

При титровании слабой кислоты в точке эквивалентности образуется соль, гидролизующаяся по аниону. Скачок титрования смещается в

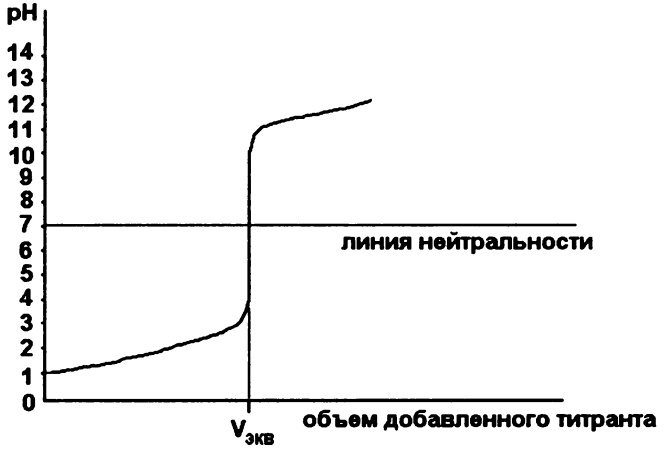



**Рис. 6.7.** Кривая алкалиметрического титрования сильной кислоты

щелочную область (рис. 6.8), поэтому для фиксирования точки эквивалентности нельзя использовать метилоранж. Чаще всего в этом случае используют фенолфталеин.

Алкалиметрию используют для определения кислотности желудочного сока. Различают следующие показатели: концентрацию свободной соляной кислоты, концентрацию связанной соляной кислоты и общую кислотность. Связанная соляная кислота находится в виде хлороводо-

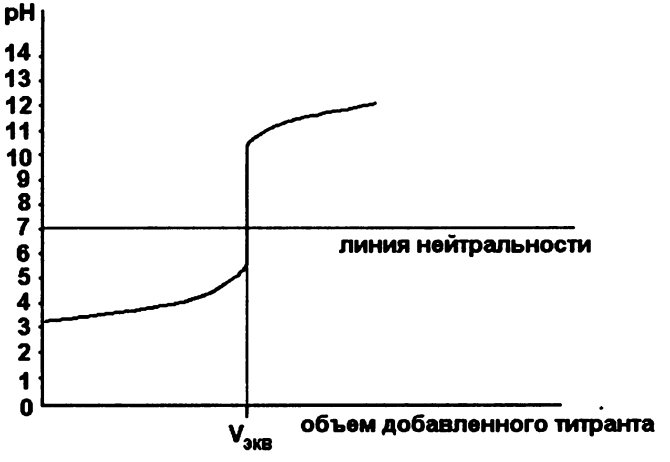



**Рис. 6.8.** Кривая алкалиметрического титрования слабой кислоты

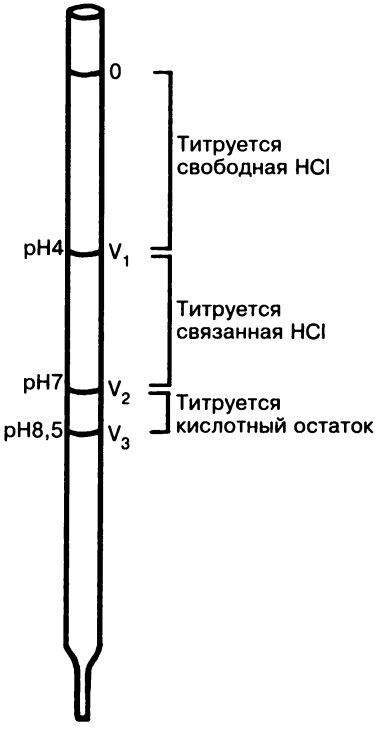



**Рис. 6.9.** Определение кислотности желудочного сока

родных солей белков и некоторых других азотсодержащих соединений: $[RNH_3]^+Cl^-$. Общая кислотность определяется концентрацией не только HCl, но и кислых солей фосфорной кислоты, а также некоторых органических кислот, ионизация которых в присутствии сильной кислоты — HCl — подавлена.

При титровании сильной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия с такой же концентрацией вся кислота практически вступает в реакцию при pH 4. Реакция взаимодействия катионных форм белков со щелочью заканчивается при pH 6—7:

$$[RNH_3]^+Cl^- + OH^- \rightarrow RNH_2 + H_2O + Cl^-$$

Соли слабых кислот, как уже было сказано, гидролизуются по аниону, и их водные растворы имеют слабощелочную реакцию среды. В силу этого зафиксировать окончание реакции взаимодействия суммы слабых кислот (HB) со щелочью можно только в щелочной области:

$$HB + OH^- \rightarrow H_2O + B^-$$

Таким образом, для определения всех трех показателей необходимо найти 3 точки эквивалентности (рис. 6.9).

Практически это осуществляется применением различных индикаторов, имеющих подходящие интервалы переходы окраски.

Обычно кислотность желудочного сока выражают в титрационных единицах (ТЕ); 1 ТЕ = 1 ммоль/л. Нормальными показателями считаются общая кислотность 40 ТЕ (натощак), 60 ТЕ (базальная секреция), до 120 ТЕ (стимуляция гистамином); свободная кислотность соответственно 20 ТЕ, 40 ТЕ и 110 ТЕ.

Алкалиметрию используют также для оценки качества продуктов питания, потому что в большинстве продуктов при порче накапливается кислота, например при прокисании молока.

### 6.4.3. Перманганатометрия

Перманганатометрия относится к окислительно-восстановительным методам титрования. Титрантом метода является перманганат калия $KMnO_4$. Перманганат калия — сильный окислитель и вступает в реакции со многими восстановителями. Определение чаще всего проводится в кислой среде, при этом в большинстве случаев перманганат-ион $MnO_4^-$ количественно восстанавливается до иона марганца $Mn^{2+}$ в соответствии с полуреакцией:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной массе исходного вещества, так как он всегда содержит примесь оксида марганца $MnO_2$, который образуется при окислении органических веществ из окружающей среды. Водные растворы перманганата калия недостаточно устойчивы, так как перманганат-ион $MnO_4^-$ окисляет органические вещества, содержащиеся в воде, и саму воду:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 4OH^-$$

Эта реакция протекает настолько медленно, что правильно приготовленный раствор перманганата калия может храниться достаточно долго. Очевидно, что реакция ускоряется в кислой среде. Установлено, что реакция ускоряется на свету, поэтому растворы перманганата калия хранят в темных склянках. Не рекомендуется держать раствор перманганата калия длительное время в бюретках. Катализатором приведенной выше реакции является оксид марганца $MnO_2$. Это пример автокатализа: катализатором является один из продуктов реакции. По этой причине начавшийся процесс изменения состава титранта будет постоянно ускоряться.

Титрант готовят приблизительной несколько больше заданной концентрации и выдерживают в течение 10–12 дней, после чего фильтруют через стеклянный фильтр. Использовать для этих целей бумажный фильтр нельзя, так как перманганат калия окисляет целлюлозу, в результате чего образуется оксид марганца $MnO_2$.

После фильтрования раствор перманганата калия стандартизуют по дигидрату щавелевой кислоты или оксалату натрия в соответствии с уравнением:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

При появлении в растворе осадка или коричневых пятен при заполнении бюреток, что означает появление оксида марганца(IV), раствор обязательно фильтруют и повторно стандартизуют.

Одним из преимуществ перманганатометрического титрования является возможность фиксирования точки эквивалентности без использования индикатора. Первая избыточная (после достижения точки эквивалентности) капля титранта окрашивает титруемый раствор в розовый цвет, что и является сигналом прекращения титрования. Следует иметь в виду, что розовая окраска, возникающая в конце титрования, неустойчива вследствие протекающей реакции:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

Прямым перманганатометрическим методом можно определить большинство восстановителей. Примеры:

1) определение солей железа(II):

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

2) определение пероксида водорода:

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

3) определение нитритов:

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

В слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах перманганат-ион восстанавливается до оксида марганца(IV) в соответствии с полуреакцией:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

При недостаточной кислотности титруемого раствора стехиометричность процесса нарушается, так как параллельно образуются два разных продукта восстановления перманганат-иона: $Mn^{2+}$ и $MnO_2$. По этой же причине перманганатометрическое титрование никогда не проводят быстро: скорость титрования не должна превышать 2—3 мл в минуту. При одновременном добавлении большой порции титранта в подкисленный анализируемый раствор кислотность локально может понижаться настолько, что при этом начинает проходить побочная реакция. Визуально это можно заметить по появлению коричневых пятен на стенках колбы для титрования.

Для определения окислителей используют обратное титрование. Например, для определения дихромат-ионов к анализируемой пробе добавляют фиксированный избыток восстановителя, например, соли железа(II), чаще всего используют для этих целей соль Мора $Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_2$, наименее из всех солей железа(II) подверженную окислению кислородом воздуха:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Ионы железа(II), не вступившие в реакцию с дихромат-ионами, оттитровываются перманганатом калия:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Косвенную перманганатометрию можно применять для определения индифферентных в окислительно-восстановительном плане веществ. Для определения содержания ионов кальция их осаждают избытком оксалата натрия по реакции:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$$

Осадок оксалата кальция тщательно промывают, а затем растворяют в разбавленной соляной кислоте; выделившуюся при этом щавелевую кислоту титруют перманганатом калия:

$$CaC_2O_4 + 2HCl \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^- + H_2C_2O_4$$

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

## 6.4.4. Иодометрия и иодиметрия

Иодиметрия — прямой метод титрования с помощью раствора молекулярного иода $I_2$. Иодометрия — косвенный метод, в котором в качестве вспомогательного реагента применяется иодид калия, а титрантом является раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. Таким образом, оба метода основаны на одной полуреакции: $I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$. В иодиметрии она используется в прямом направлении (слева направо), а в иодометрии — в обратном (справа налево).

Иодиметрия не имеет широкого применения, так как иод является достаточно слабым окислителем и вступает в реакции с ограниченным кругом восстановителей. Можно сказать, что иодиметрия используется для селективного определения сильных восстановителей. Иод мало растворяется в воде, однако его растворимость в присутствии иодида калия значительно увеличивается за счет образования комплексного иона $I_3^-$. Титрант можно приготовить из исходного образца иода, поскольку иод легко очищается с помощью возгонки. Раствор иода неустойчив, молярная концентрация его эквивалента меняется со временем. Она может уменьшаться за счет летучести иода и взаимодействия иода с материалом пробок (иод реагирует с корковыми и резиновыми пробками). Концентрация иода может и увеличиваться, так как содержащийся в растворе иодид калия медленно окисляется кислородом воздуха по реакции:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

Реакция ускоряется на свету, поэтому растворы иода для титрования хранят в склянках темного стекла при пониженной температуре.

Иодиметрически определяют содержание мышьяка(III), олова(II). В основе определения мышьяка(III) лежит реакция:

$$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow Na_3AsO_4 + 2HI$$

Иодиметрическое определение нельзя проводить в щелочных растворах, потому что иод при этом диспропорционирует:

$$I_2 + 2OH^- \rightarrow IO^- + I^- + H_2O$$

Эта реакция сильно искажает стехиометричность процесса.

В качестве индикатора в иодиметрии используют раствор крахмала; первая избыточная капля иода реагирует с крахмалом, при этом образуется соединение интенсивно синего цвета.

В отличие от иодиметрии иодометрия широко применяется в химическом анализе.

Иодометрия используется для определения окислителей. Вспомогательный раствор — раствор иодида калия — является неустойчивым, особенно при недостаточно правильном хранении. Как было упомянуто выше, иодид-ион окисляется кислородом воздуха, поэтому раствор иодида калия, как и раствор иода, содержащий иодид калия, должен храниться в склянках темного стекла. Растворы, имеющие даже слабо-желтый цвет, в количественном анализе не применяют. Иногда в иодометрии используют сухой иодид калия.

Титрант — раствор тиосульфата натрия — нельзя приготовить по точной навеске. Это связано с тем, что в приготовленном растворе в первые дни уменьшается концентрация тиосульфата натрия. Это связано с деятельностью тиобактерий, разлагающих тиосульфат-ион, при этом образуются сульфит-ион, сульфат-ион и элементная сера. По истечении 2 недель молярная концентрация тиосульфата перестает уменьшаться. Соблюдение по возможности стерильных условий при приготовлении раствора тиосульфата натрия и добавление в него веществ, останавливающих действие бактерий, таких, как хлороформ, иодид ртути(II) и бензоат натрия, способствуют повышению стабильности титранта. Устойчивость раствора $Na_2S_2O_3$ максимальна при pH 9. При pH < 5 из раствора тиосульфата натрия выделяется сера по уравнению реакции:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S\downarrow$$

Эта реакция протекает даже под действием угольной кислоты, поэтому растворы тиосульфата натрия всегда готовят на прокипяченной воде.

Стандартизацию раствора тиосульфата натрия чаще всего проводят по иодату калия. К точной массе $KIO_3$ добавляют иодид калия и серную кислоту, в результате чего выделяется иод:

$$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 \rightarrow 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Выделившийся иод титруют приготовленным раствором тиосульфата натрия:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6 \text{ (тетратионат натрия).}$$

В реакцию с тиосульфатом натрия практически только иод вступает в реакцию стехиометрически. Более сильные окислители окисляют ион $S_2O_3^{2-}$ до других политионат-ионов или сульфатов, поэтому тиосульфат натрия не используется для прямого определения окислителей.

В иодометрии индикатор — раствор крахмала — добавляют непосредственно перед точкой эквивалентности, когда весь выделившийся иод практически оттитрован и раствор приобретает слабо-желтую окраску. Чем больше в растворе иода, тем полнее он поглощается крахмалом с образованием иод-крахмального соединения. Иод из этого соединения выделяется медленно, что может привести к завышенному результату титрования. Раствор крахмала подвергается микробной порче, поэтому его применяют свежеприготовленным (срок хранения не более 2 дней).

Иодометрически можно определять пероксид водорода и другие пероксиды ($Na_2O_2$, $BaO_2$ и др):

$$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + I_2 + K_2SO_4$$

(в присутствии молибдат-иона $MoO_4^{2-}$ в качестве катализатора), соединений мышьяка (V):

$$H_3AsO_4 + 2KI + 2HCl \rightarrow H_3AsO_3 + I_2 + 2KCl + H_2O$$

солей меди(II):

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$$

Во всех случаях иод оттитровывается, как обычно, тиосульфатом натрия.

Большое практическое значение имеет иодометрическое определение растворенного кислорода в природной воде (метод Винклера). Анализируемую пробу сначала обрабатывают избытком соли марганца(II) в присутствии иодида калия и гидроксида калия. Первоначально образующийся белый осадок гидроксида марганца(II)

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow$$

быстро реагирует с растворенным $O_2$ с образованием гидроксида марганца (III) коричневого цвета

$$4Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Mn(OH)_3$$

После подкисления протекает реакция, в ходе которой выделяется иод:

$$2Mn(OH)_3 + 2I^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + I_2 + 3H_2O$$

Завершается определение реакцией между иодом и тиосульфат-ионом.

Иодометрически можно определять концентрацию ионов, не обладающих свойствами окислителей в водной среде, например ионов $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$, а также ионов $Pb^{2+}$. Эти ионы количественно осаждаются хромат-ионами:

$$Me^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow MeCrO_4\downarrow$$

Образовавшийся осадок фильтруют, промывают и затем растворяют в хлорной кислоте:

$$2MeCrO_4 + 2H^+ \rightarrow 2Me^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

К фильтрату добавляют избыток иодида калия, в результате чего образуется иод:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

## 6.4.5. Другие титриметрические методы

В качестве титрантов используют следующие окислители: дихромат калия (дихроматометрия), соли церия(IV) (цериметрия), бромат калия (броматометрия), нитрит натрия (нитритометрия).

Среди методов титрования, основанных на реакциях осаждения, наиболее широко применяется аргентометрия. Используя растворы нитрата серебра, можно определять хлорид-, бромид-, иодид-ионы и другие ионы, которые образуют нерастворимые соли с ионом серебра. Основным недостатком метода является большая дороговизна нитрата серебра.

При прямом титровании галогенид-ионов, например хлорид-иона, по реакции

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

точку эквивалентности определяют с помощью хромата калия (метод Мора). После полного осаждения хлорид-иона осаждается хромат серебра:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

Окончание титрования фиксируют по появлению в бесцветном растворе слабо-розового окрашивания.

Для определения галогенид-ионов можно использовать обратное титрование (метод Фольгарда). К анализируемому раствору, содержащему, например, бромид-ион, добавляют фиксированный избыток нитрата серебра. Бромид осаждается количественно по реакции:

$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr \downarrow$$

Избыток не вступившего в основную реакцию иона $Ag^+$ титруют с помощью тиоцианат-иона:

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN \downarrow$$

В качестве индикатора применяют ионы железа(III), реагирующие с избыточными тиоцианат-ионами с образованием соединения ярко-красного цвета:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow FeSCN^{2+}$$

К другим методам осаждения относится меркурометрия, основанная на способности ионов $Hg_2^{2+}$ образовывать осадки с галогенид-ионами, например:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2$$

В методах, основанных на реакциях комплексообразования, применяют преимущественно натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА натрия). Реакции этого соединения с ионами металлов рассматриваются в главе 16.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

6.1. Как классифицируются титриметрические методы анализа по способу титрования? Приведите примеры.

6.2. Как классифицируются титриметрические методы анализа по используемой реакции? Приведите примеры.

6.3. Какие требования предъявляются к реакциям, используемым для прямого титрования?

6.4. Какие титранты применяют в ацидиметрии и алкалиметрии?

6.5. Объясните, почему растворы щелочей и большинства кислот, использующихся в прямом титровании, необходимо стандартизовать?

6.6. Приведите примеры индикаторов, применяемых в кислотно-основном и окислительно-восстановительном титровании.

6.7. Приведите пример безиндикаторного титриметрического определения.

6.8. Какие индикаторы следует выбрать при определении следующих веществ ацидиметрическим титрованием: KOH, $NaHCO_3$, $NH_3$? Дайте пояснения.

6.9. Какие индикаторы следует выбрать при определении следующих веществ алкалиметрическим титрованием: $HNO_3$, HCOOH? Дайте пояснения.

6.10. Чему равен фактор эквивалентности вещества, указанного в схемах первым:

а) $NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$;

б) $H_3PO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$;

в) $H_2O_2 + NaOH \rightarrow NaHO_2 + H_2O$.

6.11. Какие вещества можно определять:

а) прямым перманганатометрическим титрованием;

б) обратным перманганатометрическим титрованием?

6.12. Приведите пример вещества, которое можно определить как прямым алкалиметрическим титрованием, так и прямым перманганатометрическим титрованием.

6.13. Приведите пример вещества, которое можно определить как косвенным иодиметрическим титрованием, так и прямым перманганатометрическим титрованием.

6.14. Чему равен фактор эквивалентности вещества, указанного в схемах первым:

а) $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + K_2SO_4 + H_2O$;

б) $NaBrO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow NaBr + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$;

в) $H_2S + Br_2 \rightarrow S + HBr$;

г) $KIO_3 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow KI + Na_2SO_4 + H_2O$.

6.15. Чему равен фактор эквивалентности восстановителей в реакциях, представленных следующими схемами:

а ) $I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + NaI$;

б) $H_2O_2 + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 + O_2 + KOH + H_2O$;

в) $H_2O_2 + H_2S \rightarrow H_2SO_4 + H_2O$;

г) $NH_4Cl + NaNO_2 \rightarrow N_2 + H_2O + NaCl$.

6.16. Чему равен фактор эквивалентности окислителей в следующих реакциях:

а ) $NaNO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + NO + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$;

б) $KClO + H_2O_2 \rightarrow O_2 + KCl + H_2O$;

в) $2K_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 2K_2SO_4 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$;

г) $K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$.

6.17. Чему равен фактор эквивалентности солей в следующих реакциях:

а) $2CrCl_3 + 3H_2O_2 + 10KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$;

б) $2NH_3 + 2H_2O + FeCl_2 \rightarrow 2NH_4Cl + Fe(OH)_2\downarrow$;
в) $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$;
г) $H_2S + 2FeCl_3 \rightarrow S + 2FeCl_2 + 2HCl$.

6.18. Рассчитайте молярную массу эквивалента:
а) фосфорной кислоты в реакции полного обмена протонов;
б) сульфата железа(III) в реакции полного обмена ионов железа;
в) гидрокарбоната кальция в реакции полного обмена ионов кальция.

6.19. Гидрофосфат натрия количеством вещества 0,04 моль находится в растворе объемом 0,8 л. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента этой соли для реакций:
а) взаимодействия с избытком сильной кислоты;
б) взаимодействия с избытком щелочи.

6.20. Сульфат железа(III) массой 10,0 мг находится в растворе объемом 1,5 мл. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента сульфата железа(III) для реакции полного обмена ионов железа.

6.21. Сульфат железа(II) массой 10,0 мг находится в растворе объемом 1,5 мл. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента сульфата железа(II) для реакции окисления ионов железа.

6.22. Для проведения химической реакции требуется сульфат магния массой 18 г. Какой объем раствора с концентрацией $c(^1/_2MgSO_4)$ = = 20 ммоль/л содержит эту массу вещества?

6.23. Для проведения химической реакции требуется сульфат марганца массой 18 мг. Какой объем раствора с концентрацией $c(^1/_2MnSO_4)$ = 0,02 моль/л содержит эту массу вещества?

6.24. Молярная концентрация окислителя в растворе равна 0,01 моль/л. Вычислите молярную концентрацию эквивалента окислителя, принимая во внимание химизм реакции:
$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + ...$

6.25. Молярная концентрация окислителя в растворе равна 0,025 моль/л. Вычислите молярную концентрацию эквивалента окислителя, принимая во внимание химизм реакции:
$(NH_4)_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + ...$

6.26. Молярная концентрация окислителя в растворе равна 10 моль/л. Вычислите молярную концентрацию эквивалента окислителя, принимая во внимание химизм реакции: $NaIO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + ...$

6.27. Молярная концентрация эквивалента кислоты в растворе равна 0,2 моль/л. Рассчитайте ее молярную концентрацию в растворе, учтя, что фактор эквивалентности рассчитывался для реакции:
$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$.

6.28. Молярная концентрация эквивалента кислоты в растворе равна 0,02 моль/л. Рассчитайте ее молярную концентрацию в растворе, учтя, что фактор эквивалентности рассчитывался для реакции: $H_2SO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 + Na_2SO_4$.

6.29. Молярная концентрация эквивалента кислоты в растворе равна 15 моль/л. Рассчитайте ее молярную концентрацию в растворе, учтя, что фактор эквивалентности рассчитывался для реакции: $H_2C_2O_4 + NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + H_2O$.

6.30. На титрование 15,0 мл раствора карбоната натрия в присутствии метилоранжа было затрачено 10,0 мл раствора хлороводородной кислоты $c(HCl) = 0{,}075$ моль/л. Вычислите молярную концентрацию раствора карбоната натрия.

6.31. На титрование 15,0 мл раствора карбоната натрия в присутствии фенолфталеина было затрачено 10,0 мл раствора хлороводородной кислоты $c(HCl) = 0{,}075$ моль/л. Вычислите молярную концентрацию раствора карбоната натрия.

6.32. Какой объем раствора хлороводородной кислоты $c(HCl) = 0{,}065$ моль/л необходимо затратить на титрование 0,1 г тетрабората натрия?

6.33. Какой объем раствора азотной кислоты $c(HNO_3) = 0{,}065$ моль/л необходимо затратить на титрование 0,1 г гидроксида лития?

6.34. Чему равна масса гидроксида натрия, если на титрование затрачено 15,1 мл соляной кислоты $c(HCl) = 0{,}103$ моль/л?

6.35. Чему равна масса хлороводорода, если на титрование затрачено 15,1 мл раствора гидроксида натрия $c(NaOH) = 0{,}103$ моль/л?

6.36. В растворе содержится по 10 мг гидроксида натрия и карбоната натрия. Вычислите, какой объем раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,095 моль/л пойдет на титрование этого раствора в присутствии метилоранжа.

6.37. В растворе содержится по 5 ммоль гидроксида калия и карбоната калия. Вычислите, какой объем соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода, равной 0,105 моль/л пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина.

6.38. В растворе содержится по 5 ммоль гидрокарбоната калия и карбоната калия. Вычислите, какой объем азотной кислоты с молярной концентрацией 0,115 моль/л пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина.

6.39. В растворе содержится по 10 мг гидрокарбоната натрия и карбоната натрия. Вычислите, какой объем азотной кислоты с молярной концентрацией 0,115 моль/л пойдет на титрование этого раствора в присутствии метилоранжа.

6.40. Вычислите массу уксусной кислоты, находившейся в растворе, если известно, что на титрование было затрачено 20,50 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией, равной 0,1145 моль/л.

6.41. Вычислите массу карбоната натрия, содержащегося в 250 мл раствора, если известно, что на титрование 10 мл раствора было затрачено 12,5 мл раствора хлороводородной кислоты $c(HCl)$ = = 0,110 моль/л. Титрование проводилось в присутствии метилоранжа.

6.42. Проба муравьиной кислоты массой 2,32 г разбавлена водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора затрачено 7,2 мл титранта с концентрацией $c(KOH)$ = 0,150 моль/л. Рассчитайте массовую долю муравьиной кислоты в исходном растворе.

6.43. Водный раствор аммиака массой 2,12 г разбавлен в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора затрачено 8,4 мл титранта с концентрацией $c(HCl)$ = 0,107 моль/л. Рассчитайте массовую долю аммиака в исходном растворе.

6.44. Какой объем раствора перманганата калия $c(KMnO_4)$ = 0,05 моль/л пойдет на титрование смеси, состоящей из 1,0 г соли Мора и 1,0 г хлорида железа(II)?

6.45. Рассчитайте молярную концентрацию раствора перманганата калия, если известно, что его 40,0 мл окислили массу $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$, для нейтрализации которой нужно 30,0 мл раствора гидроксида натрия $c(NaOH)$ = 0,05 моль/л.

6.46. Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида натрия, если известно, что его 40,0 мл полностью нейтрализовали такую массу $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$, для окисления которой нужно 30,0 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией 0,01 моль/л.

6.47. К 5,0 мл сероводородной воды добавлено 8,0 мл раствора иода с концентрацией $c(^1/_2I_2)$ = 0,05 моль/л. На титрование непрореагировавшего иода затрачено 3,0 мл раствора тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,008 моль/л. Вычислите массу сероводорода, содержащегося в 1 л такой воды.

6.48. К 200 мл подкисленного раствора с концентрацией $c(^1/_6K_2Cr_2O_7)$ = = 0,025 моль/л добавили 300 мл раствора с концентрацией $c(KI)$ = = 0,02 моль/л. Какую массу перманганата калия необходимо добавить к полученной смеси для полного окисления иодид-ионов?

6.49. Для определения массы соли Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ в 1 л раствора взяли пробу 5,0 мл. На титрование в кислой среде затрачено 6,8 мл титранта с концентрацией $c(^1/_5KMnO_4)$ = 0,052 моль/л. Проведите расчет по результатам титрования.

6.50. Загрязненный примесями образец дигидрата щавелевой кислоты массой 1,300 г растворили в колбе на 100 мл. На титрование 10,0 мл полученного раствора перманганатом калия в кислой среде было затрачено 20,0 мл титранта, $c(KMnO_4)$ = 0,008 моль/л. Рассчитайте массовую долю основного вещества в образце.

6.51. Раствор пероксида водорода массой 1,0 г перенесли в мерную колбу на 100 мл и разбавили водой. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора было затрачено 12,50 мл раствора перманганата калия $c(^1/_5KMnO_4)$ = 0,045 моль/л. Рассчитайте массовую долю пероксида водорода в исходном растворе.

6.52. К 200 мл подкисленного раствора оксалата натрия добавили 0,1896 г перманганата калия. Для окисления избытка оксалата натрия к смеси понадобилось добавить 100 мл раствора с концентрацией $c(^1/_5KMnO_4)$ = 0,04 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию раствора оксалата натрия.

6.53. К 400 мл подкисленного раствора с концентрацией $c(FeSO_4)$ = = 0,025 моль/л добавили 0,4 г брома. Какой объем раствора с концентрацией $c(^1/_5KMnO_4)$ = 0,04 моль/л необходим для полного окисления ионов железа?

6.54. Образец нитрата аммония растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. К аликвотной доле полученного раствора объемом 10,0 мл добавили 20,00 мл раствора щелочи с концентрацией 0,095 моль/л. Перед титрованием раствор прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование оставшейся щелочи израсходовали 8,55 мл раствора серной кислоты с концентрацией $c(H_2SO_4)$ = 0,05 моль/л. Вычислите исходную массу соли.

6.55. Образец хлорида аммония массой 0,15 г растворили в воде, к полученному раствору добавили 30,0 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,115 моль/л и затем прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование избытка щелочи израсходовали 6,30 мл раствора серной кислоты с концентрацией $c(^1/_2H_2SO_4)$ = 0,105 моль/л. Вычислите массовую долю примесей в исходном образце.

6.56. Вычислите массу хромата калия $K_2CrO_4$ в колбе вместимостью 100 мл по результатам титрования: к аликвотной доле объемом 10,0 мл добавлено 15,0 мл раствора соли Мора с концентрацией

0,05 моль/л. На титрование затрачено 8,0 мл титранта с концентрацией $c(^1/_5KMnO_4)$ = 0,045 моль/л.

6.57. Образец технического тетрагидрата хромата натрия массой 0,5 г растворили в мерной колбе на 100 мл. К 10,0 мл полученного раствора добавили 20,0 мл раствора сульфата железа(II) с молярной концентрацией, равной 0,055 моль/л, на титрование было затрачено 11,0 мл раствора перманганата калия с концентрацией $c(^1/_5KMnO_4)$ = 0,05 моль/л. Вычислите массовую долю тетрагидрата хромата натрия в образце.

6.58. Бромную воду массой 85 г перенесли в колбу на 250 мл и разбавили водой до метки. К 10,0 мл полученного раствора добавили 20,0 мл раствора соли Мора с концентрацией 0,065 моль/л. На титрование затрачено 10,5 мл раствора перманганата калия с концентрацией $c(^1/_5KMnO_4)$ = 0,06 моль/л. Вычислите массовую долю брома в бромной воде.

6.59. 100 г хлорной воды перенесли в мерную колбу на 250 мл, разбавили водой до метки. К аликвотной доле объемом 10,0 мл добавили 20,0 мл раствора сульфата железа(II) $c(FeSO_4)$ = 0,07 моль/л. На титрование было затрачено 11,0 мл титранта с концентрацией $c(^1/_5KMnO_4)$ = 0,045 моль/л. Вычислите массовую долю хлора в хлорной воде.

6.60. Для определения иодата калия $KIO_3$ в растворе к 5,0 л раствора добавили иодид калия в избытке и серную кислоту. На обесцвечивание выделившегося иода затрачено 6,3 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,124 моль/л. Рассчитайте массу иодата калия в 1 л раствора. Напишите уравнения реакций.

6.61. Для определения активного хлора в воде к пробе объемом 50 мл добавили избыток иодида калия и соляную кислоту. На титрование выделившегося иода израсходовали 18,20 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией, равной 0,01 моль/л. Вычислите массу активного хлора в 1 литре воды.

# ОСНОВНОЙ КУРС

# Глава 7

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика наряду с химической кинетикой является теоретическим фундаментом химии. Методы химической термодинамики позволяют определять принципиальную возможность осуществления физико-химических процессов. Термодинамика является феноменологической наукой, так как предметом ее изучения являются состояния систем вне зависимости от механизма процессов, в результате которых эти состояния достигаются. Не рассматривая механизмы, термодинамика, таким образом, становится независимой в отношении представлений о структуре частиц, составляющих систему, и в отношении всей суммы понятий, связанных со временем. В этом заключается большое преимущество термодинамики. Основные теоретические положения термодинамики были сформулированы еще в XIX в., когда отсутствовали известные нам представления о строении атомов и молекул. Наши знания в отношении структуры частиц, составляющих материю, будут постоянно совершенствоваться и уточняться, однако трудно предположить, что основополагающие позиции термодинамики будут в этой связи пересмотрены.

С помощью термодинамики можно строить такие модели реальных систем, в которых наиболее явственно выделены черты, позволяющие дать ответ на вопрос о принципиальной возможности протекания различных процессов. Моделирование является одним из методов научного познания окружающего мира. Различают математические, физические и биологические модели. Примерами физических моделей, используемых в медицине, являются аппараты «искусственная почка», искусственного дыхания и пр., биологических — лабораторные животные. В этой главе рассматриваются математические модели живых систем — совокупность термодинамических уравнений, позволяющих уяснить закономерности обмена организма с окружающей средой,

энергией и веществом, т. е. биоэнергетики и гомеостаза. Под гомеостазом понимают относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды организма, обусловливающее устойчивость его физиологических функций.

При создании моделей стараются воспроизвести наиболее важные для изучаемого феномена свойства. Различия в деталях, порой существенные, имеют следствием то, что модельные и реальные процессы всегда отличаются друг от друга по каким-либо параметрам. Этими различиями либо пренебрегают, либо стараются их преодолеть путем создания более совершенных моделей, однако чрезмерное приближение модели к реальной системе неизбежно приводит к ее усложнению.

## 7.1. Основные понятия

### 7.1.1. Термодинамическая система

Одним из основных понятий в термодинамике является система. Термодинамическая система — тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела. Выделение термодинамической системы из окружающей среды является относительным. Менее сложные системы могут быть составными частями более сложных систем, в этом случае они часто называются *подсистемами*. В порядке усложнения биологических систем их можно расположить в следующий иерархический ряд:

органелла — клетка — ткань — орган — организм — популяция — биоценоз — биосфера.

Если в качестве термодинамической системы рассматривать организм человека, то реальная физическая граница, отделяющая его от окружающей среды, представляет собой поверхность кожных покровов, слизистых оболочек пищеварительного тракта, альвеол легких, мембран нефронов.

Термодинамические системы можно разделять не только на подсистемы, но и на части. Если между частями системы не существует физических (т. е. реальных) границ раздела, то такие системы называются гомогенными (однородными). Свойства таких систем, находящихся в равновесии, либо одинаковы во всех ее точках, либо монотонно (нескачкообразно) изменяются. Для гетерогенных систем характерно наличие границ раздела, на которых свойства системы резко меняются. Совокупность частей гетерогенной системы, с одинаковыми физи-

ко-химическими свойствами и имеющая физические границы раздела, называется *фазой*. Таким образом, гомогенные системы являются однофазными, гетерогенные — минимум двухфазными. Водный раствор поваренной соли — пример гомогенной системы; вода с плавающими в ней кусочками льда — пример гетерогенной системы. Большинство биологических термодинамических систем относится к гетерогенным.

Термодинамические системы, обменивающиеся с окружающей средой веществом и энергией, называются открытыми системами, а только энергией — закрытыми системами. Изолированных систем, т.е. таких, которые не обменивались бы с окружающей средой ни веществом, ни энергией, в природе не существует. Существуют, однако, такие системы, которые в той или иной степени приближаются по свойствам к изолированным, например термос. Понятие изолированной системы широко используется при теоретических построениях.

Все биологические системы являются открытыми. Организм человека, например, за 40 лет потребляет в среднем 40 т воды, 6 т пищи и около 12 млн л кислорода. Термодинамика открытых систем описывается с помощью сложного математического аппарата, в то же время простое математическое описание, свойственное закрытым системам, часто дает удовлетворительные результаты для прогнозирования физико-химических процессов. Таким образом, в большинстве случаев (но не во всех!) можно рассматривать закрытые системы как модельные для организма или отдельных его частей (органов, тканей, клеток и т.д.).

Состояние термодинамической системы определяется совокупностью ее физических и химических свойств, характеризующихся экстенсивными и интенсивными параметрами. Экстенсивные параметры зависят от количества вещества, находящегося в системе (масса, объем, энергия, теплоемкость). Значения интенсивных параметров, наоборот, от количества вещества в системе не зависят (температура, давление, плотность, концентрация).

Для сравнения свойств термодинамических систем введено понятие «стандартное состояние», за которое для индивидуальной жидкости или твердого тела принимается такое физическое состояние, в котором они существуют при давлении в 1 атм (101 325 Па) и данной температуре. Для газов и паров стандартное состояние отвечает гипотетическому состоянию, в котором газ при давлении в 1 атм подчиняется законам идеальных газов при данной температуре. Величины, относящиеся к стандартному состоянию, записываются с верхним индексом «о». В термодинамике чаще всего стандартные величины приводятся при температуре 298 К.

## 7.1.2. Термодинамический процесс

Переход системы из одного состояния в другое, сопровождающееся изменением параметров, называется термодинамическим процессом.

Различают следующие основные виды процессов: изотермические (при постоянной температуре, $T$ = const), изобарные (при постоянном давлении, $p$ = const) и изохорные (при постоянном объеме, $V$ = const). Адиабатические процессы протекают без теплообмена с окружающей средой.

Многие химические реакции протекают без каких-либо внешних воздействий, т. е. без поступления энергии извне. Такое течение реакций называют *самопроизвольным,* однако существуют реакции, которые без внешнего энергетического воздействия не протекают. Так, например, для обжига известняка $CaCO_3$ необходимо постоянное нагревание печи, для синтеза углеводов в хлоропластах листьев растений — постоянное воздействие света, для разложения воды — действие электрического тока. Такие реакции называют несамопроизвольными, или вынужденными.

Для любой системы переход из любого произвольно выбранного состояния в другое в одном направлении будет самопроизвольным, а в противоположном — вынужденным. Вопрос о том, в каком направлении процесс будет протекать самопроизвольно, а в каком — только при наличии внешних энергетических воздействий, является одним из основных в химии, особенно в ее прикладных областях, в частности в биологической химии.

Для решения этого вопроса в химической термодинамике применяется набор функций состояния — параметров системы, изменения которых в ходе процесса зависят только от начального и конечного состояния системы и не зависят от пути перехода, т. е. механизма процесса. К ним относятся, например, давление, объем, температура.

Круговой или циклический процесс — это такой процесс, в результате протекания которого система возвращается в исходное состояние. По завершении кругового процесса изменение любой функции состояния системы равно нулю.

Уравнение, устанавливающее функциональную зависимость между параметрами, определяющими состояние системы, называют *уравнением состояния.* Если известно уравнение состояния системы, то для описания ее состояния не обязательно знать все параметры. Так, например, уравнение Клапейрона–Менделеева описывает состояния идеального газа:

$$pV = nRT, \tag{7.1}$$

где $p$ — давление; $V$ — объем; $n$ — количество вещества; $T$ — абсолютная температура и $R$ — газовая постоянная. Из уравнения (7.1) следует, что для определения состояния идеального газа достаточно знать численные значения любых трех из четырех величин $p$, $V$, $n$, $T$, а при заданном количестве вещества ($n$) — любых двух величин $p$ и $V$, $V$ и $T$, $p$ и $T$.

### 7.1.3. Внутренняя энергия

Основным свойством материи является то, что она находится в постоянном движении. Формы движения материи могут быть различными и определяются уровнем ее организации. Мерой движения и взаимодействия материальных систем является энергия. Полная энергия системы представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии системы как целого и ее внутренней энергии.

Внутренняя энергия $U$ — энергия системы, слагающаяся из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия. В термодинамике обычно не рассматривается движение системы как целого и изменение ее потенциальной энергии при таком движении, поэтому энергией системы в термодинамике является ее внутренняя энергия. Экспериментальных способов определения запаса внутренней энергии системы не существует, однако можно измерить изменение величины ($\Delta U$) в ходе термодинамического процесса. Можно принять запас внутренней энергии термодинамической системы в каком-либо состоянии за 0 и вести дальнейший отсчет изменения от выбранного состояния.

При взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой происходит обмен энергией. При этом возможны два различных способа передачи энергии от одной системы к другой или от одной ее части к другой. Упорядоченную форму передачи энергии, связанную с изменением внешних (объема, давления) параметров состояния системы, называют *работой*, неупорядоченную форму передачи энергии называют *теплотой*.

Передача энергии в форме работы обусловлена взаимодействием системы с внешней средой, в результате которого преодолеваются внешние силы, действующие на систему. При передаче энергии в форме работы одно тело (система) развивает определенным образом направленную силу, за счет которой производится работа над другим те-




**Рис. 7.1.** Соглашение о знаках работы ($W$) и теплоты ($Q$)

лом (системой), к которому эта сила приложена. Тело, производящее работу, передает часть своей энергии телу, над которым совершается работа. Работа представляет собой макроскопическую форму передачи энергии, при которой происходит изменение макроскопических экстенсивных параметров состояния (объема, площади и т. п.). Совершаемая работа может быть механической, электрической и химической. В термодинамике под термином «работа» чаще понимают не сам процесс, а количество передаваемой при этом энергии $W$. Работу, производимую системой над окружающей средой, принято считать положительной, если же работа производится над системой, то она считается отрицательной.

Теплота является неупорядоченной формой передачи энергии от одной системы к другой, осуществляемой посредством совокупности микроскопических процессов взаимодействия (столкновений) молекул в ходе их теплового движения (без образования химической связи). Направление передачи теплоты определяется температурой. Под термином «теплота» также чаще понимают не сам процесс, а количество передаваемой энергии ($Q$). Если система получает некоторое количество энергии в форме теплоты, то $Q$ считают положительной величиной; при передаче энергии в противоположном направлении величину $Q$ считают отрицательной (рис. 7.1). $\dim Q = \dim W = L^2MT^{-2}$, единица измерения в СИ — джоуль (Дж).

Следует подчеркнуть, что теплота и работа в отличие от внутренней энергии не являются свойствами системы. Передача теплоты или совершение работы осуществляется лишь при взаимодействии системы с внешней средой или другой системой. Вне процесса теплота и работа равны 0.

Нулевое начало термодинамики, сформулированное Р. Фаулером в 1931 г., утверждает, что если две системы находятся в термическом равновесии с третьей системой, то они находятся в термическом равновесии друг с другом. Нулевое начало термодинамики, один из основных законов природы, является обобщением эмпирического опыта. Нулевое начало лежит в основе термометрии.

## 7.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия

### 7.2.1. Энтальпия

Еще одной важной функцией состояния, характеризующей термодинамические системы, является энтальпия. Для того чтобы ввести эту величину и использовать ее в дальнейших рассуждениях, обратимся к первому началу термодинамики (Р. Майер, 1842 г.; Д. Джоуль, 1842 г.; Г. Гельмгольц, 1847 г.), в соответствии с которым энергия не создается и не уничтожается, а лишь превращается из одного вида в другой в строго эквивалентных количествах. Это утверждение является аксиомой, т. е. не доказывается.

История открытия первого начала термодинамики такова. Р. Майер работал судовым врачом. Он обратил внимание на то, что венозная кровь жителей Явы, куда направлялся корабль из Европы, более светлая, чем венозная кровь жителей Германии. Р. Майер высказал предположение, что различия обусловлены разным остаточным количеством кислорода в крови, т. е. жители теплых регионов потребляют кислорода меньше, чем жители холодных регионов. При пониженной теплоотдаче организма в тропиках ему требуется меньше энергии, чем при повышенной теплоотдаче в умеренных и холодных климатических условиях. Чем меньше расход энергии, тем меньше требуется пищи. Таким образом, Р. Майер пришел к выводу, что теплота, выделяющаяся при трансформации пищевых продуктов в организме человека, расходуется на поддержание постоянной температуры тела и совершение мышечной работы.

По своему существу первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения и превращения энергии. Эквивалентной формулировкой первого начала термодинамики является следующая: внутренняя энергия изолированной системы есть величина постоянная.

Допустим, что данной системе передается некоторое количество энергии в форме теплоты $Q$, которое расходуется только на приращение внутренней энергии системы $U$ и совершение системой работы $W$. Согласно первому началу термодинамики будет справедливо уравнение:

$$Q = \Delta U + W. \tag{7.2}$$

Предположим, что в ходе некоторой химической реакции не совершается никакой полезной работы. В изобарных условиях при таком ограничении единственно возможным видом работы может быть только расширение или сжатие — в случае образования или расходования газообразных веществ. Подставив в уравнение (7.2) величину работы расширения (сжатия), численно равную произведению давления $p$ на объем $V$, получим следующее уравнение:

$$Q = \Delta U + p\Delta V. \quad (7.3)$$

Давление и объем, как и внутренняя энергия, являются функциями состояния, поэтому сумма величин $U$ и $pV$, получившая название *энтальпии* ($H$), будет также функцией состояния:

$$H = U + pV. \quad (7.4)$$

Энтальпия — функция состояния, изменение которой равно теплоте изобарного процесса $Q_p$:

$$\Delta H = Q_p. \quad (7.5)$$

Абсолютное значение величины энтальпии, как и внутренней энергии, измерить невозможно, поэтому измеряют изменение энтальпии в ходе процесса $\Delta H_r$:

$$\Delta H_r = \Delta U_r + p\Delta V. \quad (7.6)$$

Энтальпия обладает рядом свойств.

1. Суммарное изменение энтальпии последовательного процесса равно сумме изменений энтальпий отдельных стадий:

$$\Delta H_{1\to n} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \ldots + \Delta H_n, \quad (7.7)$$

где $\Delta H_1$; $\Delta H_2$; ... $\Delta H_n$ — изменение энтальпии на отдельных стадиях последовательного процесса; $\Delta H_{1\to n}$ — суммарное изменение энтальпии процесса, проходящего через $n$ стадий.

2. Суммарная энтальпия многокомпонентной системы равна сумме энтальпий отдельных компонентов:

$$H_{\text{сумм}} = H_1 + H_2 + \ldots + H_n, \quad (7.8)$$

где $H_{\text{сумм}}$ — энтальпия многокомпонентной системы; $H_1$; $H_2$; ... $H_n$ — энтальпии отдельных компонентов системы.

При образовании многокомпонентной системы, например, раствора, суммарная энтальпия образовавшейся системы будет равна сумме энтальпий всех смешиваемых компонентов.

3. Энтальпия прямого $\Delta H_{\text{прям}}$ и обратного $\Delta H_{\text{обр}}$ процессов равны между собой по абсолютному значению, но противоположны по знаку:

$$\Delta H_{\text{прям}} = -\Delta H_{\text{обр.}} \quad (7.9)$$

Тепловой эффект химической реакции (термин, используемый в курсе средней школы) и есть фактически изменение энтальпии в ходе реакции $\Delta H_r$ (нижний индекс r показывает, что величина относится к химическому процессу; от англ. *reaction* — реакция).

Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты ($\Delta H_r < 0$), называются *экзотермическими*, а поглощением теплоты ($\Delta H_r > 0$) — *эндотермическими*.

Для изохорного процесса $p\Delta V = 0$. Таким образом, в изохорном процессе тепло, сообщенное системе ($Q_v$), идет в отсутствии совершения полезной работы только на приращение внутренней энергии системы:

$$Q_v = \Delta U. \tag{7.10}$$

Теплота, сообщенная идеальному газу в изотермическом процессе ($Q_T$), целиком превращается в работу его расширения: $Q_T = W$.

В адиабатическом процессе работа расширения совершается за счет уменьшения внутренней энергии системы: $W = -\Delta U$.

Установим соотношение между $Q_p$ и $Q_v$. Подставим в уравнение (7.6) выражения для изменения энтальпии в изобарном процессе (7.5) и внутренней энергии в изохорном процессе (7.10):

$$Q_p = Q_v + p\Delta V. \tag{7.11}$$

Если реагирующие вещества — идеальные газы, то по уравнению Клапейрона–Менделеева (7.1):

$$pV = RT(\Delta n), \tag{7.12}$$

где $\Delta n$ — изменение в ходе химической реакции количеств веществ, находящихся в газообразном состоянии. Подставляя выражение (7.12) в (7.11), получаем:

$$Q_p = Q_v + RT(\Delta n). \tag{7.13}$$

Для конденсированных систем (жидкое и твердое агрегатное состояние; практически $\Delta n = 0$) $Q_p = Q_v$; это же соотношение сохраняется и для реакций, протекающих в газовой фазе, но не сопровождающихся изменением количества вещества газов.

Изменение энтальпии системы в изобарном процессе и изменение внутренней энергии в изохорном процессе определяется теплотой $Q$ и может быть измерено калориметрическим методом.

Энтальпия реакции $\Delta H_r$ является экстенсивным параметром, т. е. она зависит от количества веществ в системе. Для сравнения реакций между собой пользуются стандартной энтальпией. *Стандартной энтальпией* $\Delta H°$ называется изменение энтальпии реакции, отнесенное к количествам веществ, записанных в термохимическом уравнении реакции, при условии, что исходные и конечные вещества находятся в стандартных состояниях.

В термохимических уравнениях после формул веществ обязательно указывается их агрегатное состояние (т — твердое состояние; ж — жидкость; г — газ). Если вещество в твердом состоянии существует в нескольких полиморфных модификациях, то указывают модификацию. Стехиометрические коэффициенты могут быть и дробными. В правой части уравнения указывают стандартную энтальпию.

## 7.2.2. Стандартная энтальпия реакции и способы ее расчета

Стандартной энтальпией $\Delta H_r°$ реакции

$$H_2\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г) \rightarrow H_2O\ (ж);\ \Delta H_r° = -285\ кДж/моль$$

является изменение энтальпии, происшедшее в результате вступления в реакцию 1 моль $H_2$ или 1 моль ${}^1/_2O_2$ или в результате образования 1 моль $H_2O$ (молекулы $H_2$ и $H_2O$ — реальные частицы, а ${}^1/_2O_2$ — условные). Стандартная энтальпия реакции в отличие от теплоты имеет размерность $L^2MT^{-2}N^{-1}$, а единицы измерения в СИ — Дж/моль. С практическими целями чаще пользуются более крупной единицей — кДж/моль.

В 1840 г., еще до постулирования первого начала термодинамики, российским ученым Г.И. Гессом был сформулирован закон: теплота химической реакции, протекающей при постоянном объеме или при постоянном давлении, определяется только природой исходных веществ и продуктов и не зависит от числа и последовательности промежуточных стадий при условии, что теплоты измерены при одинаковых температурах (рис. 7.2).

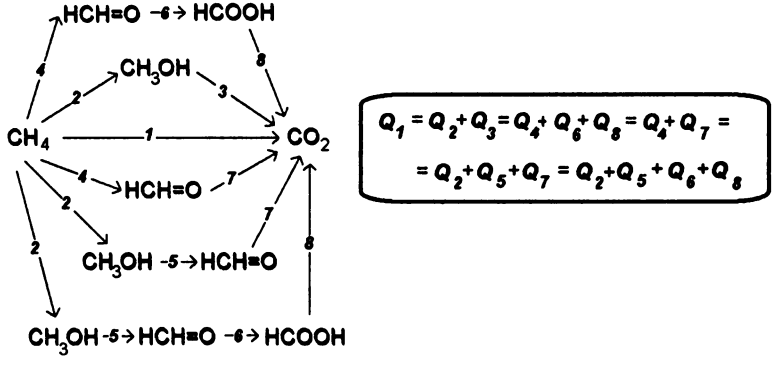



**Рис 7.2.** Иллюстрация закона Гесса

Очевидно, что закон Гесса является одним из следствий первого начала термодинамики. Закон Гесса имеет большое практическое значение, так как позволяет рассчитывать энтальпии химических реакций, которые не могут быть определены экспериментально, или же если это определение сопряжено с большими трудностями. Обычно с этой целью решают систему термохимических уравнений, так как с термохимическими уравнениями можно проводить такие же математические операции, как и с алгебраическими.

Рассмотрим применение закона Гесса для вычисления энтальпии реакции образования оксида углерода(II) при постоянном давлении:

$$C(\text{графит}) + 0{,}5O_2(г) \rightarrow CO(г);\ \Delta H_r^\circ$$

Определить энтальпию этой реакции прямым калориметрическим измерением нельзя, так как наряду с оксидом углерода(II) при окислении углерода всегда образуется некоторое количество оксида углерода(IV), однако можно экспериментально определить энтальпии следующих реакций:

$$(1)\ C\ (\text{графит}) + O_2\ (г) \rightarrow CO_2\ (г);\ \Delta H_r^\circ = -393\ кДж/моль;$$

$$(2)\ CO\ (г) + 0{,}5O_2\ (г) \rightarrow CO_2\ (г);\ \Delta H_r^\circ = -283\ кДж/моль.$$

Вычитая из уравнения (1) уравнение (2), получаем:

$$C\ (\text{графит}) + O_2\ (г) \rightarrow CO_2\ (г);\ \Delta H_r^\circ = -393\ кДж/моль$$

$$-$$

$$CO\ (г) + 0{,}5O_2\ (г) \rightarrow CO_2\ (г);\ \Delta H_r^\circ = -283\ кДж/моль$$

$$C\ (\text{графит}) + 0{,}5O_2\ (г) - CO\ (г) = 0;\ \Delta H_r^\circ = -393\ кДж/моль - (-283)\ кДж/моль$$

или

$$C\ (\text{графит}) + 0{,}5O_2\ (г) \rightarrow CO\ (г);\ \Delta H_r^\circ = -110\ кДж/моль.$$

Расчеты энтальпий химических реакций с помощью закона Гесса значительно упрощаются, если воспользоваться так называемыми *стандартными энтальпиями образования веществ* или стандартными энтальпиями их сгорания.

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H_f^\circ$) — изменение (увеличение или уменьшение) энтальпии, сопровождающее образование 1 моль вещества в стандартных условиях из простых веществ, взятых в устойчивых модификациях (индекс f от англ. *formation* — образование). Отметим, что реальная возможность протекания такой реакции не учитывается. В приведенных ниже примерах термохимических

уравнений, стандартная энтальпия которых равна стандартной энтальпии образования веществ в правой части уравнения, первая реакция протекает реально, вторая — нет:

$$0{,}5N_2(г) + 1{,}5H_2(г) \rightarrow NH_3(г);\ \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(NH_3)$$
$$N_2(г) + 2H_2(г) + 1{,}5O_2(г) \rightarrow NH_4NO_3(т);\ \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(NH_4NO_3)$$

Обратим внимание, что реально протекающие реакции образования сложных веществ не из простых веществ имеют стандартные энтальпии, не равные стандартной энтальпии образования вещества, например:

$$NH_3(г) + HNO_3(г) \rightarrow NH_4NO_3(т);\ \Delta H_r^\circ \neq \Delta H_f^\circ(NH_4NO_3)$$

Стандартные энтальпии образования простых веществ (наиболее устойчивых аллотропных модификаций) принимаются равными 0. Стандартные энтальпии образования являются справочными данными; в таблицах приводятся, как правило, величины, вычисленные для температуры 298 K.

Стандартную энтальпию любой реакции можно вычислить, воспользовавшись следующим выражением:

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma n \Delta H_f^\circ(\text{продуктов}) - \Sigma n \Delta H_f^\circ(\text{реагентов}), \qquad (7.14)$$

где $n$— стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Очевидно, что приведенное выражение является следствием закона Гесса, т. е. одной из практических форм применения первого начала термодинамики к химическим процессам.

**Пример 7.1.** Вычислите стандартную энтальпию хемосинтеза, протекающего в автотрофных бактериях Thiobacillus thioparus:

$$5Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O\ (т) + 7O_2\ (г) \rightleftarrows 5Na_2SO_4\ (т) + 3H_2SO_4\ (ж) + 2S\ (т) + 22H_2O\ (ж)$$

К какому типу (экзо- или эндотермическому) относится эта реакция?

*Решение.* Для решения задачи воспользуемся следствием из закона Гесса (7.14), принимая во внимание стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta H_r^\circ = 5\Delta H_f^\circ(Na_2SO_4) + 3\Delta H_f^\circ(H_2SO_4) + 22\Delta H_f^\circ(H_2O) - 5\Delta H_f^\circ(Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O)$$

Энтальпии образования простых веществ (кислорода и серы) равны нулю. Найдем в табл. 1 Приложения табличные значения $\Delta H_f^\circ$ (кДж/моль) для каждого вещества:

$\Delta H_f^\circ(Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O,т) = -2602$; $\Delta H_f^\circ(H_2O,ж) = -286$;
$\Delta H_f^\circ(Na_2SO_4) = -1384$; $\Delta H_f^\circ(H_2SO_4) = -907$.

Подставим в полученное выражение значения стандартных энтальпий образования веществ:

$\Delta H_r^\circ = 5(-1384) + 3(-907) + 22(-286) - 5(-2602) = -2923$ кДж/моль.

Данная реакция является экзотермической, так как $\Delta H_r^\circ < 0$.

Для вычисления стандартных энтальпий реакций с участием органических веществ чаще используют значения стандартных энтальпий сгорания.

Стандартная энтальпия сгорания вещества $\Delta H_c^\circ$ (от англ. *combustion* — сгорание) равна уменьшению энтальпии при окислении в избытке кислорода 1 моль вещества, взятого в стандартном состоянии, до конечных продуктов окисления: оксида углерода(IV), воды, азота, оксида серы(IV). Например:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O;\ \Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ(C_2H_5OH)$$

$$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O;\ \Delta H_r^\circ \neq \Delta H_c^\circ(C_2H_5OH)$$

Стандартные энтальпии сгорания конечных продуктов окисления равны 0. При биологическом окислении азот остается в составе мочевины (степень окисления –3), т. е. до молекулярного не окисляется. Сера также не окисляется и остается в составе сероводорода. В связи с этим величины стандартных энтальпий сгорания в обычных условиях и условиях биологического окисления отличаются.

Расчет стандартной энтальпии реакции с использованием величин стандартных энтальпий сгорания проводится по формуле:

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma n \Delta H_c^\circ(\text{реагентов}) - \Sigma n \Delta H_c^\circ(\text{продуктов}). \qquad (7.15)$$

**Пример 7.2.** Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания:

$$C_6H_{12}O_6\ (т) \rightleftarrows 2C_2H_5OH\ (ж) + 2CO_2\ (г)$$

*Решение.* Для решения задачи воспользуемся следствием из закона Гесса (7.15):

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ(C_6H_{12}O_6) - 2\Delta H_c^\circ(C_2H_5OH)$$

Стандартная энтальпия сгорания углекислого газа как конечного продукта окисления равна 0.

Найдем в табл. 2 Приложения значения $\Delta H_c^\circ$ для глюкозы и этанола:

$\Delta H_c^\circ(C_6H_{12}O_6) = -2810$ кДж/моль; $\Delta H_c^\circ(C_2H_5OH) = -1371$ кДж/моль

Подставим в полученное выражение значения стандартных энтальпий сгорания веществ: $\Delta H_r^\circ = -2810 - 2(-1371) = -68$ кДж/моль.

## 7.3. Второе начало термодинамики. Энтропия

Первое начало термодинамики позволяет составить энергетический баланс протекающего в системе процесса, но не указывает, в каком направлении и до какого предела будет протекать этот процесс. Первое начало термодинамики не запрещает, например, самопроизвольный переход тепла от холодного тела к горячему. Однако опыт показывает, что тепло самопроизвольно переходит только от более нагретого тела к менее нагретому. Обратный процесс самопроизвольно не протекает. Поэтому вода в чайнике, стоящем на столе, не закипит за счет тепла окружающей среды, температура которой ниже 100 °С.

Второе начало термодинамики, как и первое, является обобщением огромного эмпирического опыта. Справедливость второго начала подтверждается совпадением его следствий с опытными данными.

### 7.3.1. Обратимые и необратимые процессы

Второе начало термодинамики тесно связано с существованием необратимых процессов. Прежде чем рассмотреть содержание и формулировки второго начала термодинамики, познакомимся с термодинамическими понятиями «обратимые» и «необратимые» процессы.

Рассмотрим изотермическое расширение идеального газа. Представим себе, что 1 моль идеального газа находится в цилиндре, снабженном невесомым поршнем, который может перемещаться вдоль стенок без трения (рис. 7.3). Давление, которое газ оказывает на поршень, уравновешено некоторым количеством мелкого песка. Цилиндр помещен в термостат. Будем считать, что стенки цилиндра обладают идеальной теплопроводностью, т. е. при расширении газа или при его сжатии температура не меняется. В начальный момент газ занимает объем $V_1$ и находится под давлением $p_1$. Исходное состояние такой системы на графике $p = f(V)$ изображено точкой 1. Начнем снимать по одной песчинке с поршня. Давление при этом будет уменьшаться, а объем

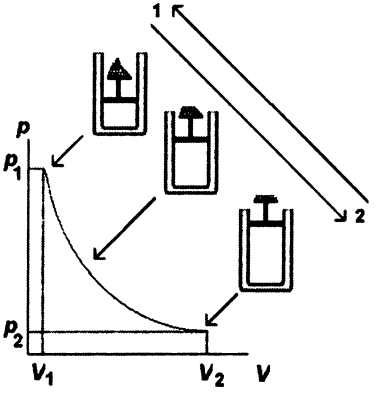



**Рис. 7.3.** Модель обратимого процесса (объяснения в тексте)

возрастать практически на бесконечно малую величину. Так как изменение давления поршня также можно считать бесконечно малым, то давление газа по всему объему одинаково и равно внешнему давлению, оказываемому поршнем.

Снимая песчинки, можно достичь состояния 2, в котором газ будет находиться под давлением $p_2$ и занимать объем $V_2$. Графически этот в принципе бесконечно медленный процесс изображается плавной кривой 1–2. Работа, которую совершает газ в этом процессе, численно равна площади, ограниченной изотермой расширения, двумя ординатами $p_1$ и $p_2$ и отрезком на оси абсцисс $V_2 - V_1$. Обозначим эту работу через $W_{1\to2}$.

Представим себе обратный процесс. Здесь мы последовательно переносим на поршень по одной песчинке. В каждом случае давление будет возрастать, а объем системы будет уменьшаться практически на бесконечно малую величину. В конце концов мы сможем перевести систему из состояния 2 в состояние 1. Графически этот процесс будет изображаться той же самой плавной кривой 1–2, но протекать в обратном направлении.

Таким образом, система при переходе из конечного состояния в начальное будет проходить через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе. Это связано с тем, что изменение давления и объема как в прямом, так и в обратном процессах происходило на бесконечно малые величины, и система в каждый момент времени находилась в равновесном состоянии, так как переменные, определяющие состояние системы ($p$, $V$), в каждый момент времени отличались от равновесных значений на бесконечно малые величины.

Работа, которую совершает окружающая среда над системой в обратном процессе $W_{2\to1}$, будет равна, но обратна по знаку работе прямого процесса:

$$W_{1\to2} = -W_{2\to1};\ W_{1\to2} + (-W_{2\to1}) = 0.$$

Следовательно, при переходе из состояния 1 в состояние 2 и обратно в окружающей среде и в самой системе никаких изменений не останется. Процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2 называется *обратимым*, если возвращение этой системы из состояния 2 в исходное состояние 1 можно осуществить через те же промежуточные состояния без каких-либо изменений в системе и в окружающей среде. Из сказанного выше следует, что обратимые процессы протекают с бесконечно малыми скоростями. При этих условиях система в каждый момент времени будет находиться в состоянии, бесконечно мало отли-

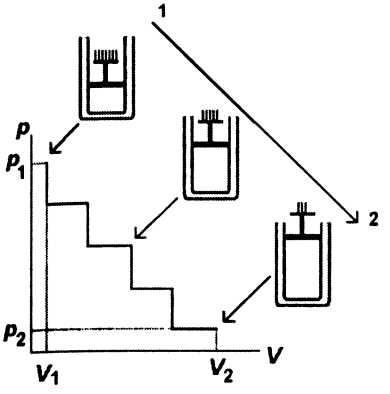



**Рис. 7.4.** Модель необратимого процесса: изотермическое расширение газа. Объяснения в тексте

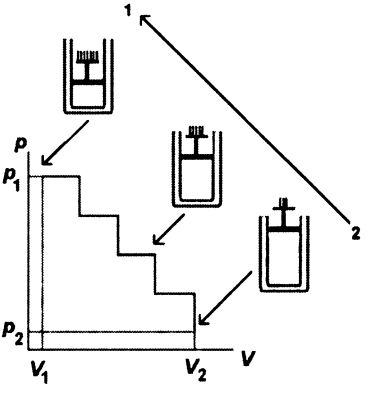



**Рис. 7.5.** Модель необратимого процесса: изотермическое сжатие газа. Объяснения в тексте

чающемся от равновесного. Такие процессы называются *квазистатическими* (от лат. «как будто бы»); одновременно они являются равновесными.

Проведем процесс расширения одного моля идеального газа с конечной скоростью. Для этого давление газа в цилиндре уравновесим некоторым количеством гирек равной массы (рис. 7.4).

Перевод системы из состояния 1 в состояние 2 будем осуществлять последовательным снятием гирек. При снятии одной гирьки внешнее давление падает на конечную величину, объем газа увеличивается с конечной скоростью и через некоторое время достигает равновесного значения. Проведем эту операцию последовательно несколько раз, пока газ не достигнет конечного состояния 2. Графически этот процесс изображен на рис. 7.4 ломаной кривой. Работа расширения, которую при этом совершает газ, численно равна площади, ограниченной ломаной линией, двумя ординатами $p_2$ и $p_1$ и отрезком на оси абсцисс $V_2-V_1$. Из сопоставления рис. 7.3 и 7.4 видно, что работа необратимого расширения газа меньше работы при рассмотренном выше обратимом расширении газа.

Теперь проведем этот процесс в обратном направлении. Для этого на поршень последовательно будем ставить гирьки. Каждый раз при этом давление увеличивается на конечную величину, объем газа уменьшается и через некоторое время достигает равновесного значения. После того, как на поршень будет поставлена последняя гирька, газ достигнет исходного состояния 1. Графически этот процесс изображен ломаной кривой на рис. 7.5. Работа, которую при этом производит окружа-

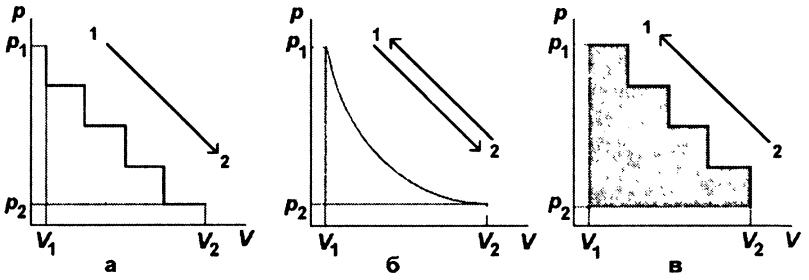



**Рис. 7.6.** Сопоставление работы обратимого изотермического расширения и сжатия газа (б) с работой необратимого сжатия (а) и необратимого расширения газа (в)

ющая среда над газом (работа сжатия), численно равна площади, ограниченной верхней ломаной линией, двумя ординатами $p_2$ и $p_1$ и отрезком на оси абсцисс $V_2 - V_1$.

Сопоставление диаграмм сжатия и расширения в необратимом процессе показывает, что при изменении состояния газа с конечной скоростью работа обратного процесса по абсолютной величине больше работы прямого процесса, т. е.:

$$|W_{1\to 2}| < |-W_{2\to 1}|;\ W_{1\to 2} + (-W_{2\to 1}) < 0.$$

Это означает, что возвращение системы из конечного состояния в начальное происходит по другому пути, и, следовательно, в окружающей среде остаются изменения. Процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2 называется необратимым в термодинамическом смысле, если обратный переход системы из 2 в 1 невозможно осуществить без изменений в окружающей среде. При протекании необратимого процесса в каждый данный момент времени система находится в неравновесном состоянии. Из сопоставления диаграмм расширения следует, что работа, совершаемая системой в обратимом процессе, больше, чем в необратимом (рис. 7.6):

$$W_{\text{обр}} > W_{\text{необр.}} \qquad (7.16)$$

Работа, производимая системой, достигает максимального значения, если система совершает обратимый процесс:

$$W_{\text{обр}} = W_{\text{max.}} \qquad (7.17)$$

Все самопроизвольные процессы протекают с конечными скоростями и поэтому являются в той или иной мере необратимыми (неравновесными) процессами.

Все реальные процессы в той или иной мере могут лишь приближаться к обратимым.

Работу, производимую системой при переходе из одного состояния в другое, в общем случае можно представить как сумму работы расширения и других видов работы (работы против электрических, поверхностных, гравитационных и т. п. сил). Сумму всех видов работы, производимой системой, за вычетом работы расширения, называют *полезной работой* и обозначают символом $W'$. Если переход системы из состояния 1 в состояние 2 был осуществлен обратимо, то работа этого процесса будет максимальной, а работа, за вычетом работы расширения ($W_{\text{расш}}$), — максимально полезной работой ($W'_{\max}$):

$$W'_{\max} = W_{\max} - W_{\text{расш.}} \tag{7.18}$$

## 7.3.2. Второе начало термодинамики

Установление второго начала термодинамики связано с исследованиями французского инженера С. Карно (1824 г.) принципов действия тепловых двигателей с целью повышения коэффициента их полезного действия. Карно было установлено, что энергия, полученная в форме теплоты от источника (нагревателя), не может быть затем полностью превращена в работу; часть этой энергии обязательно передается холодильнику. В то же время вся внутренняя энергия, полученная системой в форме работы, может затем полностью превратиться в теплоту.

Неэквивалентность взаимных переходов — теплота → работа и работа → теплота — объясняется на молекулярно-кинетическом уровне. Вероятность того, что хаотическое тепловое движение молекул в какой-то момент времени самопроизвольно станет направленным, что является условием совершения работы, ничтожно мала, причем вероятность этого события уменьшается по мере увеличения числа частиц, находящихся в тепловом движении. По этой причине мы не наблюдаем самопроизвольного сжатия газа. Очевидно, что направленное движение частиц может самопроизвольно полностью превратиться в хаотичное, поэтому мы наблюдаем самопроизвольное расширение газа, что является условием передачи энергии в форме теплоты.

Основная идея, приведшая к формулировке второго начала термодинамики, заключается в неизбежности рассеивания энергии в форме теплоты при всех самопроизвольных процессах; теплота при этом передается менее нагретым телам.

Формулировка второго начала термодинамики, предложенная в 1850 г. Р. Клаузиусом, звучит так: теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому.

### 7.3.3. Энтропия

В соответствии с первым началом термодинамики (7.2), если изменение внутренней энергии системы сопровождается передачей энергии в форме теплоты и в форме работы, то максимальному значению работы будет соответствовать минимальное значение теплоты (по абсолютной величине). Это минимальное значение теплоты соответствует обратимому процессу, для которого работа имеет максимально возможное значение по пути из начального состояния в конечное (7.17). Отношение этой минимально возможной теплоты к температуре ($Q_{min} = Q_{обр}$), при которой осуществляется изотермический процесс, называется *приведенной теплотой*: $Q_{обр}/T$.

Эта величина представляет собой изменение функции состояния $S$, характеризующей рассеивание теплоты в ходе процесса:

$$Q = T\Delta S. \tag{7.19}$$

Эта функция состояния была введена Р. Клаузиусом и получила название *энтропии*.

Энтропия ($S$) — функция состояния, изменение которой равно приведенной теплоте обратимого изотермического процесса:

$$\Delta S = \frac{Q_{обр}}{T}.$$

Для необратимого процесса

$$\Delta S > \frac{Q_{необр}}{T}.$$

Объединив эти два выражения в одно, получим:

$$\Delta S \geqslant \frac{Q_{обр}}{T}. \tag{7.20}$$

Это выражение является математической формой второго начала термодинамики. Знак неравенства относится к реальным, т. е. необратимым процессам, а знак равенства — к обратимым процессам, существующим только абстрактно.

Dim $S = L^2MT^{-2}\Theta^{-1}$; единица измерения в СИ — джоуль на кельвин, Дж/К.

Представим себе изолированную систему, состоящую из твердого хлорида натрия, над которым находится вода. Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией, следовательно, запас внутренней энергии системы не изменяется: $\Delta U = 0$. Однако изменения в системе будут происходить: ионы на по-

верхности кристаллов соли гидратируются и переходят в воду, образуя раствор. При наличии достаточного количества растворителя с течением времени в этой системе будет находиться только раствор. Система из двухфазной самопроизвольно превратилась в однофазную. Критерием самопроизвольных необратимых процессов в изолированных системах, если бы таковые системы реально существовали, могло бы служить неравенство:

$$\Delta S > 0. \tag{7.21}$$

Необратимый процесс в изолированной системе должен протекать до тех пор, пока энтропия не достигнет максимально возможного для данной системы значения, в результате чего система должна перейти в состояние равновесия. Критерием глубины протекания процесса является следующее выражение:

$$S = S_{max}. \tag{7.22}$$

В состоянии равновесия энтропия как функция состояния не должна изменяться:

$$\Delta S = 0. \tag{7.23}$$

Последнее выражение является критерием установления равновесия в изолированной системе. Это же аналитическое выражение является одновременно критерием обратимого процесса в изолированной системе — абстрактного процесса в абстрактной системе.

Суммарное изменение энтропии последовательного процесса равно сумме изменения энтропий отдельных стадий:

$$\Delta S_{1\to n} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \ldots + \Delta S_n, \tag{7.24}$$

где $\Delta S_1$; $\Delta S_2$; ... $\Delta S_n$ — изменение энтропии на отдельных стадиях последовательного процесса; $\Delta S_{1\to n}$ — суммарное изменение энтропии процесса, проходящего через $n$ стадий.

В этом отношении свойства энтропии и энтальпии (7.7) как функций состояния совпадают.

Суммарная энтропия многокомпонентной системы больше суммы энтропий отдельных компонентов.

$$S_{сумм} > S_1 + S_2 + \ldots + S_n, \tag{7.25}$$

где $S_{сумм}$ — энтропия многокомпонентной системы; $S_1$; $S_2$; ... $S_n$ — энтропии отдельных компонентов системы.

При образовании многокомпонентной системы, например раствора, суммарная энтропия образовавшейся системы будет больше суммы

энтропий всех смешиваемых компонентов. В этом отношении свойства энтропии и энтальпии (7.8) как функций состояния не совпадают.

Это связано с тем, что величина энтропии связана со степенью упорядоченности частиц в системе. Более упорядоченное состояние отвечает меньшему значению энтропии, менее упорядоченное состояние — большему значению энтропии. Увеличение степени хаотичности в первоначально направленном движении частиц сопровождается возрастанием энтропии. Связь энтропии со степенью упорядоченности материи объясняется статистической природой второго начала термодинамики.

Состояние и свойства любой макроскопической системы, состоящей из совокупности большого числа частиц, могут быть описаны с помощью статистической механики. Сущность статистического описания макросистем состоит в применении к совокупности большого числа частиц основных положений теории вероятности, а к отдельным частицам — законов классической механики. Любое макросостояние системы, характеризующееся совокупностью таких параметров, как температура, давление и др., может быть реализовано огромным числом микросостояний, характеризующихся мгновенными координатами каждой молекулы и скоростями их перемещения по всем трем направлениям. Число возможных микросостояний, соответствующее данному макросостоянию, называют *термодинамической вероятностью* (ω). Термодинамическая вероятность характеризуется числом равновероятных распределений частиц, из которых состоит система.

Формулировка второго начала термодинамики, предложенная Л. Больцманом, основана на этом подходе: все самопроизвольные процессы в макроскопических системах протекают в направлении от менее вероятного состояния системы к более вероятному состоянию системы.

Таким образом, процессы, запрещенные вторым началом, например самопроизвольный переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому телу, оказывается не невозможным вообще, а лишь крайне маловероятным, вследствие чего они и не наблюдаются.

Любое данное состояние системы характеризуется определенной термодинамической вероятностью, и чем больше последняя, тем ближе система к состоянию равновесия. В состоянии равновесия система обладает максимальной термодинамической вероятностью. Таким образом, вероятность состояния системы так же, как и энтропия, может быть использована в качестве критериев направления самопроизвольных процессов и условий, при которых система достигает равновесного состояния.

Л. Больцман предложил следующее уравнение, устанавливающее связь между энтропией S и термодинамической вероятностью ω:

$$S = k_Б \ln\omega, \tag{7.26}$$

где $k_Б$ — постоянная Больцмана, численно равная отношению газовой постоянной $R$ к числу Авогадро $N_A$, т. е. $k_Б = R/N_A = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Таким образом, в отличие от первого начала термодинамики, являющимся всеобщим законом (некоторые явления запрещены), второе начало термодинамики представляет собой статистический закон (некоторые явления не запрещены, но чрезвычайно маловероятны). На разной природе этих фундаментальных законов основана классификация perpetuum mobile, «вечных двигателей» — неосуществимой мечты человечества с незапамятных времен. «Вечный двигатель» первого рода предусматривает совершение работы без затрат энергии. Их существование находится в противоречии с первым началом термодинамики. «Вечным двигателем» второго рода называют машину, единственным результатом действия которой было бы совершение работы за счет теплоты окружающей среды. Существование таких устройств находится в противоречии со вторым началом термодинамики.

На основании предположения В. Нернста (1906 г.) М. Планк сформулировал в 1911 г. постулат: при абсолютном нуле энтропия правильно образованного кристалла чистого вещества равна нулю.

Справедливость постулата Планка, называемого третьим началом термодинамики, следует из экспериментальных данных о зависимости теплоемкости кристаллических веществ от температуры, а также статистического характера второго начала термодинамики. При абсолютном нуле данное макросостояние кристалла чистого вещества, кристаллическая решетка которого не имеет каких-либо дефектов, может быть реализовано единственным способом. Следовательно, термодинамическая вероятность при абсолютном нуле равна 1 и в соответствии с уравнением (7.23) $S = 0$. По мере увеличения температуры энтропия возрастает, причем при температурах фазовых переходов (плавление, кипение) — скачкообразно (рис. 7.7).

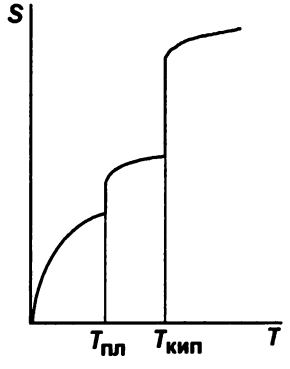



**Рис. 7.7.** Изменение энтропии чистого вещества с увеличением температуры

При плавлении льда энтропия системы увеличивается примерно в 1,5 раза, а при переходе из жидкости в пар — в 4 раза.

Энтропия возрастает и при увеличении числа деформации в структуре вещества или при добавлении другого вещества.

Энтропия является экстенсивным параметром, интенсивным является стандартная энтропия $S^\circ$ — энтропия 1 моль вещества в стандартном состоянии:

$$S^\circ = S/n.$$

Dim $S^\circ = L^2MT^{-2}N^{-1}\Theta^{-1}$; единица измерения в СИ — джоуль на моль-Кельвин, Дж/(моль·К). Стандартные энтропии являются справочными величинами, с их помощью можно вычислить изменение энтропии в различных процессах, например в ходе химических реакций $S_r^\circ$. Изменение энтропии как функции состояния можно рассчитать, используя следствие из закона Гесса (7.14):

$$\Delta S_r^\circ = \Sigma nS^\circ \text{ (продуктов)} - \Sigma nS^\circ \text{(реагентов)}, \qquad (7.27)$$

где $S^\circ$ — стандартные энтропии веществ (абсолютные значения), $n$ — стехиометрические коэффициенты. Обратим внимание, что стандартные энтропии простых веществ не равны 0.

**Пример 7.3.** Вычислите стандартные энтропии реакций:

1) $C_2H_2$ (г) + $2H_2$ (г) → $C_2H_6$ (г)

2) $2CH_3OH$ (ж) → $CH_3—O—CH_3$ (г) + $H_2O$ (г)

*Решение.* Воспользуемся следствием из закона Гесса. Для этого найдем в табл. 1 Приложения значения стандартных энтропий веществ и подставим их наряду со стехиометрическими коэффициентами в формулу (7.22) для обеих реакций:

$$1)\ \Delta S_r^\circ = S^\circ(C_2H_6, \text{г}) - S^\circ(C_2H_2, \text{г}) - 2S^\circ(H_2, \text{г}) =$$
$$= 229 - 201 - 2 \cdot 131 = -234 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$2)\ \Delta S_r^\circ = S^\circ(H_2O, \text{г}) + S^\circ(CH_3—O—CH_3, \text{г}) - 2S^\circ(CH_3OH, \text{ж}) =$$
$$= 189 + 267 - 2 \cdot 127 = +202 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Первая реакция протекает с упорядочением частиц в системе (из трех молекул образуется одна, все — в газовой фазе), $\Delta S_r^\circ < 0$. Вторая реакция протекает с разупорядочением частиц в системе (из двух молекул, находящихся в конденсированной фазе, образуются две молекулы в газообразной фазе), $\Delta S_r^\circ > 0$.

## 7.4. Критерии протекания процессов в закрытой системе

### 7.4.1. Энергия Гиббса

Для решения вопроса о направлении и пределе протекания самопроизвольных процессов в закрытой системе необходимо учитывать изменение энтропии не только самой системы, но и окружающей среды, что трудно поддается определению. В связи с этим для изучения изобарно-изотермических процессов в закрытых системах вводят новую функцию — энергию Гиббса.

Преобразуем математическое выражение первого начала термодинамики (7.2) относительно величины работы $W$:

$$W = Q - \Delta U$$

и подставим в полученное выражение соотношение между теплотой, энтропией и температурой для обратимого процесса (7.19):

$$W = T\Delta S - \Delta U. \qquad (7.28)$$

Как было показано выше, работа, производимая системой при обратимом изобарно-изотермическом процессе, является максимальной для данного изменения состояния системы (7.17), а максимально полезная работа равна полной работе за вычетом работы расширения (7.18). С учетом этого уравнение (7.28) можно записать следующим образом:

$$W'_{max} = T\Delta S - \Delta U - p\Delta V. \qquad (7.29)$$

Допустим, система перешла из состояния 1, характеризующегося параметрами $S_1$, $U_1$ и $V_1$, в состояние 2, характеризующееся параметрами $S_2$, $U_2$ и $V_2$. Тогда уравнение (7.29) приобретает вид:

$$W'_{max} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1).$$

После группировки параметров с одинаковыми индексами получаем:

$$W'_{max} = (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2).$$

Подставляя в полученное выражение энтальпию $H$ вместо суммы $U + pV$, что находится в соответствии с выражением (7.6), получаем:

$$W'_{max} = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2)$$

Поскольку энтальпия $H$, энтропия $S$ и температура $T$ — функции состояния, то разность $H - TS$ также является функцией состояния.

Эту функцию состояния называют *энергией Гиббса* ($G$). Таким образом, для обратимых процессов:

$$W'_{max} = G_1 - G_2 \text{ или } W'_{max} = -\Delta G. \quad (7.30)$$

Работа, производимая системой в необратимом процессе, всегда будет меньше работы, производимой в обратимом процессе; это следует из выражения (7.17). Следовательно, для необратимых процессов будет справедливо следующее неравенство:

$$|W'_{max}| < |-\Delta G|. \quad (7.31)$$

Таким образом, энергия Гиббса является функцией состояния, изменение которой в обратимом изобарно-изотермическом процессе равно максимальной полезной работе. Соотношения между термодинамическими функциями представлены на рис. 7.8.

Для определения возможности протекания процессов в закрытых системах используют следующую формулировку второго начала термодинамики: самопроизвольно могут протекать только такие процессы, за счет которых можно совершить полезную работу. Следовательно, критерием самопроизвольного направления изобарно-изотермического процесса в закрытых системах является очень простое выражение:

$$\Delta G < 0. \quad (7.32)$$

Самопроизвольные реакции ($\Delta G_r^\circ < 0$) называются *экзергоническими*, несамопроизвольные ($\Delta G_r^\circ > 0$) — *эндергоническими*.

В ходе самопроизвольного процесса энергия Гиббса уменьшается до определенной величины, принимая минимально возможное для данной системы значение $G_{min}$. Дальнейшее изменение энергии Гиббса при неизменных условиях невозможно, и система переходит в состояние химического равновесия: $\Delta G = 0$.

Объединенное выражение для первого и второго начал термодинамики имеет следующий вид:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (7.33)$$

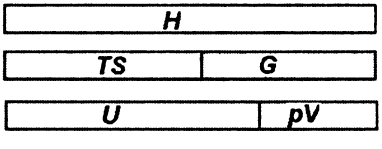



**Рис. 7.8.** Соотношения между термодинамическими функциями для изобарно-изотермических процессов

Предельно лаконичная формулировка объединенного выражения первого и второго начал термодинамики принадлежит Клаузиусу: энергия Вселенной постоянна, а энтропия Вселенной стремится к максимуму.

## 7.4.2. Энтальпийный и энтропийный факторы

Из приведенного выражения следует, что самопроизвольное течение реакции может контролироваться как энтальпийным ($\Delta H$), так и энтропийным фактором ($T\Delta S$).

Очевидно, что для реакций, характеризующихся $\Delta H_r < 0$ и $\Delta S_r > 0$, энергия Гиббса должна обязательно убывать, т. е. $\Delta G_r < 0$, и такие реакции могут протекать самопроизвольно при любых температурах, так как оба фактора способствуют протеканию процесса. Пример такой реакции — гидролиз белка.

Наоборот, при $\Delta H_r > 0$ и $\Delta S_r < 0$ самопроизвольное течение реакций всегда невозможно, так как энергия Гиббса должна обязательно возрастать. Оба фактора препятствуют протеканию реакции. Пример — фотосинтез, т. е. образование глюкозы и кислорода из углекислого газа и воды.

Несогласованное действие факторов наблюдается в двух случаях:

1) $\Delta H_r > 0$ и $\Delta S_r > 0$ — самопроизвольному протеканию реакции способствует энтропийный фактор, отрицательное значение изменения энергии Гиббса возможно при соотношении $|\Delta S_r| > |\Delta H_r|$, т. е. при достаточно высоких температурах. Примером процессов этого типа является тепловая денатурация белков;

2) $\Delta H_r < 0$ и $\Delta S_r < 0$ — благоприятствующим фактором является энтальпийный, соотношение $\Delta G_r < 0$ наблюдается при $|\Delta H_r| > |\Delta S_r|$, т. е. при достаточно низких температурах. Пример процессов этого типа — гидратация белков.

**Пример 7.4.** Вычислите стандартную энергию Гиббса реакции денатурации трипсина при 50 °С, если стандартная энтальпия этого процесса равна 283 кДж/моль, а стандартная энтропия 288 Дж/(моль·К). Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

*Решение.* В соответствии с объединенным выражением для первого и второго начал термодинамики (7.31) изменение энергии Гиббса ($\Delta G°$) определяется двумя слагаемыми: энтальпийным ($\Delta H_r°$) и энтропийным факторами ($T\Delta S_r°$).

Энтальпийный фактор препятствует самопроизвольному протеканию процесса, так как $\Delta H_r° > 0$. Энтропийный фактор благоприятствует самопроизвольному протеканию процесса, так как $T\Delta S_r° = 323$ К·0,288 кДж/(моль·К) = = 93 кДж/моль > 0. Для стандартного состояния и температуры 50 °С $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$. Это означает, что при данной температуре денатурация трипсина самопроизвольно протекать не может. Это подтверждается расчетом энергии Гиббса реакции:

$$\Delta G_r^\circ = 283 \text{ кДж/моль} - 93 \text{ кДж/моль} = 190 \text{ кДж/моль}.$$

Самопроизвольно процесс может протекать при условии $|\Delta H_r^\circ| < |T\Delta S_r^\circ|$, т. е. при более высоких температурах, чем 50 °С.

**Пример 7.5.** Вычислите температуру, при которой равновероятны оба направления процесса:

$$CO_2 \text{ (г)} + C \text{ (т)} \rightleftarrows 2CO \text{ (г)}, \ \Delta H_r^\circ = 173 \text{ кДж/моль};$$
$$\Delta S_r^\circ = 176 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

*Решение.* Оба направления процесса равновероятны при установлении равновесия, которое характеризуется равенством $\Delta G_r^\circ = 0$. Подставляя $\Delta G_r^\circ = 0$ в объединенное выражение для первого и второго начал термодинамики (7.31), получаем:

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

откуда

$$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ;$$

и после преобразования:

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ.$$

Перед подстановкой данных условия задачи приведем значения энтальпии и энтропии к одинаковым единицам измерения энергии, например к Джоулям. Тогда $\Delta H^\circ = 173\,000$ Дж/моль.

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{173\,000 \text{ Дж/моль}}{176 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}} = 983 \text{ К}.$$

При $T = 983$ К система находится в состоянии равновесия, при $T > 983$ К процесс должен самопроизвольно протекать в прямом направлении (в сторону образования CO), а при $T < 983$ К — в обратном.

Энергия Гиббса имеет в качестве одного из слагаемых величину энтальпии, абсолютное значение которой не поддается измерению, поэтому абсолютное значение энергии Гиббса также нельзя определить. Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния, ее изменение в ходе процесса ($\Delta G_r^\circ$) можно рассчитать по следствию из закона Гесса:

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma n \Delta G_f^\circ(\text{продуктов}) - \Sigma n \Delta G_f^\circ(\text{реагентов}), \qquad (7.34)$$

где $\Delta G_f^\circ$ —стандартные энергии Гиббса образования веществ (справочные величины); $n$ — стехиометрические коэффициенты. Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ приняты равными 0.

**Пример 7.6.** Вычислите стандартную энергию Гиббса реакции фотосинтеза:

$$6CO_2\ (г) + 6H_2O\ (ж) \rightarrow C_6H_{12}O_6\ (водн) + 6O_2\ (г).$$

*Решение.* Найдем в табл. 1 Приложения значения $\Delta G_f^\circ$ веществ (в кДж/моль):

$\Delta G_f^\circ(CO_2) = -394$; $\Delta G_f^\circ(H_2O) = -237$; $\Delta G_f^\circ(C_6H_{12}O_6) = -917$. Стандартная энергия Гиббса образования кислорода как простого вещества равна нулю $\Delta G_f^\circ(O_2) = 0$.

Для расчета изменения энергии Гиббса в ходе фотосинтеза $\Delta G_r^\circ$ воспользуемся формулой (7.34):

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(C_6H_{12}O_6) - 6\Delta G_f^\circ(CO_2) - 6\Delta G_f^\circ(H_2O).$$

Подставляя в это выражение значения стандартных энергий Гиббса образования веществ и стехиометрические коэффициенты, вычислим стандартную энергию Гиббса реакции фотосинтеза:

$$\Delta G_r^\circ = -917 - 6(-394) - 6(-237) = 2871 кДж/моль.$$

Преобразование уравнения (6.33) позволяет представить энтальпию системы как сумму двух величин:

$$H = G + TS. \qquad (7.35)$$

Энергия Гиббса — свободная энергия, т. е. та часть энтальпии системы, которая может быть в дальнейших процессах превращена в работу; $TS$ — связанная энергия, представляющая собой часть энергии, которая уже не может быть превращена в работу («кладбище энергии»). По мере прохождения в системе самопроизвольных процессов слагаемое $G$ уменьшается, а $TS$ — увеличивается. Иными словами, способность системы совершать работу уменьшается, поскольку увеличивается доля обесцененной энергии — рассеянной теплоты.

### 7.4.3. Принцип энергетического сопряжения

Эндергонические реакции могут протекать только при постоянном подводе энергии извне. В биологической химии важную роль играет принцип энергетического сопряжения, заключающийся в том, что энергия, необходимая для протекания эндергонической реакции, поступает за счет осуществления экзергонической реакции, причем в этих двух реакциях есть общее вещество, называемое *интермедиатом*.

В энергетическое сопряжение вступают реакции, характеризующиеся большой убылью энергии Гиббса — в основном это реакции гидролиза АТФ. Центральная роль гидролиза АТФ в энергетическом сопря-

жении была впервые показана Ф. Липманом и Г. Калькаром (1941 г.). В условиях организма гидролиз АТФ сопровождается переносом фосфата на другой субстрат. Например, при образовании сложного эфира глюкозы и фосфорной кислоты одновременно протекают две реакции, которые можно представить следующей схемой:

1) АТФ + $H_2O$ → АДФ + $H_3PO_4$; $\Delta G_r°(1) = -29{,}2$ кДж/моль.

2) Глюкоза + $H_3PO_4$ → Глюкозо-6-фосфат; $\Delta G_r°(2) = +13{,}1$ кДж/моль.

Образование глюкозо-6-фосфата из глюкозы возможно, следовательно, только в результате энергетического сопряжения с экзергонической реакцией, характеризующейся большой убылью энергии Гиббса. Интермедиатом в этой реакции является фосфорная кислота.

Связи, по которым гидролиз проходит с большой убылью энергии Гиббса, в биохимии принято называть *макроэргическими*. Этот термин нельзя трактовать как «богатую энергией связь». Известно, что для разрыва химической связи всегда требуются затраты энергии. Представление о том, что процесс расщепления связи поставляет энергию для химической работы, не имеет физического смысла. Необходимая для энергетического сопряжения энергия высвобождается в результате перегруппировки атомов в реагентах, среди которых имеется один с макроэргической связью.

Суммарно протекающий процесс можно представить следующим образом:

Глюкоза + АТФ → Глюкозо-6-фосфат + АДФ;

$\Delta G°_r = -29{,}2$ кДж/моль + 13,1 кДж/моль = −16,1 кДж/моль.

Значение $\Delta G_r° = -29{,}2$ кДж/моль для реакции гидролиза АТФ относится к стандартному состоянию и измерено при температуре 298 K. Для сравнения энергетических характеристик биохимических реакций чаще пользуются не стандартным, а формальным состоянием. Стандартное состояние характеризуется концентрациями всех участников реакции, равными 1 моль/л. Концентрация ионов гидроксония $H_3O^+$ практически нигде (кроме желудочного содержимого) не реализуется в живых системах на таком высоком уровне. В связи с этим термодинамические функции биохимических реакций сравнивают при pH 7,4 (такое значение pH имеет плазма крови) на естественном для организма электролитном фоне. Температура физиологического оптимума равна 310 K, поэтому формальные значения (обозначаются верхним индексом «о′») $\Delta H°'$, $S°'$ $\Delta G°'$ табулируются, как правило, при этой температуре. Значения стандартных и формальных функций отличаются, например, для гидролиза АТФ $\Delta G°' = -30{,}4$ кДж/моль.

## 7.5. Химический потенциал

Из механики известно, что направление самопроизвольного процесса определяется потенциалом. В общем случае, если над частицами не производится какая-либо работа, то они уменьшают свой потенциал. Поскольку для совокупности частиц в химических реакциях свойственно самопроизвольное уменьшение энергии Гиббса, эту термодинамическую функцию можно использовать как химический потенциал. Рассмотрим в упрощенной форме это понятие. Для индивидуального вещества химический потенциал μ равен молярной энергии Гиббса:

$$\mu = G/n.$$

Для многокомпонентных систем химический потенциал можно рассматривать как парциальную молярную энергию Гиббса вещества. Химический потенциал данного вещества отражает изменение энергии Гиббса при добавлении 1 моль этого вещества в изучаемую систему. Химический потенциал зависит от состава системы. В идеальных растворах, в которых силы межмолекулярного взаимодействия между всеми частицами идентичны, химический потенциал данного вещества зависит от его концентрации. В реальных (неидеальных) растворах химический потенциал зависит от величины активности:

$$\mu = \mu^\circ + RT\ln a, \qquad (7.36)$$

где μ — химический потенциал индивидуального компонента в многокомпонентной системе; μ° — химический потенциал этого компонента в данной смеси при активности вещества, равной 1; $a$ — активность вещества в системе. По физико-химическому смыслу активность должна быть безразмерной величиной, так как в основополагающем уравнении она находится под знаком логарифма (логарифмирование величин, имеющих размерность, лишено смысла).

На рисунке 7.9 зависимость, передаваемая уравнением (7.36), представлена в графической форме.

Активность связана с молярной концентрацией ($c$) следующим соотношением:

$$a = fc, \qquad (7.37)$$

где $f$ — коэффициент активности.

Для того чтобы в соответствии с уравнением (7.37) активность стала безразмерной, коэффициенту активности условно приписывают размерность, обратную концентрации $\dim f = L^3N^{-1}$, которой соответствует, например, единица измерения л/моль. Коэффициент активности показывает степень отклонения параметров состава реального раствора от идеального. Отклонение от идеальности будет тем больше, чем больше отличаются силы межмолекулярного взаимодействия между частицами. В водных растворах неэлектролитов отклонения будут значительно меньше, чем в водных рас-

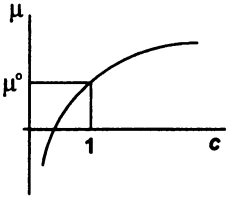



**Рис 7.9.** Изменение химического потенциала с увеличением концентрации

творах электролитов. Степень отклонения от идеальности возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества.

Подобно тому, как разность электрических потенциалов между двумя точками проводника является причиной протекания электрического тока, так и разница в химических потенциалах веществ, находящихся в системе, является движущей силой химической реакции. Химические реакции протекают в сторону выравнивания химических потенциалов в системе.

## 7.6. Химическое равновесие

### 7.6.1. Обратимые и необратимые (по направлению) реакции

Химическое равновесие устанавливается в системах, в которых протекают обратимые химические реакции. *Обратимой химической реакцией* называют такую реакцию, продукты которой взаимодействуют между собой в тех же условиях, при которых они получены, образуя некоторые количества исходных веществ. С эмпирической точки зрения химическим равновесием называют состояние обратимой химической реакции, при котором концентрации реагирующих веществ в данных условиях не меняются со временем.

Классический пример обратимой реакции — синтез иодоводорода из элементных веществ, которую подробно изучал немецкий химик М. Боденштейн (1890–1900 гг.):

$$H_2(г) + I_2(г) \rightleftarrows 2HI(г)$$

При нагревании эквимолярной смеси водорода и иода в закрытом сосуде при 356 °С реакция идет только до тех пор, пока не образуется 80 % иодоводорода от теоретически ожидаемого. После этого состав смеси остается неизменным; он характеризуется молярным соотношением: $n(HI) : n(H_2) : n(I_2) = 8:1:1$.

При нагревании иодоводорода в закрытом сосуде при 356 °С реакция идет только до тех пор, пока не разложится 20 % иодоводорода. И в этом случае состав смеси останется неизменным: $n(HI) : n(H_2) : n(I_2) = 8:1:1$.

Очевидно, что образующийся иодоводород в тех же условиях, в которых он получен, способен образовывать исходные вещества — иод и водород.

Другой пример обратимой реакции — этерификация, которую подробно изучал французский ученый М. Бертло:

$$C_2H_5OH\ (ж) + CH_3COOH\ (ж) \rightleftarrows CH_3C(O)OC_2H_5\ (ж) + H_2O\ (ж)$$

Этилацетат с водой способны в тех же условиях, при которых они получены, образовывать исходные вещества.

*Необратимой химической реакцией* называют такую реакцию, продукты которой практически не взаимодействуют друг с другом при тех же условиях, в которых они получены, с образованием исходных веществ. Примерами практически необратимых химических реакций могут служить реакция каталитического разложения бертолетовой соли:

$$2KClO_3\ (т) \rightarrow 2KCl\ (т) + 3O_2\ (г)$$

и горения глюкозы:

$$C_6H_{12}O_6\ (т) + 6O_2\ (г) > 6CO_2\ (г) + 6H_2O\ (ж)$$

Отметим, что понятия об обратимых и необратимых химических реакциях не следует путать с понятиями об обратимых и необратимых процессах (в том числе и химических реакциях) в термодинамическом смысле.

## 7.6.2. Константа равновесия

Химическое равновесие контролируется вторым началом термодинамики и количественно характеризуется константой равновесия. Для уяснения этого понятия рассмотрим обратимую химическую реакцию, протекающую между газообразными веществами в изобарно-изотермических условиях:

$$b\mathrm{B} + d\mathrm{D} \rightleftarrows x\mathrm{X} + y\mathrm{Y}$$

Запишем выражение химического потенциала для каждого компонента в соответствии с уравнением (7.36):

$$\mu(\mathrm{B}) = \mu^\circ(\mathrm{B}) + RT\ln a(\mathrm{B});$$
$$\mu(\mathrm{D}) = \mu^\circ(\mathrm{D}) + RT\ln a(\mathrm{D});$$
$$\mu(\mathrm{X}) = \mu^\circ(\mathrm{X}) + RT\ln a(\mathrm{X});$$
$$\mu(\mathrm{Y}) = \mu^\circ(\mathrm{Y}) + RT\ln a(\mathrm{Y}).$$

Учтем количества веществ, определяемые стехиометрическими коэффициентами, и, установив, что $\Delta G = n\mu$, получим:

$$\Delta G(\mathrm{B}) = \Delta G^\circ(\mathrm{B}) + RT\ln a^b(\mathrm{B});$$
$$\Delta G(\mathrm{D}) = \Delta G^\circ(\mathrm{D}) + RT\ln a^d(\mathrm{D});$$
$$\Delta G(\mathrm{X}) = \Delta G^\circ(\mathrm{X}) + RT\ln a^x(\mathrm{X});$$
$$\Delta G(\mathrm{Y}) = \Delta G^\circ(\mathrm{Y}) + RT\ln a^y(\mathrm{Y}).$$

Используя следствие из закона Гесса (7.34), получаем следующее выражение:

$$\Delta G_r = \Delta G(\mathrm{X}) + \Delta G(\mathrm{Y}) - \Delta G(\mathrm{B}) - \Delta G(\mathrm{D}).$$

После подстановки $\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln a$ выражение приобретает следующий вид:

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ(\mathrm{X}) + RT\ln a^x(\mathrm{X}) + \Delta G^\circ(\mathrm{Y}) + RT\ln a^y(\mathrm{Y}) - \Delta G^\circ(\mathrm{B}) - \\ - RT\ln a^b(\mathrm{B}) - \Delta G^\circ(\mathrm{D}) + RT\ln a^d(\mathrm{D}).$$

Учтя, что

$$\Delta G^\circ(\mathrm{X}) + \Delta G^\circ(\mathrm{Y}) - \Delta G^\circ(\mathrm{B}) - \Delta G^\circ(\mathrm{D}) = \Delta G_r^\circ,$$

и преобразуя сумму и разность логарифмов в логарифм дроби, получим:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT\ln\frac{a^x(\mathrm{X})a^y(\mathrm{Y})}{a^b(\mathrm{B})a^d(\mathrm{D})}. \qquad (7.38)$$

Полученное выражение носит название *изотермы химической реакции* (уравнение изотермы Вант-Гоффа).

Анализ уравнения (7.38) показывает, что добавление в систему исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции за счет связывания другими веществами, диффузии, перехода в другую фазу и др. приводит к уменьшению дроби, находящейся под логарифмом и, следовательно, к уменьшению величины $\Delta G_r$. Иными словами, такие воздействия смещают химическое равновесие в сторону образования продуктов реакции (X и Y). И наоборот, добавление в систему продуктов реакции или связывание исходных веществ за счет конкурирующих процессов увеличивает величину $\Delta G_r$, т. е. смещает равновесие в сторону обратной реакции, образования B и D.

Применим уравнение изотермы Вант-Гоффа к состоянию химического равновесия системы, для которого $\Delta G_r = 0$. Обозначим равновесные активности веществ через $\hat{a}$:

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT\ln\frac{\hat{a}^x(\mathrm{X})\hat{a}^y(\mathrm{Y})}{\hat{a}^b(\mathrm{B})\hat{a}^d(\mathrm{D})}.$$

После преобразования уравнение (7.38) для состояния равновесия приобретает вид:

$$\Delta G_r^\circ = -RT\ln\frac{\hat{a}^x(\mathrm{X})\hat{a}^y(\mathrm{Y})}{\hat{a}^b(\mathrm{B})\hat{a}^d(\mathrm{D})}.$$

Сделав еще одно преобразование, получим равенство:

$$-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = \ln\frac{\hat{a}^x(\mathrm{X})\hat{a}^y(\mathrm{Y})}{\hat{a}^b(\mathrm{B})\hat{a}^d(\mathrm{D})}. \qquad (7.39)$$

Поскольку в левой части последнего соотношения сгруппированы только постоянные для данной реакции величины, то, следовательно, в правой части также находится постоянная величина, которая названа *константой химического равновесия* $K$ и является безразмерной:

$$K = \frac{\hat{a}^x(\mathrm{X})\hat{a}^y(\mathrm{Y})}{\hat{a}^b(\mathrm{B})\hat{a}^d(\mathrm{D})}. \qquad (7.40)$$

Отношение произведения равновесных активностей продуктов реакции, возведенных в степени, показатели которых равны их стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных активностей исходных веществ в степенях, показатели которых равны их стехиометрическим коэффициентам, для данной обратимой химической реакции есть величина постоянная при данной температуре и называется *константой равновесия.*

Активности твердых веществ принимаются равными 1, поэтому в выражение константы равновесия не включаются. Для разбавленных растворов и растворов неэлектролитов без особой погрешности вместо активностей можно использовать концентрации:

$$K = \frac{\hat{c}^x(\mathrm{X})\hat{c}^y(\mathrm{Y})}{\hat{c}^b(\mathrm{B})\hat{c}^d(\mathrm{D})}. \qquad (7.41)$$

Однако в любом случае при этом надо иметь в виду, что константа равновесия все равно остается безразмерной величиной, а расчеты, произведенные с использованием концентраций вместо активностей, всегда являются в той или иной степени приближенными.

Константа равновесия показывает степень превращения исходных веществ в продукты. Если в состоянии равновесия преобладают продукты (X и Y), константа равновесия имеет значение больше 1, и это значение тем больше, чем больше концентрации X и Y по сравнению с концентрациями веществ B и D. И наоборот, если в состоянии равновесия преобладают исходные вещества (B и D), константа равновесия имеет значение меньше 1, и это значение тем меньше, чем больше концентрации B и D по сравнению с концентрациями веществ X и Y.

При значениях $\Delta G_r^\circ$, находящихся в диапазоне от –30 кДж/моль до 30 кДж/моль, при изменении концентрации возможно изменение знака $\Delta G_r$ с минуса на плюс или наоборот. Такие реакции являются обратимыми. Им соответствуют значения констант равновесия, находящиеся в диапазоне от $10^{-5}$ до $10^5$. Значения констант, выходящие за пределы этого диапазона, соответствуют практически необратимым

реакциям. Реакции, имеющие константы равновесия больше $1 \cdot 10^5$, протекают практически только в прямом направлении. И наоборот, реакции с $K < 1 \cdot 10^{-5}$ в прямом направлении практически не идут.

Для двух последовательных реакций, например:

$$L \rightarrow M \rightarrow N,$$

каждая из которых характеризуется константой равновесия ($K_{LM}$ и $K_{MN}$), общая константа равновесия ($K_{LN}$) равна произведению констант равновесия каждой стадии процесса:

$$K_{LN} = K_{LM}K_{MN}. \tag{7.42}$$

Как это следует из уравнений (7.39) и (7.40), величины $\Delta G_r^\circ$ и $K$ связаны между собой следующими соотношениями:

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}. \tag{7.43}$$

или

$$K = e^{-(\Delta G^\circ/RT)}. \tag{7.44}$$

**Пример 7.7.** Реакция гидролиза глицилглицина характеризуется стандартным изменением энергии Гиббса, равным –15,08 кДж/моль. Рассчитайте константу равновесия этой реакции, принимая температуру равной 310 К. Является ли данная реакция практически обратимой?

*Решение.* Рассчитаем величину $\ln K$ по формуле (7.43), предварительно переведя $\Delta G_r^\circ$ в Дж/моль:

$$\ln K = -\Delta G_r^\circ/RT = -(-15080 \text{ Дж/моль}):[8{,}31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 310\text{К}] = 5{,}854.$$

Откуда $K = e^{5{,}854} = 349$. Реакция является практически обратимой, так как вычисленное значение попадает в интервал констант равновесия обратимых реакций: $10^{-5} < K < 10^5$.

## 7.6.3. Уравнение изотермы реакции

Для стандартного состояния направление процесса очень просто определяется по величине константы равновесия. Уравнение изотермы Вант-Гоффа позволяет определять направление процесса в том случае, если активности (в приближенных расчетах — концентрации) не отвечают стандартному состоянию. Условимся обозначать в дальнейшем отношение концентраций продуктов и реагентов (в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам) для системы, не находящейся в состоянии равновесия, через $\Pi_c$.

Для реакции в общем виде:

$$bB + dD \rightleftarrows xX + yY$$

величина $\Pi_c$ имеет следующий вид:

$$\Pi_c = \frac{c^x(X)c^y(Y)}{c^b(B)c^d(D)}.$$

Очевидно, что данное выражение совпадает по форме с константой равновесия (7.41), однако оно включает не равновесные концентрации, а произвольно выбранные концентрации. Уравнение изотермы Вант-Гоффа в этом случае будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta G_r = -RT\ln K + RT\ln\Pi_c. \qquad (7.45)$$

При $\Pi_c \neq K$ в системе может развиваться процесс до установления состояния равновесия, характеризующегося равенством $\Pi_c = K$.

При $\Pi_c < K$ изменение энергии Гиббса реакции имеет отрицательное значение. Действительно, для достижения состояния равновесия должны увеличиваться концентрации продуктов и уменьшаться концентрации исходных веществ; это возможно за счет протекания прямой реакции:

$$bB + dD \rightarrow xX + yY$$

При $\Pi_c > K$ изменение энергии Гиббса реакции имеет положительное значение. Для достижения состояния равновесия концентрации продуктов, наоборот, должны снижаться, а концентрации исходных веществ — увеличиваться; это возможно за счет протекания обратной реакции:

$$xX + yY \rightarrow bB + dD.$$

**Пример 7.8.** Для реакции

$$CO\ (г) + Cl_2\ (г) \rightleftarrows COCl_2\ (г)$$

константа равновесия равна 6,386 при 600 °С. Установите, в каком направлении будет протекать реакция, если в 1 л реакционной смеси находятся:

а) 1 моль CO; 1 моль $Cl_2$ и 4 моль $COCl_2$; б) 1 моль CO; 1 моль $Cl_2$ и 8 моль $COCl_2$; в) 1 моль CO; 1,565 моль $Cl_2$ и 10 моль $COCl_2$.

*Решение.* При постоянном объеме концентрации газов пропорциональны их количествам, поэтому при расчете величины $\Pi_c$, входящей в уравнение изотермы Вант-Гоффа (7.45), в этом случае подставляем заданные в условии задачи количества веществ:

$$\Pi_c = \frac{n(COCl_2)}{n(CO)n(Cl_2)}.$$

Рассчитаем величину $\Pi_c$ для каждого из трех случаев:

а) $\Pi_c = \frac{4}{1 \cdot 1} = 4$; б) $\Pi_c = \frac{8}{1 \cdot 1} = 8$; в) $\Pi_c = \frac{10}{1{,}565 \cdot 1} = 6{,}386$.

Таким образом: а) самопроизвольно будет протекать прямая реакция, так как $\Pi_c < K$;

б) самопроизвольно будет протекать обратная реакция, так как $\Pi_c > K$;

в) система находится в состоянии равновесия, так как $\Pi_c = K$.

## 7.6.4. Уравнение изобары реакции

Константа химического равновесия есть постоянная величина только при определенной температуре. Увеличение температуры влияет на положение химического равновесия, увеличивая концентрацию либо продуктов (в эндотермических процессах), либо исходных веществ (в экзотермических процессах).

Установим влияние температуры на величину константы химического равновесия на количественном уровне.

Запишем уравнение (7.38) следующим образом:

$$-RT\ln K = \Delta G_r^\circ.$$

Подставим в полученное выражение изменение энергии Гиббса из объединенного выражения для первого и второго начал термодинамики (7.33):

$$-RT\ln K = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ.$$

После деления обеих частей последнего выражения на произведение $RT$ получаем:

$$\ln K = \frac{\Delta S_r^\circ}{R} - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT}. \qquad (7.46)$$

Допустим, что в узком интервале температур $T_2$ и $T_1$ значения $\Delta S_r^\circ$ и $\Delta H_r^\circ$ остаются постоянными.

Запишем выражение (7.46) для температур $T_2$ и $T_1$ ($T_2 > T_1$) и вычтем из первого уравнения второе:

$$\ln K_2 = \frac{\Delta S_r^\circ}{R} - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT_2}.$$

$$\ln K_1 = \frac{\Delta S_r^\circ}{R} - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT_1}.$$

Полученное уравнение

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (7.47)$$

получило название *изобары химической реакции.*

**Пример 7.9.** Для реакции

$$Fe_3O_4\ (т) + 4CO\ (г) \rightleftarrows 3Fe\ (т) + 4CO_2\ (г)$$

значения констант равновесия при 1091 K и 1312 K равны 2,49 и 4,50 соответственно. Рассчитайте: а) стандартную энтальпию реакции; б) константу равновесия реакции при 1200 K.

*Решение.* Обозначим: $T_1 = 1091$ K; $T_2 = 1200$ K; $T_3 = 1312$ K. а). Для вычисления стандартной энтальпии реакции воспользуемся уравнением изобары химической реакции (7.47). При вычислении величины $1/T$ учащиеся часто допускают неоправданные округления, поэтому мы рекомендуем пользоваться модифицированной формой изобары:

$$\ln\frac{K_3}{K_1} = \frac{\Delta H_r^\circ (T_3 - T_1)}{RT_1T_3}.$$

Преобразуем это уравнение относительно величины $\Delta H_r^\circ$:

$$\Delta H_r^\circ = \frac{RT_1T_2\ln(K_3 / K_1)}{\Delta T}.$$

После подстановки и расчетов получаем:

$$\Delta H_r^\circ = \frac{8{,}31\ Дж/(моль \cdot K)\cdot 1091\ K \cdot 1312\ K \cdot \ln(4{,}5/2{,}49)}{1312\ K - 1091\ K} = 319\ 000\ Дж/моль.$$

б). Подстановка данных условия задачи и рассчитанной величины стандартной энтальпии реакции в модифицированное уравнение изобары и последующие вычисления дают следующий результат:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{31900\ Дж/моль\ (1200\ K - 1091\ K)}{8{,}31\ Дж/(моль \cdot K)\cdot 1091\ K \cdot 1200\ K} = 0{,}3196,$$

откуда $K_2/K_1 = e^{0{,}3196} = 1{,}377$ и $K_2 = 1{,}377K_1 = 1{,}377 \cdot 2{,}49 = 3{,}43$.

Анализ уравнения (7.47) приводит к следующему.

1. При $\Delta H_r^\circ > 0$ (эндотермическая реакция) с увеличением температуры ($T_2 > T_1$) величина $\ln(K_2/K_1) > 0$, т. е. $K_2/K_1 > 1$. Увеличение константы равновесия указывает на то, что увеличение температуры вызвало в системе, находившейся в равновесии, процесс, направ-

ленный на увеличение концентрации продуктов реакции (прямая реакция).

2. При $\Delta H_r^\circ < 0$ (экзотермическая реакция) с увеличением температуры ($T_2 > T_1$) величина $\ln(K_2/K_1) < 0$, т. е. $K_2/K_1 < 1$. Уменьшение константы равновесия указывает на то, что увеличение температуры в данном случае вызвало процесс, направленный на уменьшение концентрации продуктов реакции (обратная реакция).

### 7.6.5. Смещение химического равновесия

Анализ уравнений изотермы (влияние изменения концентраций) и изобары (влияние температуры) позволяет установить общую зависимость. Любое из перечисленных воздействий (возмущений), оказывающих влияния на находящуюся в равновесии систему, выводит ее из состояния химического равновесия. В системе при этом развивается процесс, направленный в сторону установления нового состояния равновесия при изменившихся условиях (рис.7.10). Такой процесс называется *релаксацией*. Принцип смещения химического равновесия в общем виде был сформулирован А. Ле Шателье (1884): если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, изменив какое-нибудь из условий, то в результате протекающих в ней процессов равновесие начнет смещаться в том направлении, в котором эффект воздействия уменьшается.

Система не может полностью компенсировать воздействие внешнего фактора, но она движется в направлении уменьшения этого воздействия. На принципе смещения равновесия основано такое универсальное свойство живых систем, как гомеостаз — относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды организма, обусловливающее устойчивость физиологических функций. На рисунке 7.11 показана типизированная гомеостатическая кривая. Плато на этой кривой отвечает таким состояниям системы, которые характеризуются определенной способностью противодействовать внешним воздействиям.




**Рис. 7.10.** Процессы, возникающие в равновесной системе при внешних воздействиях

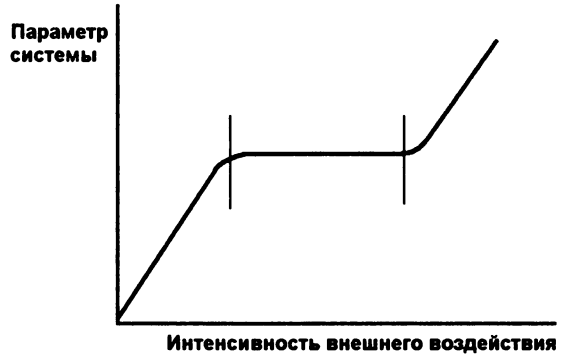



**Рис. 7.11.** Типизированная гомеостатическая кривая

Организм взрослого человека характеризуется относительным постоянством многих параметров, в том числе биохимических показателей, представляющих собой по существу концентрации биологически активных веществ. Однако такое состояние нельзя назвать равновесным, так как оно не приложимо к открытым системам. Организм человека как любая живая система постоянно обменивается с окружающей средой различными веществами: потребляет питательные вещества и выделяет продукты их окисления и распада. Следовательно, для организма характерно стационарное состояние, определяемое как постоянство параметров при постоянной скорости обмена системы с окружающей средой веществом и энергией. В первом приближении стационарное состояние можно рассматривать как ряд равновесных состояний, связанных между собой процессами релаксации. Для поддержания стационарного состояния организму взрослого человека при средней по тяжести работе требуется поступление извне около 12 600 кДж энергии в сутки.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

7.1. Приведите примеры экстенсивных и интенсивных параметров, характеризующих состояние живых систем.

7.2. Приведите примеры открытых, закрытых и изолированных систем медико-биологического профиля.

7.3. На конкретном примере медико-биологического профиля покажите возможность разного определения границ термодинамической системы.

7.4. Приведите примеры изобарных, изохорных и изотермических процессов. Какой тип процессов рассматривается в основном в термодинамических моделях живых систем? Поясните, почему.

7.5. Какие существуют формы передачи энергии?

7.6. Что называют функцией состояния? Являются ли в общем случае работа и теплота функциями состояния?
7.7. Дайте определение понятиям «внутренняя энергия» и «энтальпия».
7.8. Докажите эквивалентность известных вам формулировок первого начала термодинамики.
7.9. Покажите на конкретных примерах применимость первого начала термодинамики к биосистемам.
7.10. Объясните, почему закон Гесса является следствием первого начала термодинамики. Докажите справедливость одного из следствий закона Гесса.
7.11. Приведите конкретные примеры медико-биологического профиля, для которых $Q_p = Q_v$; $Q_p \neq O_v$.
7.12. Что понимается в термодинамике под стандартным состоянием?
7.13. Дайте определение понятиям: а) энтальпия реакции; б) стандартная энтальпия реакции; в) стандартная энтальпия образования вещества; г) стандартная энтальпия сгорания вещества.
7.14. Приведите примеры простых веществ, стандартная энтальпия образования которых не равна 0.
7.15. Объясните, почему стандартные энтальпии сгорания не принимают положительных значений.
7.16. Приведите термохимические уравнения реакций, стандартная энтальпия которых равна стандартной энтальпии образования следующих веществ: а) уксусной кислоты; б) анилина; в) декагидрата карбоната натрия; г) серной кислоты; д) сульфата магния; е) этанола.
7.17. Приведите термохимические уравнения реакций, стандартная энтальпия которых равна стандартной энтальпии сгорания следующих веществ: а) уксусной кислоты; б) анилина; в) глицина; г) бензола; д) нитробензола; е) хлорбензола.
7.18. Стандартная энтальпия сгорания вещества А равна стандартной энтальпии образования вещества В. Приведите один пример пары веществ А и В.
7.19. Не прибегая к расчетам, покажите, как, основываясь на значениях стандартных энтальпий следующих реакций:
$2Cr\ (т) + 3F_2\ (г) \rightarrow 2CrF_3\ (т)$; $\Delta H_r°(I)$
$2CrF_3\ (т) + Cr\ (т) \rightarrow 3CrF_2\ (т)$; $\Delta H_r°(II)$
можно рассчитать стандартную энтальпию образования фторида хрома(II).
7.20. Какая существует разница в понятиях «обратимые процессы» и «обратимые по направлению реакции»?

7.21. Приведите примеры функций состояний, использующихся при построении термодинамических моделей живых систем.

7.22. Дайте определение понятиям «энтропии» и «энергии Гиббса».

7.23. Объясните, почему при приближении значения температуры к абсолютному нулю значение энтропии вещества стремится к 0.

7.24. Не прибегая к расчетам, покажите, как, основываясь на значениях стандартного изменения энтропии следующих реакций:
$2Fe\ (т) + O_2\ (г) \rightarrow 2FeO\ (т);\ \Delta S_1^\circ$
$4FeO\ (т) + O_2\ (г) \rightarrow 2Fe_2O_3(т);\ \Delta S_2^\circ$
можно рассчитать стандартную энтропию оксида железа(III).

7.25. Что является критерием самопроизвольного протекания процесса: а) в изолированной системе; б) в закрытой системе?

7.26. Что является критерием равновесия: а) в изолированной системе; б) в закрытой системе?

7.27. В каком случае о возможности самопроизвольного протекания процесса можно судить только по знаку $\Delta S_r$, а в каком — нельзя? Объясните ответ.

7.28. В каком случае реакция, характеризующаяся $\Delta G_r^\circ > 0$, может протекать самопроизвольно?

7.29. В каком случае может протекать реакция, для которой $\Delta G_r > 0$?

7.30. В каком случае экзергоническая реакция может быть эндотермической? Приведите конкретный пример.

7.31. Может ли эндотермическая эндергоническая реакция протекать с уменьшением энтропии? Если да, то в каком случае; если нет, то почему?

7.32. В каком случае в ходе самопроизвольного процесса может уменьшаться энтропия? Приведите конкретный пример.

7.33. Для какой из двух реакций:
$3C_2H_2\ (г) \rightarrow C_6H_6\ (ж);\ \Delta H_r^\circ < 0;\ \Delta S_r^\circ < 0$
$FeO\ (т) + H_2\ (г) \rightarrow Fe\ (т) + H_2O\ (г);\ \Delta H_r^\circ > 0;\ \Delta S_r^\circ > 0$
вероятность самопроизвольного протекания реакции уменьшается при увеличении температуры? Дайте краткие пояснения.

7.34. Для какой из двух реакций:
$2H_2S\ (г) + SO_2\ (г) \rightarrow 3S\ (т) + 2H_2O\ (г);\ \Delta H_r^\circ > 0;\ \Delta S_r^\circ > 0$
$FeO\ (т) + CO\ (г) \rightarrow Fe\ (т) + CO_2\ (г);\ \Delta H_r^\circ < 0;\ \Delta S_r^\circ < 0$
вероятность самопроизвольного протекания реакции возрастает при увеличении температуры? Дайте краткие пояснения.

7.35. Какая существует разница между понятиями «равновесное состояние» и «стационарное состояние»?

7.36. Запишите выражения констант равновесия для следующих систем (коэффициенты не указаны):
а) $CoO\ (т) + CO\ (г) \rightleftarrows Co\ (т) + CO_2\ (г)$
б) $N_2\ (г) + H_2\ (г) \rightleftarrows NH_3\ (г)$
в) $CaCO_3\ (т) \rightleftarrows CaO\ (т) + CO_2\ (г)$
г) $Fe_2O_3\ (т) + H_2\ (г) \rightleftarrows Fe_3O_4\ (т) + H_2O\ (г)$

7.37. Для реакций, представленных схемами
$C\ (т) + H_2O\ (г) \rightleftarrows CO\ (г) + H_2\ (г)$
$CO\ (г) + H_2O\ (г) \rightleftarrows CO_2\ (г) + H_2(г)$
константы равновесия равны $K_1$ и $K_2$ соответственно.
Как с этими величинами связана константа равновесия реакции
$C\ (т) + H_2O\ (г) \rightleftarrows CO_2\ (г) + H_2\ (г)$?

7.38. Реакция A → D проходит через стадию: A → B, характеризующуюся константой равновесия $K_1$, и стадию B → D, характеризующуюся константой равновесия $K_2$. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в следующих случаях:
а) $K_1 > 1$, $K_2 > 1$ $K_1 > K_2$;
б) $K_1 < 1$, $K_2 < 1$ $K_1 > K_2$;
в) $K_1 > 1$, $K_2 > 1$ $K_1 < K_2$;
г) $K_1 < 1$, $K_2 < 1$ $K_1 < K_2$.
Ответ поясните.

7.39. Влияют ли в общем случае: а) увеличение температуры; б) уменьшение концентрации исходных веществ на величину 1) $\Delta G_r$; 2) $\Delta G_r°$; 3) константы химического равновесия? Дайте краткие пояснения.

7.40. В каком случае реакция, для которой $K < 1$, может протекать в прямом направлении? Может ли реакция, для которой $K > 1$, протекать в обратном направлении? Если да, то в каком случае; если нет, то почему?

7.41. Сформулируйте принцип смещения химического равновесия. С помощью каких уравнений можно количественно определить степень смещения равновесия при изменении следующих параметров: а) температуры; б) парциального давления?

7.42. Приведите примеры параметров, которые:
а) смещают положение равновесия, изменяя величину константы равновесия;
б) смещают положение равновесия, не изменяя величины константы равновесия.

7.43. Для реакции синтеза метанола из водорода и оксида углерода(II) при 25 °C $\Delta G_r° < 0$ и $\Delta S° < 0$. Увеличится ли выход продуктов ре-

акции при одновременном повышении температуры и понижении давления?

7.44. При 25 °С для реакции

$PCl_5$ (г) ⇄ $Cl_2$ (г) + $PCl_3$ (г)

$\Delta G_r^\circ > 0$ и $\Delta S_r^\circ > 0$. Укажите, как следует изменить температуру и давление, чтобы увеличить выход хлорида фосфора(III).

7.45. Вычислите стандартную энтальпию хемосинтеза, протекающего в автотрофных бактериях *Thiobacillus denitrificans*:

$6KNO_3$ (т) + 5S (т) + $2CaCO_3$ (т) → $3K_2SO_4$ (т) + $2CaSO_4$ (т) + + $2CO_2$ (г) + $3N_2$ (г)

7.46. Вычислите стандартную энтальпию хемосинтеза, протекающего в автотрофных бактериях *Begglatoa* и *Thiothpix*, по стадиям и суммарно:

$2H_2S$ (г) + $O_2$ (г) → $2H_2O$ (ж) + 2S (т)

2S (т) + $3O_2$ (г) + $2H_2O$ (ж) → $2H_2SO_4$ (ж)

7.47. Вычислите стандартную энтальпию хемосинтеза, протекающего в автотрофных бактериях *Thiobacillus thiooxidans*:

$Na_2S_2O_3$ (т) + $2O_2$ (г) + $H_2O$ (ж) → $Na_2SO_4$ (т) + $H_2SO_4$ (ж)

7.48. Вычислите стандартную энтальпию реакции, протекающей в газовой фазе:

$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$

7.49. Вычислите стандартную энтальпию реакции, протекающей в газовой фазе:

$2NO_2 + O_3 \rightarrow O_2 + N_2O_5$

7.50. Вычислите стандартную энтальпию реакции, протекающей в газовой фазе:

$3CO + O_3 \rightarrow 3CO_2$

7.51. Вычислите стандартную энтальпию реакции

$2CH_3Cl$ (г) + $3O_2$ (г) → $2CO_2$ (г) + $2H_2O$ (ж) + 2HCl (г)

используя табличные значения стандартных энтальпий образования веществ.

7.52. Вычислите стандартную энтальпию сгорания ацетона, воспользовавшись необходимыми для этого стандартными энтальпиями образования.

7.53. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания:

$2C_2H_5OH$ (ж) → $C_2H_5OC_2H_5$ (ж) + $H_2O$ (ж)

7.54. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания:

$C_2H_6$ (г) + $H_2$ (г) → $2CH_4$ (г)

7.55. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания:
$C_2H_2$ (г) + $2H_2$ (г) → $C_2H_6$ (г)

7.56. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания:
$C_6H_5NO_2$ (ж) + $3H_2$ (г) → $C_6H_5NH_2$ (ж) + $2H_2O$ (ж)

7.57. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания:
$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$ (все газы)

7.58. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания:
$C_6H_6$ (ж) + $3H_2$ (г) $\rightleftarrows$ $C_6H_{12}$ (ж)

7.59. Вычислите стандартную энтальпию реакции, используя значения стандартных энтальпий сгорания:
$6CH_4 + 4O_2 \rightarrow C_2H_2 + 8H_2 + 3CO + CO_2 + 3H_2O$ (все газы)

7.60. Вычислите стандартную энтальпию образования этанола, воспользовавшись необходимыми для этого стандартными энтальпиями сгорания.

7.61. Вычислите двумя способами (с использованием стандартных энтальпий образования и стандартных энтальпий сгорания) стандартную энтальпию гидрирования бензола (ж) до циклогексана (ж).

7.62. Вычислите двумя способами (с использованием стандартных энтальпий образования и стандартных энтальпий сгорания) стандартную энтальпию реакции каталитического окисления метана (г) до метанола (ж).

7.63. Вычислите количество теплоты, которое выделится при взрыве смеси, содержащей 5,6 л водорода и 22,4 л кислорода (объемы измерены при нормальных условиях).

7.64. Вычислите количество теплоты, которое выделится при полном окислении в организме 90 г глюкозы.

7.65. Вычислите количество теплоты, выделяющееся в реакции: а) взаимодействия калия массой 3,9 г с водой; б) при окислении 1,12 л (н.у.) оксида углерода(II).

7.66. Какое количество теплоты потребуется для разложения карбоната кальция массой 2 кг?

7.67. Один сорт сметаны содержит в 100 г 15,0 г жиров, 2,9 г белка, 3,0 г углеводов; другой сорт — 25,0 г, 2,6 г и 2,7 г соответственно. Вычислите для каждого сорта сметаны массы, эквивалентные энергетической ценности 200 ккал (1 кал = 4,18 Дж).

7.68. Стандартная теплота образования CO (г) равна −111 кДж/моль. При сгорании 1 моль CO выделяется 283 кДж теплоты. Не прибегая к другим справочным данным, вычислите стандартную энтальпию образования углекислого газа.

7.69. Вычислите стандартную энтальпию реакции:
$S\ (т) + O_2\ (г) \rightleftarrows SO_2\ (г)$, используя данные:
$2S\ (т) + 3O_2\ (г) \rightleftarrows 2SO_3\ (г)$, $\Delta H_r^\circ = -790$ кДж/моль;
$2SO_2\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2SO_3\ (г)$, $\Delta H_r^\circ = -196$ кДж/моль.

7.70. Вычислите стандартную энтальпию реакции
$4KClO_3\ (т) \rightarrow 3KClO_4\ (т) + KCl\ (т)$, используя значения $\Delta H_r^\circ$ следующих реакций:
$2KClO_3\ (т) \rightarrow 2KCl\ (т) + 3O_2\ (г)$; $\Delta H_r^\circ = -99$ кДж/моль;
$KClO_4\ (т) \rightarrow KCl\ (т) + 2O_2\ (г)$; $\Delta H_r^\circ = 33$ кДж/моль.

7.71. Стандартная энтальпия растворения сульфата меди равна 66,5 кДж/моль, стандартная энтальпия гидратации сульфата меди (II) до пентагидрата равна 78,22 кДж/моль. Вычислите стандартную теплоту растворения $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

7.72. Вычислите стандартную энтропию реакции:
$C_2H_4\ (г) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows C_2H_5OH\ (ж)$

7.73. Вычислите стандартную энтропию реакции:
$2NH_2CH_2COOH\ (т) \rightleftarrows NH_2CH_2CONHCH_2COOH\ (т) + H_2O\ (ж)$

7.74. Вычислите стандартные энтропии реакций хлорирования метана с образованием следующих продуктов: а) хлорметана; б) дихлорметана; в) трихлорметана; г) тетрахлорметана (все — в газообразном состоянии).

7.75. Вычислите, какая из четырех стадий хлорирования метана до тетрахлорметана характеризуется максимальным значением (по абсолютной величине):
а) стандартной энтальпии;
б) стандартной энтропии.

7.76. Вычислите стандартную энтропию оксида бария, пользуясь только нижеприведенными значениями изменения энтропии:
$BaO\ (т) + H_2O\ (ж) \rightarrow Ba(OH)_2\ (т)$; $\Delta S_r^\circ = -79$ Дж/(моль·K);
$2H_2\ (г) + O_2\ (г) \rightarrow 2H_2O\ (ж)$; $\Delta S_r^\circ = -245$ Дж/(моль·K);
$Ba\ (т) + H_2\ (г) + O_2\ (г) \rightarrow Ba(OH)_2\ (т)$; $\Delta S_r^\circ = -295$ Дж/(моль·K).

7.77. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса гликолиза:
$C_6H_{12}O_6\ (водн) \rightleftarrows 2C_3H_6O_3\ (водн)$

7.78. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса каталитического окисления этанола в присутствии каталазы:
$H_2O_2\ (ж) + C_2H_5OH\ (ж) \rightleftarrows CH_3COH\ (г) + 2H_2O\ (ж)$

7.79. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса реакции:
$CH_3C(O)COO^-$ (пируват-ион) (ж) + $H^+ \rightleftarrows CH_3C(O)H$ (г) + $CO_2$ (г)

7.80. Вычислите стандартное значение энергии Гиббса образования сероуглерода $CS_2$ (ж), используя справочные данные и значение $\Delta G_r°$:
$CS_2$ (ж) + $3O_2$ (г) → $CO_2$ (г) + $2SO_2$ (г); $\Delta G_r^o$ = –930 кДж/моль.

7.81. Вычислите стандартное значение энергии Гиббса гидратации β-лактоглобулина при 25 °С, для которого $\Delta H_r°$ = –6,75 кДж/моль и $\Delta S_r°$ = –9,74 Дж/(моль·К). Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

7.82. Вычислите стандартное значение энергии Гиббса тепловой денатурации химотрипсиногена при pH 2 и 50 °С, для которого $\Delta H_r°$ = = +417 кДж/моль и $\Delta S_r°$ = +1,32 кДж/(моль·К). Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

7.83. Вычислите стандартное значение энергии Гиббса гидратации сывороточного альбумина при 25 °С, для которого $\Delta H_r°$ = = –6,08 кДж/моль и $\Delta S°$ = –5,85 кДж/(моль·К). Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

7.84. Оцените роль энтропийного и энтальпийного факторов для реакции: 4HCl (г) + $O_2$ (г) $\rightleftarrows$ $2Cl_2$ (г) + $2H_2O$ (ж).
Возможно ли самопроизвольное протекание этой реакции? Если да, то при каких (низких, высоких, любых) температурах?

7.85. Оцените роль энтропийного и энтальпийного факторов для реакции: $H_2O_2$ (ж) + $O_3$ (г) $\rightleftarrows$ $2O_2$ (г) + $H_2O$ (ж)
Возможно ли самопроизвольное протекание этой реакции? Если да, то при каких (низких, высоких, любых) температурах?

7.86. Константа равновесия реакции тепловой денатурации химотрипсиногена при pH 2 и 50 °С равна 32,7. Вычислите значение стандартной энтальпии процесса, если известно, что $\Delta S_r°$ = +1,32 кДж/(моль·К).

7.87. Константа равновесия реакции гидратации сывороточного альбумина при 25 °С равна 1,19. Вычислите значение стандартной энтропии процесса, если известно, что $\Delta H_r°$ = –6,08 кДж/моль.

7.88. Вычислите $\Delta G_r°$ реакции гидратации яичного альбумина при 25 °С, если для этого процесса $\Delta H_r°$ = –6,58 кДж/моль; $\Delta S_r°$ = –9,5 Дж/(моль·К). Оцените роль энтальпийного и энтропийного факторов.

7.89. Для некоторой реакции при 227 °С $\Delta H_r°$ = –50 кДж/моль, а $\Delta S_r°$ = = –100 Дж/(моль·К). Вычислите константу равновесия реакции при указанной температуре.

7.90. Для нижеприведенной реакции рассчитайте $\Delta G_r°$ при 298 K; вычислите температуру, при которой оба направления процесса равновероятны.
$2NO_2$ (г) $\rightleftarrows$ $N_2O_4$ (г), $\Delta H_r° = -57$ кДж/моль; $\Delta S_r° = -176$ Дж/(моль·K).

7.91. Рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции синтеза аммиака из азота и водорода.

7.92. Рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции каталитического окисления оксида серы(IV) кислородом до оксида серы(VI).

7.93. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 K для гидролиза сложноэфирной связи; $\Delta G_r° = -10{,}48$ кДж/моль.

7.94. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 K для переноса ацетильной группы при гидролизе ацетилкофермента А, $\Delta G_r° = -34{,}36$ кДж/моль.

7.95. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 K для реакции:
АТФ + АМФ $\rightleftarrows$ 2АДФ, $\Delta G_r° = -2{,}10$ кДж/моль.

7.96. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 K для реакции: креатин + фосфат $\rightleftarrows$ креатинфосфат + $H_2O$; $\Delta G_r° = +29{,}33$ кДж/моль.

7.97. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 K для дегидратации лимонной кислоты с образованием *цис*-аконитовой кислоты, $\Delta G_r° = +8{,}36$ кДж/моль.

7.98. Сделайте заключение о практической обратимости реакции в стандартном состоянии, рассчитав константу равновесия при 310 K для гидратации *цис*-аконитовой кислоты с образованием изолимонной кислоты, $\Delta G_r° = -1{,}68$ кДж/моль.

7.99. Константа равновесия реакции:
$N_2O_4$ (г) $\rightleftarrows$ $2NO_2$ при 25 °C равна $4{,}64 \cdot 10^{-3}$. В каком направлении будет идти реакция при следующих концентрациях веществ:
а) $c(NO_2) = 0{,}05$ моль/л; $c(N_2O_4) = 0$ моль/л;
б) $c(NO_2) = 0$ моль/л; $c(N_2O_4) = 0{,}05$ моль/л;
в) $c(NO_2) = 0{,}0107$ моль/л; $c(N_2O_4) = 0{,}0246$ моль/л;
г) $c(NO_2) = 0{,}0095$ моль/л; $c(N_2O_4) = 0{,}046$ моль/л.

7.100. Константа равновесия реакции:
$PCl_5$ (г) ⇄ $PCl_3$ (г) + $Cl_2$ (г)
при 250 °С равна 2. В каком направлении идет реакция при следующих концентрациях: $c(PCl_3) = c(PCl_5) = 1$ моль/л; $c(Cl_2) = 2$ моль/л?

7.101. Определите направление реакции $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ (все газы) при 298 К при следующих концентрациях:
а) $c(H_2) = c(I_2) = 0{,}01$ моль/л; $c(HI) = 1{,}0$ моль/л;
б) $c(H_2) = c(I_2) = 0{,}1$ моль/л; $c(HI) = 0{,}01$ моль/л.

7.102. При 300 К константа равновесия реакции трансаминирования: L-глутаминовая кислота + пировиноградная кислота ⇄ 2-оксоглутаровая кислота + L-аланин равна 1. В каком направлении будет идти реакция при следующих концентрациях; L-глутаминовая кислота и пируват по 0,00003 моль/л, 2-оксоглутаровая кислота и L-аланин по 0,005 моль/л?

7.103. Константа равновесия реакции этерификации, протекающей между этанолом и уксусной кислотой, при 25 °С равна 4. В каком направлении будет идти реакция при следующих концентрациях веществ:
а) $c$(вода) = $c$(эфир) = 2 моль/л; $c$(кислота) = 1 моль/л; $c$(спирт) = 0,05 моль/л;
б) $c$(вода) = $c$(эфир) = $c$(кислота) = 2 моль/л; $c$(спирт) = 4 моль/л.

7.104. Для реакции синтеза аммиака из простых веществ равновесные концентрации при некоторой температуре равны: аммиака 4 моль/л, азота 3 моль/л, водорода 9 моль/л. Каким будет направление процесса при концентрациях всех реагентов, равных 5 моль/л?

7.105. При температуре 800 °С равновесные концентрации оксида серы(IV), кислорода и оксида серы(VI) составили 3 ммоль/л, 3,5 ммоль/л и 50 ммоль/л соответственно. При этой же температуре смешали в объеме 2 л по 0,05 моль каждого вещества. Увеличится или уменьшится концентрация оксида серы(VI) в системе по достижении состояния равновесия?

7.106. При 1500 °С константа равновесия реакции:
$2CH_4$ (г) ⇄ $C_2H_2$(г) + $3H_2$ (г), $\Delta H_r^\circ = +376{,}5$ кДж/моль
равна 1,5. Рассчитайте константу равновесия при 1700 °С.

7.107. Для реакции:
$CH_4$ (г) + $CO_2$ (г) ⇄ 2CO (г) + $2H_2$ (г), $\Delta H_r^\circ = +247{,}4$ кДж/моль
константа равновесия при 958 К равна 1. Рассчитайте константы равновесия при 900 К и 1000 К.

7.108. Для реакции:

$H_2O$ (г) + CO (г) $\rightleftarrows$ $CO_2$ (г) + $H_2$ (г)

константы равновесия равны при 800 °C $K = 2{,}87$, а при 1000 °C $K = 1{,}39$. Вычислите стандартную энтальпию этой реакции: а) по уравнению изобары; б) по одному из следствий закона Гесса. Сопоставьте полученные значения.

7.109. Для реакции:

$COCl_2$ (г) $\rightleftarrows$ CO (г) + $Cl_2$ (г)

константы равновесия равны при 127 °C $K = 33400$, а при 227 °C $K = 1520$. Вычислите стандартную энтальпию этой реакции в указанном температурном интервале.

7.110. Для реакции $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ константа равновесия при 298 K равна 216. Рассчитайте константу равновесия при 46 °C. Стандартная энтальпия реакции равна –57,4 кДж/моль. Зависимостью $\Delta H_r^\circ$ от $T$ пренебречь.

# Глава 8

# ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химическая кинетика изучает скорости химических реакций, их зависимость от различных факторов и механизмы реакций. Методы химической кинетики широко используются в биологии и медицине. Скорости протекания различных этапов превращения веществ в организме изучает *хемобиокинетика*. Скорости биохимических реакций сбалансированы, за счет чего обеспечивается стационарное состояние организма. С одной стороны, изменение скорости какой-либо реакции, обусловленное воздействием факторов окружающей среды или особенностями развития организма, может быть причиной развития патологии. С другой стороны, при воздействии неблагоприятных факторов изменение скоростей реакции лежит в основе защитной и компенсаторной функций организма. Корректировка биохимических процессов также связана в большинстве случаев с регуляцией скоростей биохимических реакций. Физиотерапевтические методы лечения основаны на изменении условий протекания реакций (например, локальное повышение или понижение температуры), а фармакотерапевтические методы — на введении веществ, влияющих на скорость реакции.

Физико-химические процессы, сопровождающиеся одинаковым уменьшением энергии Гиббса, протекают в общем случае с разными скоростями. Для достижения состояния равновесия многих обменных реакций, происходящих в растворах, требуется так мало времени, что можно говорить о мгновенном протекании процесса. Такие реакции называются *квазимгновенными*. В других случаях скорость процесса, наоборот, предельно мала; заметные изменения концентраций участников реакции не регистрируются в течение длительного времени. Это дает основание считать, что в данных условиях реакция практически не протекает.

## 8.1. Общие представления о механизмах реакций

Значительное уменьшение энергии Гиббса $\Delta G_r°$ какой-либо реакции не обязательно обеспечивает ее высокую скорость. Например, реакция:

$$H_2\ (г) + \tfrac{1}{2}O_2\ (г) \rightarrow H_2O\ (ж)$$

характеризуется значительной убылью энергии Гиббса ($\Delta G_r° = -237$ кДж/моль), однако при 25 °С эта реакция практически не протекает; для того чтобы прореагировал 1 % водорода, требуется около 3 млрд. лет.

Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому можно предположить, что для двух реакций, характеризующихся одинаковыми значениями ($\Delta G_{r1}° = \Delta G_{r2}°$), различие в скоростях ($v_1 \neq v_2$) при одинаковых условиях связано с разными механизмами процессов.

Последовательность и характер стадий химических реакций называют *механизмом реакции*. По механизму различают простые и сложные реакции. Простые реакции осуществляются посредством однотипных элементарных актов. Под элементарным актом понимают единичный акт взаимодействия или превращения частиц, в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных веществ. Для осуществления сложных реакций необходимы разнотипные (не менее двух) элементарные акты. Все биохимические реакции — сложные.

Определить механизм реакции, исходя из стехиометрического уравнения, невозможно. Разложение озона, описываемое простым уравнением:

$$2O_3 \rightarrow 3O_2$$

является сложной реакцией, протекающей по следующему механизму:

$$1)\ O_3 \rightarrow O_2 + O;\ 2)\ O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

В пользу такого механизма свидетельствует наличие атомарного кислорода в реакционной смеси.

Различают мономолекулярные и бимолекулярные элементарные акты. Мономолекулярные элементарные акты представляют распад какой-либо частицы. Пример — первый элементарный акт разложения озона. В ходе этого элементарного акта образовались одна частица конечного продукта (молекула кислорода) и частица промежуточного продукта (атомарный кислород).

Бимолекулярные элементарные акты — столкновение двух разных частиц. Пример — второй элементарный акт разложения озона. При столкновении частиц исходного и промежуточного веществ образуются частицы конечного продукта.

Описаны единичные случаи тримолекулярных элементарных актов. Одновременное столкновение трех частиц определенного вида имеет очень низкую статистическую вероятность, поэтому можно предположить, что они имеют только гипотетический характер.

Различают следующие типы сложных реакций: параллельные, последовательные, сопряженные и цепные.

Для параллельных реакций характерно протекание нескольких процессов с участием одних и тех же исходных веществ. Эти процессы завершаются образованием разных продуктов реакции. Практически любая реакция взаимодействия металла с азотной кислотой сопровождается образованием трех-четырех (до пяти) продуктов восстановления. Например, при растворении железа в азотной кислоте средней концентрации наряду с нитратом железа(III) образуются оксиды $NO_2$, $NO$, $N_2O$, азот $N_2$ и нитрат аммония $NH_4NO_3$.

В последовательных реакциях образование конечного продукта реакции из исходных веществ происходит не непосредственно, а обязательно через ряд промежуточных продуктов. Например, окисление этанола $C_2H_5OH$ до уксусной кислоты $CH_3COOH$ проходит через стадию образования альдегида $CH_3CH{=}O$. Так реакция протекает «*in vitro*» и «*in vivo*»:

$$2\ C_2H_5OH + O_2 \rightarrow 2CH_3CH{=}O + H_2O$$
$$2CH_3CH{=}O + O_2 \rightarrow 2CH_3COOH$$

Метаболические пути состоят как из последовательных, так и параллельных реакций.

Различают гомогенные и гетерогенные реакции. В гомогенных реакциях все исходные вещества находятся в одной фазе. Примерами являются все реакции, протекающие в газовых фазах, а также при смешении двух растворов:

$$BaCl_2\ (водн) + Na_2SO_4\ (водн) \rightarrow BaSO_4\ (т) + 2NaCl\ (водн)$$
$$NH_4Cl\ (водн) + NaOH\ (водн) \rightarrow NH_3\ (г) + H_2O\ (ж) + NaCl\ (водн)$$

В гетерогенных реакциях исходные вещества находятся в разных фазах:

$$CO_2\ (г) + NaOH\ (водн) \rightarrow NaHCO_3\ (водн)$$
$$FeS\ (т) + 2HCl\ (водн) \rightarrow H_2S\ (г) + FeCl_2\ (водн)$$
$$Na_2O\ (т) + ZnO\ (т) \rightarrow Na_2ZnO_2\ (т)$$

## 8.2. Скорость гомогенных реакций

Скорость гомогенной химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени. Скорость химической реакции в общем случае не является постоянной в течение всего времени ее протекания. Рассмотрим обратимую реакцию:

$$aA + bB \leftrightarrows dD + fF$$

Скорость прямой реакции (образование веществ D и F) уменьшается по мере расходования исходных веществ (A и B), а скорость обратной реакции увеличивается по мере накопления продуктов реакции (D и F). Когда скорости прямой и обратной реакций сравняются, система перейдет в состояние химического равновесия (рис. 8.1 и 8.2).

Из стехиометрии химических реакций следует, что изменение количеств веществ всех участников реакции как исходных веществ, так и образующихся веществ, пропорциональны друг другу, поэтому скорость реакции можно определять по любому веществу реакции.

Истинная скорость (в любой момент времени) является только положительной величиной и определяется первой производной концентрации по времени $dc/dt$. Если измерение проводят по изменению концентрации исходных веществ ($dc/dt$ — отрицательная величина), то перед производной ставят знак минус:

$$v_{ист} = -\frac{dc}{dt}.$$

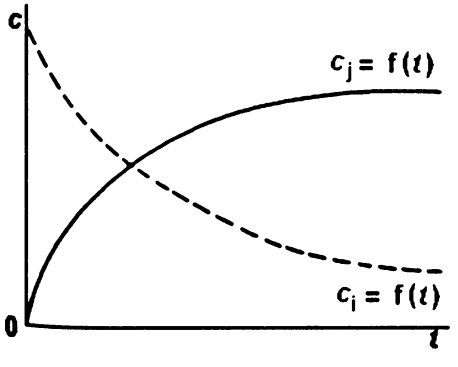



**Рис. 8.1.** Изменение концентраций исходных веществ (i) и продуктов (j) со временем

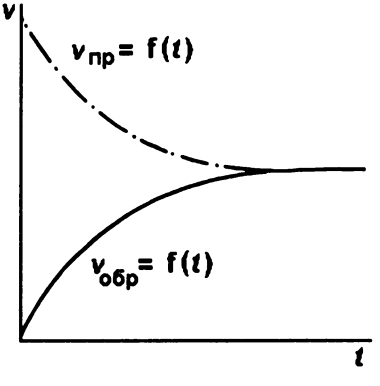



**Рис. 8.2.** Изменение скорости прямой и обратной реакций со временем

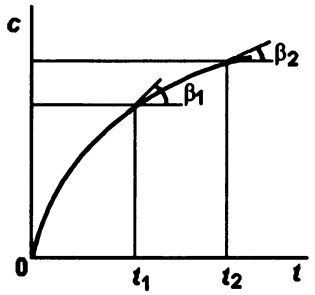



**Рис. 8.3.** Измерение истинной скорости реакции. В момент времени $t_1$ скорость реакции имеет большее значение, чем в момент времени $t_2$

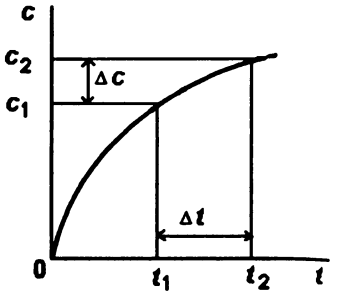



**Рис. 8.4.** Определение средней скорости реакции в интервале времени $t_2$—$t_1$

Если измерение проводят по изменению концентрации продуктов реакции ($dc/dt$ — положительная величина), то перед производной ставят знак плюс:

$$v_{ист} = \frac{dc}{dt}.$$

В общем виде:

$$v_{ист} = \pm\frac{dc}{dt}. \qquad (8.1)$$

Истинная скорость в данный момент времени равна тангенсу угла наклона касательной, проведенной к кривой, описывающей зависимость $c = f(t)$ (рис. 8.3).

Наряду с истинной скоростью в химической кинетике пользуются также понятием средней скорости в данном интервале времени $\Delta t$ (рис. 8.4).

$$v_{ср} = \pm\frac{\Delta c}{\Delta t}. \qquad (8.2)$$

Средняя скорость будет тем точнее, чем меньше выбран интервал $\Delta t$. Размерность скорости химической реакции — концентрация/время: $\dim v = L^{-3}T^{-1}N$, наиболее употребляемая единица измерения — моль на литр-секунду [моль/(л·с)].

Скорость химической реакции зависит в первую очередь от природы реагирующих веществ. Скорость гомогенной реакции зависит от концентрации реагентов, а гетерогенных — от площади соприкасающихся фаз. Скорости всех реакций зависят от температуры, многих реакций — от присутствия катализаторов или действия каких-либо иных факторов (электромагнитное излучение, ультразвуковое воздействие, ударные волны и др.).

## 8.3. Кинетические уравнения. Константа скорости реакции

Зависимость скорости химической реакции от концентрации описывается кинетическим уравнением. Например, для реакции:

$$aA + bB \rightarrow \text{продукты}$$

$$v = kc(A)^p c(B)^q, \quad (8.3)$$

где $p$, $q$ — эмпирические, т. е. найденные экспериментальным путем коэффициенты, не обязательно совпадающие со стехиометрическими коэффициентами $a$ и $b$, $k$ — константа скорости реакции, размерность которой зависит от значений $p$, $q$. Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость химической реакции, но не зависит от концентрации.

### 8.3.1. Порядок реакции

Величина $p + q$ определяет порядок кинетического уравнения реакции, который показывает, каким образом скорость реакции зависит от концентрации реагентов. Порядок кинетического уравнения может принимать значения 0, 1, 2 и 3; он может быть также дробным.

Для сложных реакций кинетические уравнения не связаны со стехиометрическими уравнениями. Реакции окисления кислородом оксида азота(II) и оксида серы(IV) имеют схожие стехиометрические уравнения, но совершенно разные кинетические уравнения:

$$2NO\ (г) + O_2\ (г) \rightarrow 2NO_2\ (г);\ v = kc^2(NO)c(O_2)$$

$$2SO_2\ (г) + O_2\ (г) \rightarrow 2SO_3\ (г);\ v = kc(SO_2)c^{0.5}(SO_3)$$

Разные по форме стехиометрические уравнения могут иметь одинаковые кинетические уравнения:

$$\text{циклопропан} \rightarrow \text{пропен};\ v = kc(\text{циклопропан});$$

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2;\ v = kc(N_2O_5)$$

Кинетические расчеты позволяют ответить на следующие вопросы:

1) сколько времени требуется для уменьшения концентрации исходного вещества до заданного уровня? (Так, например, можно определить оптимальные промежутки времени между приемами лекарственного средства.);

2) какой будет концентрация исходного вещества по истечении заданного периода времени? (Так оценивается, например, остаточное количество токсиканта.)

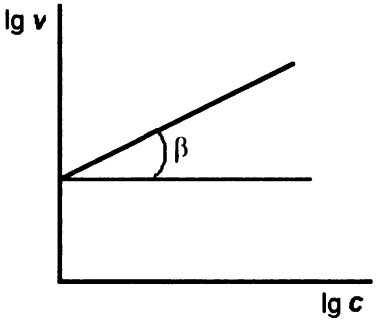



**Рис. 8.5.** Определение порядка химической реакции и константы скорости по способу Вант-Гоффа

Для решения этих вопросов используют кинетические уравнения. Обозначим через $c_0$ начальную концентрацию реагента, через $c_t$ — концентрацию реагента в момент времени $t$.

В общем случае:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^{(p+q)}. \qquad (8.4)$$

Логарифмирование обеих частей выражения (8.4) приводит к следующему результату:

$$\lg\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \lg k + (p+q)\lg c. \qquad (8.5)$$

График зависимости $\lg(-dc/dt)$ от $\lg c$ представляет собой прямую, идущую под углом $\alpha$ к оси абсцисс, $\operatorname{tg}\alpha = p + q$, т. е. тангенс угла наклона равен порядку реакции. Это один из способов определения порядка реакции (способ Вант-Гоффа).

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен значению $\lg k$ (рис. 8.5).

## 8.3.2. Реакции нулевого порядка

В том случае если прямая идет параллельно оси абсцисс, $\operatorname{tg}\alpha = 0$, т.е. $p + q = 0$. По нулевому порядку могут протекать следующие процессы: 1) фотохимические реакции, скорость которых определяется количеством поглощенного света; 2) каталитические реакции, скорость которых зависит от концентрации только катализатора; 3) реакции, в которых убыль исходного вещества постоянно восполняется его поступлением из другой фазы (в условиях живых систем — из другого компартмента). Многие ферментативные реакции протекают по нулевому порядку. Для реакций нулевого порядка:

$$-\frac{dc}{dt} = k,$$

откуда

$$c_0 - c_t = kt. \qquad (8.6)$$

Как видно, в этом частном случае скорость является постоянной, следовательно, размерность константы скорости реакций нулевого по-

рядка совпадает с размерностью скорости: $\dim k = \dim v = L^{-3}T^{-1}N$, единица измерения — моль на литр-секунду [моль/(л·с)].

Важной характеристикой реакции является период полупревращения $t_{0,5}$ — время, за которое в реакцию вступает половина исходного вещества. Подставим в уравнение (7.6) $c_t = 0{,}5c_o$:

$$c_o - 0{,}5c_o = kt_{0,5},$$

откуда следует:

$$t_{0,5} = \frac{c_o}{2k}. \tag{8.7}$$

## 8.3.3. Реакции первого порядка

В том случае если угол наклона прямой на графике (рис. 8.5) составляет 45°, $\mathrm{tg}\alpha = 1$. Для реакций первого порядка:

$$-\frac{dc}{dt} = kc,$$

или

$$\frac{dc}{c} = -kdt;$$

$$\int\frac{dc}{c} = -k\int dt,$$

откуда после интегрирования получаем:

$$\ln\frac{c_o}{c_t} = -kt.$$

$\dim k = T^{-1}$, единица измерения — секунда в минус первой степени ($c^{-1}$).

Для того чтобы вывести формулу расчета периода полупревращения для реакций первого порядка, подставим $c_t = 0{,}5c_o$ в уравнение (8.9):

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}69}{k}. \tag{8.9}$$

Для радионуклидов аналогичная величина называется *периодом полураспада*.

В таблице 8.1 приведены периоды полураспада некоторых изотопов, которые могут попадать в окружающую среду при техногенных катастрофах, а также изотопов, применяемых в медицине для диагностики и лечения.

**Таблица 8.1.** Периоды полураспада некоторых радионуклидов

| Нуклид | $t_{0,5}$ | Нуклид | $T_{0,5}$ |
|---|---|---|---|
| $^{14}C$ | $5,71 \cdot 10^3$ лет | $^{226}Ra$ | 1600 лет |
| $^{144}Ce$ | 284,4 сут | $^{228}Ra$ | 5,76 года |
| $^{51}Cr$ | 27,703 сут | $^{222}Rn$ | 3,824 сут |
| $^{137}Cs$ | 30,17 года | $^{106}Ru$ | 367 сут |
| $^{131}I$ | 8,054 сут | $^{90}Sr$ | 28,7 года |
| $^{192}Ir$ | 74,08 сут | $^{95}Zr$ | 64 сут |

**Пример 8.1.** Константа скорости гидролиза сахарозы при 25 °С равна $3,2 \cdot 10^{-3}$ час$^{-1}$. Рассчитайте: 1) время, за которое гидролизу подвергнется 10 % исходного количества сахарозы; 2) какая часть сахарозы подвергнется гидролизу через 5 сут; 3) период полупревращения реакции.

*Решение.* Рассматриваемая реакция является реакцией первого порядка, так как константа имеет размерность [время$^{-1}$]. В кинетическое уравнение первого порядка можно вместо концентраций подставлять количества веществ. Обозначим исходное количество вещества сахарозы $n_0$, а количество вещества в заданный момент времени $n_t$.

Для ответа на первый вопрос преобразуем уравнение (8.8) относительно искомой величины ($t$) и найдем отношение $n_0/n_t$. К моменту времени $t$ подвергнется гидролизу $0,1n_0$ сахарозы, а останется $0,9n_0$. После подстановки значения константы скорости и расчетов получаем:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_t} = \frac{1}{3,2 \cdot 10^{-3} \text{ час}^{-1}} \ln \frac{n_0}{0,9} = 32,9 \text{ час.}$$

Для ответа на второй вопрос в уравнение (8.8) подставим данные условия задачи, переведя время из суток в часы (5 сут = 524 = 120 час):

$$\ln \frac{n_0}{n_t} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ час}^{-1} \cdot 120 \text{ час,}$$

откуда

$$\ln \frac{n_0}{n_t} = 0,384,$$

или $n_0/n_t = 1,47$.

Это означает, что через 5 сут останется $n_t = n_0 : 1,47 = 0,68n_0$ сахарозы, а подвергнется гидролизу соответственно $n_0 - 0,68n_0 = 0,32n_0$ сахарозы, т. е. 32 % от ее исходной массы.

Для ответа на третий вопрос воспользуемся выражением (8.9):

$$t_{0,5} = \frac{\ln}{k} = \frac{20,69}{3,2 \cdot 10^{-3} \text{ час}^{-1}} = 216 \text{ час.}$$

### 8.3.4. Реакции второго порядка

Для реакций второго порядка:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2,$$

откуда

$$\frac{1}{c_o} - \frac{1}{c_t} = kt. \qquad (8.10)$$

$$t_{0,5} = \frac{1}{c_o k}. \qquad (8.11)$$

$\dim k = L^3T^{-1}N^{-1}$; единица измерения — литр на моль-секунду [л/(моль·с)].

**Пример 8.2.** Константа скорости реакции:

$$H_2\ (г) + I_2\ (г) \leftrightarrows 2HI\ (г)$$

при 714 К равна 0,111 л/(моль·с). В сосуд объемом 2 л ввели по 2 моль водорода и иода. Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда в реакционной смеси образуется 0,2 моль иодоводорода?

*Решение.* Из условия задачи видно, что константа скорости реакции имеет размерность [концентрация$^{-1}$·время$^{-1}$]. Следовательно, реакция образования газообразного иодоводорода из простых веществ в данном случае протекает по второму порядку. Таким образом, скорость реакции зависит от текущей концентрации обоих реагентов.

Найдем сначала количества вещества иода и водорода в тот момент, когда образуется 0,2 моль иодоводорода:

$$n(H_2)_{вст} = n(I_2)_{вст} = 0{,}5n(HI)_{обр} = 0{,}5 \cdot 0{,}2 = 0{,}1 \text{ моль}.$$

Рассчитаем количество вещества исходных реагентов, оставшееся к моменту времени, когда в реакционной смеси образуется 0,2 моль HI:

$$n(H_2)_{ост} = n(I_2)_{ост} = 2 - 0{,}1 = 1{,}9 \text{ моль}.$$

В объеме, равном 2 л, эти величины соответствуют концентрациям:

$$c(H_2) = c(I_2) = 1{,}9{:}2 = 0{,}95 \text{ моль/л}.$$

Подставим константу скорости реакции, данную в условии задачи, и рассчитанные величины текущих концентраций в уравнение (8.3):

$$v = 0{,}111 \text{ л/(моль·с)} \cdot 0{,}95 \text{ моль/л} \cdot 0{,}95 \text{ моль/л} = 0{,}1 \text{ моль/(л·с)}.$$

Константы скорости реакций разных порядков сравнивать между собой некорректно, поскольку они являются разными по смыслу величинами, имеющими разные размерности.

Из приведенных выше кинетических уравнений (8.6)—(8.11) можно сделать следующие выводы:

1) величина константы скорости уравнения первого порядка не зависит от способа выражения концентрации, а констант нулевого и второго порядков — зависит. Например, если концентрацию выразить не в моль/л, а в ммоль/л, то величина константы скорости кинетических уравнений нулевого порядка увеличится в 1000 раз, а величина константы скорости кинетических уравнений второго порядка — в 1000 раз уменьшится;

2) величины констант скорости кинетических уравнений всех порядков зависят от выбранной единицы времени. Например, если время выразить не в секундах, а в минутах, то величины констант возрастут в 60 раз;

3) период полупревращения реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагента, период полупревращения реакций нулевого порядка возрастает при увеличении $c_0$, а реакций второго порядка уменьшается.

Анализируя зависимость периода полупревращения реакции от начальной концентрации реагента, можно также определить порядок реакции (способ Оствальда—Нойеса).

**Пример 8.3.** Определите порядок реакции изомеризации цианата аммония в мочевину:

$$NH_4CNO \rightarrow (NH_2)_2CO$$

исходя из следующих данных:

| | | | |
|---|---|---|---|
| исходная концентрация, $c_0$ | моль/л | 0,10 | 0,20 | 0,40 |
| период полупревращения, $t_{0,5}$, | час | 19,15 | 9,45 | 4,62. |

*Решение.* Анализ приведенных данных показывает, что с увеличением исходной концентрации период полупревращения уменьшается, такой характер зависимости свойствен реакциям второго порядка.

## 8.3.5. Скорость сложных реакций

Скорость сложных реакций часто определяется скоростью одного элементарного акта. В последовательных реакциях лимитирующей стадией является наиболее медленно протекающий элементарный акт. Допустим, реакция протекает по механизму:

$$A \rightarrow B \rightarrow C,$$

в которой первый элементарный акт — мономолекулярный, а второй — бимолекулярный.

Если $v(A \rightarrow B) >> v(B \rightarrow BC)$, то скорость реакции в целом будет определяться скоростью второй стадии. В этом случае можно ожидать

второй порядок кинетического уравнения. Если же $v(A \rightarrow B) << v(B \rightarrow C)$, то скорость реакции в целом будет определяться скоростью первой стадии и ожидаемый порядок кинетического уравнения — первый. В том случае если скорости обеих стадий сопоставимы, вполне возможен дробный порядок. В некоторых случаях порядок реакции в широком диапазоне концентраций не определяется, что чаще всего связано с изменением порядка реакции по мере уменьшения концентрации реагента.

Порядок кинетического уравнения можно изменить, создав избыток одного из реагентов. Так, например, многие реакции гидролиза (сложных эфиров, дисахаридов и др.) протекают по первому порядку, поскольку их скорость практически не зависит от концентрации воды, которую берут в большом избытке и которая вследствие этого практически не изменяется.

Для сложной параллельной реакции константа скорости равна сумме констант скоростей отдельных параллельных реакций (при условии равенства порядков). Скорость определяющей является наиболее быстрая реакция.

## 8.4. Скорость гетерогенных реакций

Скорость гетерогенных реакций зависит от природы реагирующих веществ, величины поверхности раздела и температуры. Чем больше поверхность раздела, тем быстрее протекает реакция. Если реакция протекает на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей, то интенсификация процесса достигается интенсивным перемешиванием. Для ускорения реакций с участием твердых веществ их измельчают до необходимой степени. Течение гетерогенных реакций часто зависит от скорости диффузии реагирующих веществ в зону реакции и образующихся веществ из зоны реакции. При невысоких температурах скорость диффузии часто превышает скорость собственно химического взаимодействия, поэтому скорость процесса в целом контролируется кинетическим фактором. При увеличении температуры скорость взаимодействия и скорость диффузии возрастают непропорционально: скорость химического процесса возрастает в большей степени. Как следствие, при более высоких температурах стадией, определяющей скорость, становится диффузия.

## 8.5. Зависимость скорости реакции от температуры

### 8.5.1. Общие положения

Можно принять за очевидное, что для осуществления реакций необходимы столкновения реагирующих частиц. При комнатной температуре (≈22 °С) и нормальном давлении (≈100 кПа) в 1 мл газа в 1 сек происходит приблизительно $10^{28}$ столкновений молекул. При наличии равного числа молекул двух разных газов реакция между ними должна закончиться за $10^{-9}$ сек. Практика тем не менее показывает, что подавляющее большинство реакций в газовой фазе протекает значительно медленнее. Это означает, что частота столкновений является не единственным фактором, определяющим скорость химического взаимодействия.

Дополнительным обстоятельством, говорящим в пользу этого предположения, служит непропорциональное изменение скорости реакции изменению частоты столкновений при увеличении температуры. В соответствии с эмпирическим правилом Вант-Гоффа: скорость большинства реакций увеличивается приблизительно в 2–4 раза при увеличении температуры на 10 °С:

$$k_{T+\Delta T} = k_T \gamma^{(\Delta T/10)}, \qquad (8.12)$$

где $\gamma$ — температурный коэффициент константы скорости реакции.

**Пример 8.4.** Вычислите, во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении температуры на 32 °С, при условии, что температурный коэффициент этой реакции равен 3,2.

*Решение.* Обозначим константу скорости реакции при исходной температуре $k_T$, а при более высокой температуре — $k_{T'}$. Подставим данные условия задачи в уравнение (8.12):

$$k_{T'} = k_T 3{,}2^{(32/10)},$$

откуда

$$\frac{k_{T'}}{k_T} = 3{,}2^{3{,}2}; \quad \frac{k_{T'}}{k_T} = 41{,}35.$$

Таким образом, скорость реакции возрастет примерно в 41,4 раза.

Однако из молекулярно-кинетической теории следует, что число столкновений прямо пропорционально квадратному корню из температуры $\sqrt{T}$. Это означает, что при увеличении температуры от 25 до 35 °С скорость реакции должна возрасти в $\sqrt{308} : \sqrt{298} = 1{,}017$ раза, т. е. примерно на 2 %.

### 8.5.2. Уравнение Аррениуса

Противоречие между теоретическими расчетами и экспериментальными данными С. Аррениус объяснил тем, что не все столкновения молекул являются эффективными, т. е. приводящими к образованию продукта реакции. Столкновения будут эффективными только в том случае, если они происходят между частицами, имеющими достаточную энергию. Изучая зависимость скорости реакции от температуры, С. Аррениус установил, что зависимость $\ln k = f(1/T)$ для большинства реакций представляет собой прямую линию (рис. 8.6).

Уравнение Аррениуса, предложенное на основании выявленной закономерности, имеет следующий вид:

$$\frac{d\ln k_0}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \qquad (8.13)$$

Уравнение, которое часто используют для различных расчетов, получают путем неопределенного интегрирования:

$$k = k_0 e^{(-E/RT)}, \qquad (8.14)$$

где $k_0$ и $E_a$ — постоянные величины для данной реакции. Величина $\ln k_0$ равна отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс численно равен величине — $E_a/R$. Для понимания физико-химического смысла величины $E_a$ рассмотрим, какие процессы происходят при столкновении реагирующих частиц.

Температура характеризует меру интенсивности движения молекул, т. е. их среднюю энергию. При данной температуре суммарная энергия молекул в системе постоянна, однако энергии различных молекул отличаются друг от друга и постоянно изменяются. Кривые распределения молекул по энергиям (закон Больцмана) и по скоростям (закон Максвелла) имеют четко выраженный максимум (рис. 8.7).

Как видно из приведенного графика, большая часть молекул движется со скоростями, незначительно отличающимися от средней, наиболее вероятной скорости. Лишь небольшая доля молекул движется со значительно более высокими скоростями. Такие же рассуждения можно отнести и к смеси двух разных газов, способных вступить в реакцию между собой.

При сближении молекул реагирующих веществ их движение замедляется вследствие возрастания сил отталкивания между электронными облаками; при этом кинетическая энергия частиц переходит в потенциальную. Молекулы, попадающие в зону взаимного отталкивания, обладают разным запасом кинетической энергии, т. е. разной скоростью.

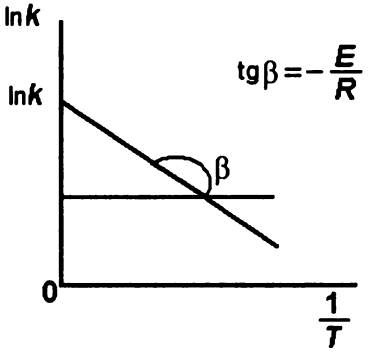



**Рис. 8.6.** Зависимость ln $k$ от $1/T$

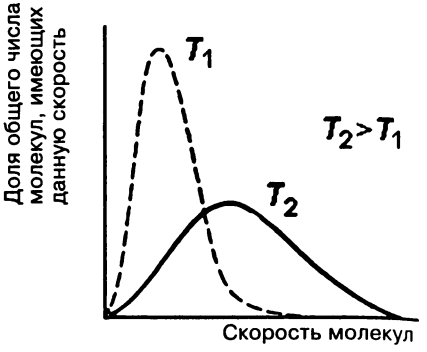



**Рис. 8.7.** Кривая распределения молекул по скоростям при разных температурах

Движущиеся медленнее частицы останавливаются раньше, чем наступит перекрывание орбиталей; такое столкновение становится неэффективным: новые вещества, т. е. продукты реакции, при этом не образуются. Быстро движущиеся частицы преодолевают силы отталкивания, подходят друг к другу на такое расстояние, на котором становится возможным перекрывание орбиталей и перераспределение электронных плотностей, т. е. разрыв старых связей и образование новых. Такое столкновение становится эффективным, так как в результате образуются новые частицы — продукты реакции (для реакций между ионами перекрывание электронных облаков необязательно, а отталкивание несущественно). В любом случае сталкивающиеся частицы в момент остановки имеют максимальное значение потенциальной энергии (рис. 8.8).




**Рис. 8.8.** Изменение потенциальной энергии частиц в процессе столкновения: а — неэффективные столкновения; б — эффективное столкновение

Очевидно, что существует такое минимальное значение потенциальной энергии сталкивающихся частиц, которое обеспечивает их эффективное столкновение. Минимальный избыток энергии (по сравнению со средней энергией час-

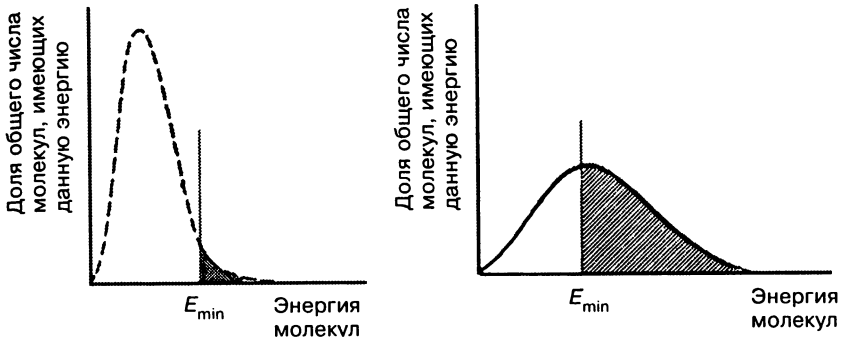



**Рис. 8.9.** Увеличение доли реакционноспособных молекул с увеличением температуры

тиц в системе), которым должны обладать частицы реагента для осуществления химического превращения, называется *энергией активации элементарного акта*. На графике распределения молекул по энергии (рис. 8.9) вся площадь, находящаяся под кривой, считается равной единице. Доля реакционноспособных молекул, т. е. молекул, имеющих запас энергии, равной энергии активации и больше, равна площади, лежащей под кривой и ограниченной слева ординатой, равной значению энергии активации. При увеличении температуры доля реакционноспособных молекул увеличивается.

## 8.5.3. Энергия активации реакции

Энергия активации реакции $E_a$, величина которой входит в уравнение Аррениуса (8.14), представляет собой произведение энергии активации элементарного акта и постоянной Авогадро, $\dim E_a = L^2MT^{-2}N$; единица измерения — джоуль на моль (Дж/моль). Энергия активации реакции — это, по существу, тот энергетический барьер, который должны преодолеть исходные вещества по пути превращения в продукты реакции (рис. 8.10).

**Пример 8.5.** Для прямой реакции энергия активации равна 80 кДж/моль; а стандартная энтальпия 25 кДж/моль. Чему равны энергия активации и стандартная энтальпия обратной реакции?

*Решение.* Прямая и обратная реакции имеют одинаковое значение стандартной энтальпии по модулю, но разные по знаку. Если прямая реакция является эндотермической $\Delta H_r°$(пр) > 0, то обратная реакция — экзотермической $\Delta H_r°$(обр) < 0. Таким образом, $\Delta H_r°$(обр) = –25 кДж/моль.

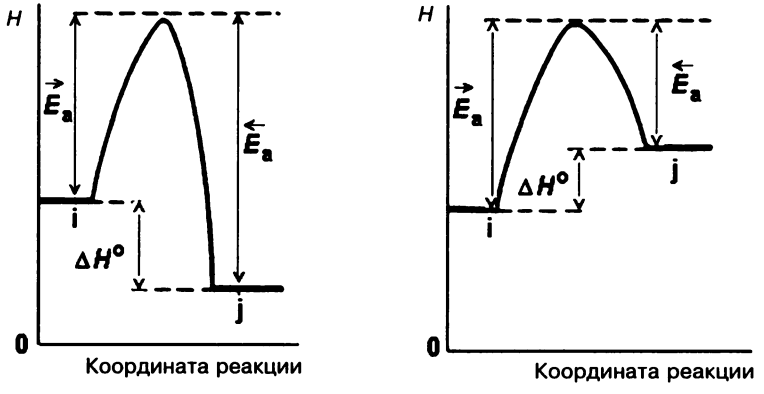



**Рис. 8.10.** Энтальпийные профили реакции: а — экзотермическая реакция; б — эндотермическая реакция

Как следует из энергетического профиля реакции, энергия активации прямой реакции отличается от энергии активации обратной реакции на величину стандартной энтальпии реакции. Для прямой эндотермической реакции:

$$\Delta H_r^\circ = E_a(\text{пр}) - E_a(\text{обр}),$$

откуда

$$E_a(\text{обр}) = E_a(\text{пр}) - \Delta H_r^\circ = 80\ \text{кДж/моль} - 25\ \text{кДж/моль} = 55\ \text{кДж/моль}.$$

Экспоненциальный множитель, входящий в уравнение Аррениуса (8.14), показывает долю эффективных (активных) столкновений частиц в системе.

Большинство реакций имеет энергию активации в диапазоне от 40 кДж/моль до 120 кДж/моль. Реакции, имеющие энергию активации меньше 40 кДж/моль, протекают очень быстро, потому что доля эффективных соударений в них достаточно велика. К таким реакциям относятся ионные реакции, протекающие в растворах, например реакция нейтрализации. Реакции с энергией активации свыше 120 кДж/моль настолько медленны, что их протекание трудно заметить, а в некоторых случаях и невозможно.

Предэкспоненциальный множитель $k_0$ представляет собой константу скорости гипотетической реакции с величиной энергии активации, равной 0, т. е. реакции, при которой все столкновения реагирующих частиц являются эффективными. Величина $k_0$ уравнения Аррениуса

связана с общим числом столкновений (частотным фактором) $z$ соотношением:

$$k_0 = pz, \tag{8.15}$$

где $p$ — стерический фактор, учитывающий взаимную ориентацию частиц в момент столкновения (безразмерная величина). Частотный фактор для большинства мономолекулярных реакций находится в пределах $10^{13}$–$10^{14}$ $с^{-1}$, для бимолекулярных — $10^{11}$–$10^{12}$ л/(моль·с).

**Пример 8.6.** Вычислите константу скорости реакции:

$$C_2H_5Br + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + Br^-$$

в л/(моль·с) при 95 °С, если $k_0 = 4{,}310^{14}$ мл/(моль·с), а энергия активации равна 90 кДж/моль.

*Решение.* Переведем данные условия задачи для подстановки в уравнение Аррениуса (8.14): $T = 95 + 273 = 368$ K; $k_0 = 4{,}310^{11}$ л/(моль·с); $E_a = 90000$ Дж/моль.

Вычислим степень при е:

$$-\frac{E_a}{RT} = \frac{90000 \text{ Дж/моль}}{8{,}31 \text{ Дж/(моль·K)} \cdot 368 \text{ K}} = -29{,}43 \text{ (безразмерная величина).}$$

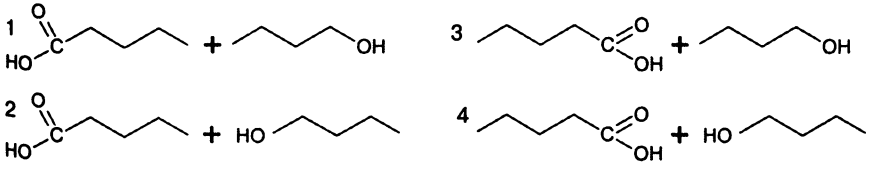
Следовательно, доля эффективных соударений равна:

$$e^{-29{,}43} = 1{,}6510^{-13} \text{ (безразмерная величина).}$$

Теперь можно рассчитать величину константы скорости реакции:

$$k = k_0 e^{(-E/RT)};\ k = 4{,}310^{11} \text{ л/(моль·с)} \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-13} = 7{,}1 \text{ л/(моль·с).}$$

Взаимная ориентация может быть благоприятной и неблагоприятной. Например, из четырех рассмотренных ниже вариантов ориентации молекул спирта и кислоты, вступающих в реакцию этерификации, благоприятным является только четвертый, так как молекулы сталкиваются друг с другом функциональными группами.




Интегрирование уравнения Аррениуса для двух температур имеет следующий вид:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}(1/T_1 - 1/T_2) \tag{8.16}$$

или

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(\Delta T)}{RT_1T_2}, \tag{8.17}$$

где $k_1$ и $k_2$ — константы скорости при температурах $T_1$ и $T_2$ соответственно.

**Пример 8.7.** Вычислите энергию активации гидролиза этилацетата в щелочном растворе в диапазоне температур от 10 до 45 °С, если известно, что температурный коэффициент константы скорости реакции равен 1,9.

*Решение.* Обозначим константу скорости реакции при исходной температуре 10 °С $k_1$, а при температуре 45 °С — $k_2$. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры выражается приближенным правилом Вант-Гоффа (8.12):

$$k_2/k_1 = \gamma^{(t_2 - t_1)/10}.$$

После подстановки получаем:

$$k_2/k_1 = 1{,}9^{3{,}5}$$

или в логарифмической форме:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = 3{,}5\ln 1{,}9.$$

Подставим полученное выражение в модифицированное уравнение Аррениуса для двух температур (8.17):

$$\frac{E_a(\Delta T)}{RT_1T_2} = 3{,}5\ln 1{,}9.$$

Преобразуем полученное выражение относительно величины $E_a$:

$$E_a = \frac{3{,}5RT_1T_2\ln 1{,}9}{(\Delta T)}.$$

Подставим в эту формулу значения газовой постоянной температур по термодинамической шкале $T_1$ = (273 + 10) K = 283 K; $T_2$ = (273 + 45) K = 318 K и разницы температур, которая будет одинаковой как по стоградусной шкале (в градусах Цельсия), так и по термодинамической шкале (в Кельвинах):

$$E_a = \frac{3{,}5 \cdot 8{,}31\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)} \cdot 283\ \text{K} \cdot 318\ \text{K} \cdot \ln 1{,}9}{35\ \text{K}} =$$

$$= 4{,}8 \cdot 10^4\ \text{Дж/моль} = 48\ \text{Дж/моль}.$$

**Пример 8.8.** Вычислите в диапазоне температур от 20 до 40 °С температурный коэффициент константы скорости реакции синтеза диэтилового эфира по реакции Вильямсона:

$$C_2H_5ONa + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + NaI$$

с энергией активации 86 кДж/моль.

*Решение.* Найдем логарифм отношения констант $k_2$ (при температуре 40 °С) и $k_1$ (при температуре 20 °С) путем подстановки данных условия задачи в модифицированное уравнение Аррениуса для двух температур (8.17). Значения температур для этого необходимо перевести в термодинамическую шкалу, а энергию активации и газовую константу представить в одинаковых единицах измерения работы, например в Дж.

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(\Delta T)}{RT_1T_2} = \frac{86000\ \text{Дж/моль} \cdot 20\ \text{K}}{8{,}31\ \text{Дж/(моль} \cdot \text{K)} \cdot 293\ \text{K} \cdot 313\ \text{K}} = 2{,}257,$$

откуда $k_2/k_1 = e^{2{,}257} = 9{,}55$.

В соответствии с правилом Вант-Гоффа (8.12):

$$k_2/k_1 = \gamma^{(\Delta T/10)}.$$

Преобразуем эту формулу относительно величины $\gamma$:

$$\gamma = (k_2/k_1)^{(10/\Delta T)}.$$

После подстановки рассчитанной величины $k_2/k_1 = 9{,}55$, соответствующей разности температур 20 K, получаем:

$$\gamma = \sqrt{9{,}55} = 3{,}1.$$

**Пример 8.9.** Период полупревращения некоторой реакции первого порядка равен при 40 °С 1 мин 36 сек. Константа скорости этой реакции при 20 °С равна $8{,}6 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$. Вычислите энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель.

*Решение.* Выразим температуру по термодинамической шкале: $T_1 = 20 + 273 = 293$ K; $T_2 = 40 + 273 = 313$ K. Представим период полупревращения реакции при 313 K в минутах: 1 мин + (36:60) = 1,6 мин и затем рассчитаем константу скорости при этой температуре. Для этого преобразуем формулу (8.9) относительно $k$:

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k_2}; \quad k_2 = \frac{\ln 2}{t_{0,5}} = \frac{0{,}69}{1{,}6\ \text{мин}} = 4{,}31 \cdot 10^{-1}\ \text{мин}^{-1}.$$

Рассчитаем отношение констант при двух температурах:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{4{,}31 \cdot 10^{-1}\ \text{мин}^{-1}}{8{,}6 \cdot 10^{-2}\ \text{мин}} = 5{,}01$$

Для расчета энергии активации воспользуемся модифицированным уравнением Аррениуса для двух температур (8.17):

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(\Delta T)}{RT_1T_2},$$

преобразовав его относительно величины $E_a$:

$$E_a = \frac{RT_1T_2\ln(k_2/k_1)}{\Delta T} = \frac{8{,}31\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}\cdot 293\ \text{K}\cdot 313\ \text{K}\cdot \ln 5{,}01}{20} =$$

$$= 6{,}14\cdot 10^4\ \text{Дж/моль} = 61{,}4\ \text{кДж/моль}.$$

Предэкспоненциальный множитель можно вычислить, используя любую из двух констант скорости и значение энергии активации. Для этого нужно преобразовать уравнение Аррениуса (8.14) относительно $k_o$:

$$k = k_o e^{(-E/RT)};$$

$$k_o \frac{k}{e^{(-E/RT)}}.$$

Вычислим степень при e при температуре 313 K:

$$\frac{E_a}{RT} = \frac{614000\ \text{Дж/моль}}{8{,}31\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}\cdot 313\ \text{K}} = -23{,}6\ \text{(безразмерная величина)}.$$

Следовательно, доля эффективных соударений при этой температуре равна:

$$e^{-23{,}5} = 5{,}63\cdot 10^{-11}\ \text{(безразмерная величина)}.$$

Находим величину предэкспоненциального множителя:

$$k_o = 4{,}31\cdot 10^{-1}\ \text{мин}^{-1}: 5{,}63\cdot 10^{-11} = 7{,}7\cdot 10^9\ \text{мин}^{-1}.$$

**Пример 8.10.** Разложение спазмолитина в растворе является реакцией первого порядка с энергией активации 75 кДж/моль. Период полупревращения при 20 °C равен 103 час. Рассчитайте время, за которое разложится 25 % спазмолитина при 37 °C.

*Решение.* $T_1 = 20 + 273 = 293$ K; $T_2 = 37 + 273 = 310$ K.

Рассчитаем константу скорости $k_1$ при $T_1$, воспользовавшись (8.9) после преобразования относительно $k$:

$$k_1 = \frac{0{,}69}{k_{0.5}} = \frac{0{,}69}{103\ \text{мин}} = 6{,}70\cdot 10^{-3}\ \text{час}^{-1}.$$

Для расчета константы скорости $k_2$ при $T_2$ воспользуемся уравнением Аррениуса для двух температур (8.16).

Сначала вычислим значение $\ln(k_2/k_1)$:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{75000\ \text{Дж/моль}\cdot 17\ \text{K}}{8{,}31\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}\cdot 293\ \text{K}\cdot 310\ \text{K}} = 1{,}69,$$

откуда $k_2/k_1 = e^{1{,}69} = 5{,}42$. Тогда $k_2 = 5{,}42\cdot 6{,}7\cdot 10^{-3} = 3{,}63\cdot 10^{-2}$ час$^{-1}$

Рассчитаем время, за которое разложится 25 % спазмолитина при 37 °С, по кинетическому уравнению реакций первого порядка (8.8), преобразовав его относительно $t$:

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt; \quad t = \frac{\ln(c_0/c_t)}{k}.$$

В кинетическом уравнении первого порядка концентрацию можно заменить количеством вещества. Положим, что исходное количество вещества спазмолитина было $x$ (моль), тогда к моменту времени $t$ разложится $0{,}25x$ вещества, а его количество вещества в момент времени $t$ составит $x - 0{,}25x = 0{,}75x$. Таким образом, $c_0/c_t = x : 0{,}75x = 1{,}33$.

Подстановка и расчеты приводят к следующему результату:

$$t = \frac{\ln 1{,}33}{3{,}63 \cdot 10^{-2}\ \text{час}^{-2}} = 7{,}93\ \text{час} \approx 8\ \text{час}.$$

## 8.5.4. Теория активных соударений. Переходное состояние

Рассмотренные выше закономерности зависимости скорости химических процессов от температуры были обобщены С. Аррениусом в теории активных соударений. Основные ее положения следующие.

1. Реакционноспособными являются не все молекулы, а только те, которые находятся в особом активном состоянии.

2. Активные молекулы образуются из обычных в результате протекания обратимого процесса поглощения энергии.

3. Активные молекулы превращаются в молекулы конечного продукта со скоростью, не зависящей от температуры.

4. Влияние температуры на скорость химического процесса сводится к смещению равновесия между обычными и активными молекулами в сторону увеличения концентрации последних.

Особого внимания заслуживают мономолекулярные реакции, протекающие в газовой фазе. Их теория была разработана Линдеманом в 1922 г. В рамках этой теории такие реакции рассматриваются как сложные последовательные процессы. Активация молекулы происходит в результате бимолекулярного столкновения:

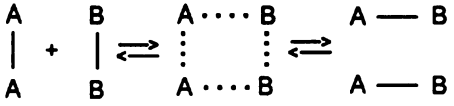
$$\text{A(неакт)} + \text{A(неакт)} \leftrightarrows \text{A(акт)} + \text{A (неакт)}.$$

При столкновении частиц с примерно одинаковым запасом энергии происходит ее перераспределение, в результате чего энергия одной из молекул достигает значения, соответствующего энергии активации. Активированные молекулы распадаются не сразу, существуя некоторое время:

$$\text{A(акт)} \rightarrow \text{продукты}.$$

Вторая стадия является лимитирующей, поэтому кинетические уравнения таких реакций чаще всего имеют первый порядок.

Изучение механизмов химических реакций получило дальнейшее развитие в теории переходного состояния [Эйринг Г., Поляни М., 1935 г.]. Эта теория основана на детальном рассмотрении процесса активных столкновений, которые происходят не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени. В упрощенном виде переходное состояние можно представить как некую совокупность атомов, в которой старые связи еще до конца не разрушены, а новые связи еще не в полной мере образовались:




Переходное состояние (его еще называют *активированным комплексом*) нестабильно и существует не более $10^{-13}$ сек. Оно может затем перейти в частицы продуктов реакции (молекулы AB) или в частицы исходных веществ (молекулы $A_2$ и $B_2$). Процесс образования переходного состояния как любой обратимый процесс можно охарактеризовать с позиций термодинамики, используя понятия энтальпии и энтропии образования переходного состояния.

Изменение потенциальной энергии частиц в процессе деформации старых связей и образования новых связей характеризуется энтальпией образования переходного состояния. Чем больше величина энтальпии образования переходного состояния, тем медленнее протекает процесс. Энтальпия образования переходного состояния является по существу энергией активации и определяет величину экспоненциального множителя в уравнении Аррениуса (8.12).

Изменение упорядоченности в структуре переходного состояния по сравнению с исходным состоянием характеризуется энтропией образования переходного состояния. Эта величина влияет на величину предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса (8.12). Чем большее разупорядочивание происходит в процессе образования переходного состояния, тем больше будет величина энтропии образования переходного состояния и тем быстрее будет протекать реакция. Как следствие, реакции, имеющие примерно одинаковые значения энергии активации, могут протекать с разными скоростями: быстрее должна протекать та реакция, для которой энтропия образования переходного состояния больше.

Таким образом, теория переходного состояния позволяет в некоторых, не очень сложных случаях рассчитывать энергию активации и константу скорости процесса, не прибегая к эксперименту. В связи с этим теорию переходного состояния называют также теорией абсолютных скоростей реакций.

# 8.6. Катализ

## 8.6.1. Общие положения

Скорость многих реакций зависит от присутствия веществ, не расходующихся в ходе реакции; такие реакции называются *каталитическими*. Под катализом понимают изменение скорости химических реакций в присутствии веществ, которые после завершения реакции остаются в неизменном виде и количестве. Увеличение скорости реакции называют *положительным катализом*, уменьшение — *отрицательным катализом*, или ингибированием. Катализаторами называют вещества, которые вызывают положительный катализ; вещества, замедляющие реакции, называют *ингибиторами*. Термины «катализ» и «катализаторы» введены в химию шведским химиком И. Берцелиусом (1835 г.).

Особо следует подчеркнуть, что катализаторы ускоряют только термодинамически возможные реакции. Некоторые реакции в отсутствие катализатора протекают так медленно, что скорость их практически неизмерима. Резкое увеличение скорости в присутствии катализатора может создать ложное представление, что катализатор делает возможным протекание реакции, т. е. его воздействие является энергетическим. В этом случае катализ стал бы опровержением закона сохранения энергии. На самом деле катализаторы, ускоряя как прямую, так и обратную реакции, только ускоряют достижение состояния химического равновесия в системе, не смещая положения равновесия (рис. 8.11).

Константа равновесия и константы скорости прямой $k^{\rightarrow}$ и обратной $k^{\leftarrow}$ реакций связаны следующим соотношением:

$$K \frac{k^{\rightarrow}}{k^{\leftarrow}}. \qquad (8.18)$$

Механизм действия катализатора заключается в изменении пути процесса превращения реагентов в продукты. Новый путь характеризуется меньшим энергетическим барьером, т. е. меньшей энергией активации (рис. 8.12).

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. Ускорение реакции диспропорционирования пероксида водорода в водном растворе в присутствии дихромат-ионов является примером гомогенного катализа (катализатор образует одну фазу с реакционной смесью), а в присутствии оксида марганца(IV) — примером гетерогенного катализа

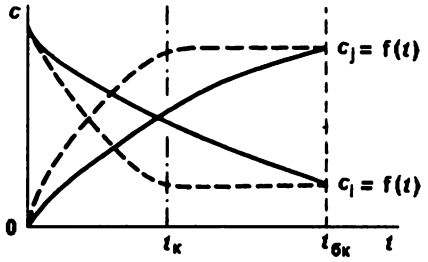



**Рис. 8.11.** Ускорение достижения равновесия в системе в присутствии катализатора: $t_{бк}$ — время окончания реакции (достижения равновесия) без катализатора; $t_к$ — время окончания реакции в присутствии катализатора

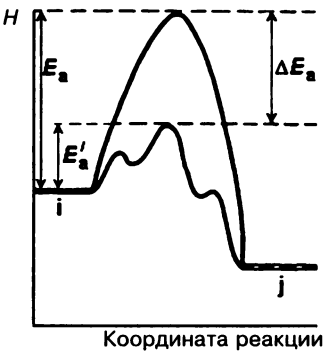



**Рис. 8.12.** Энергетические профили каталитической и некаталитической реакций в сопоставлении

(водный раствор пероксида водорода — жидкая фаза, оксид марганца — твердая).

В некоторых случаях замена катализатора приводит к образованию других продуктов реакции, что может наблюдаться при катализе сложных параллельных реакций, в которых разные по химической природе катализаторы ускоряют разные реакции. Изменение соотношения скоростей параллельно протекающих реакций приводит к тому, что скорость определяющей становится другая реакция.

Катализатор участвует в химической реакции, образуя промежуточные соединения, что можно наблюдать, например, при гомогенном катализе реакции диспропорционирования пероксида водорода. При добавлении к бесцветному раствору пероксида водорода раствора дихромата калия оранжевого цвета смесь быстро приобретает темно-синюю окраску и начинается бурное выделение кислорода. По окончании реакции раствор становится оранжевым. Это объясняется образованием промежуточного соединения (оксида-дипероксида хрома $CrO_5$) и его разрушением с образованием исходной формы, содержащей хром(VI):

$$H_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 \rightarrow 2CrO_5 + 5H_2O$$
$$2CrO_5 + H_2O \rightarrow H_2Cr_2O_7 + 2O_2$$

Все каталитические реакции сложные, так как состоят по крайней мере из двух разнотипных элементарных актов:

Реагент + Катализатор → Промежуточное соединение.
Промежуточное соединение → Продукт + Катализатор.

## 8.6.2. Ферментативный катализ

Все биохимические реакции являются каталитическими. Катализаторы биохимических реакций имеют белковую природу и называются ферментами.

Ферменты отличаются от обычных катализаторов рядом особенностей. Они обладают значительно более высокой каталитической эффективностью. Для сравнения укажем, что, например, реакцию диспропорционирования пероксида водорода мелкодисперсная платина ускоряет примерно в 1000 раз, а каталаза, содержащаяся во всех клетках и тканях организма, — в 1 млрд раз.

Эффективность работы ферментов выражается молярной активностью — числом молекул субстрата, превращающихся в продукты реакции за единицу времени при условии полного насыщения фермента субстратом (табл. 8.2).

Другим важным отличием ферментов от катализаторов небелковой природы является высокая специфичность, т. е. избирательность действия. Различают субстратную и групповую специфичность.

Многие ферменты проявляют каталитическую активность только по отношению к одному субстрату. Например, каталаза ускоряет только реакцию диспропорционирования пероксида водорода, а лактатдегидрогеназа — окисление лактата до пирувата. Субстратная специфичность в большинстве случаев включает в себя и стереоспецифичность — проявление каталитической активности только в отношении одного из стереоизомеров данного вещества. Так, большинство ферментов, катализирующих превращения аминокислот, активны по отношению к их L-изомерам и не активны по отношению к D-изомерам. Аналогично проявляется стереоспецифичность и при реакциях превращений углеводов: ферменты выбирают D-изомеры, игнорируя L-изомеры.

**Таблица 8.2.** Молярная активность некоторых ферментов

| Фермент | Молярная активность, $сек^{-1}$ |
|---|---|
| Карбоангидраза | 600 000 |
| Супероксиддисмутаза | 80 000 |
| Каталаза | 20 000 |
| Лактатдегидрогеназа | 1000 |
| Химотрипсин | 100 |
| ДНК-полимераза-1 | 15 |
| Лизоцим | 0,5 |

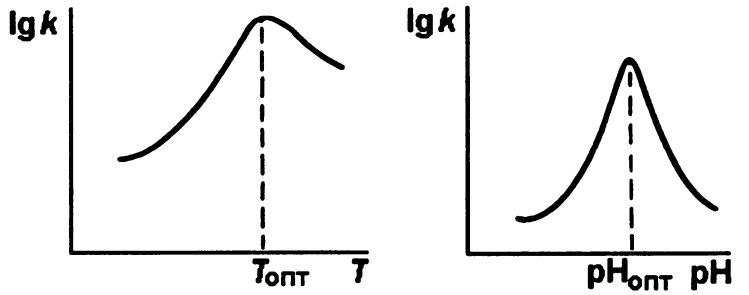



**Рис. 8.13.** Зависимость логарифма константы скорости ферментативной реакции lg$k$ от: а — температуры; б — pH среды

Ферменты с групповой специфичностью обеспечивают превращения разных субстратов, но имеющих определенные структурные фрагменты. Например, пищеварительные ферменты (пепсин, трипсин) расщепляют пептидные связи самых разных белков. Алкогольдегидрогеназа катализирует окисление метанола, этанола и других алифатических спиртов до альдегида.

Еще одно различие ферментов и обычных катализаторов заключается в том, что ферменты проявляют максимальную эффективность только в мягких условиях, характеризующихся небольшим интервалом температур и значений pH (рис. 8.13).

Поскольку практически все биохимические реакции осуществимы только в присутствии ферментов, они в большинстве своем не подчиняются правилу Вант-Гоффа. Для большинства биохимических реакций температурный коэффициент скорости меньше двух: $\gamma < 2$. Кроме того, при увеличении температуры свыше определенного значения (45–50 °C) биохимические реакции резко замедляются, а затем останавливаются, что связано с инактивацией ферментов при высоких температурах. Изменение скорости биохимической реакции при изменении температуры на ±3 °C от нормы можно оценить по формуле Дж. Кэмпбелла:

$$v_T = v_{310} 1,1^{\Delta T}.$$

Снижение активности фермента при температуре выше оптимальной связано с тепловой денатурацией белка, которая наступает при 50–60 °C, а в некоторых случаях и при 40 °C. Снижение активности фермента при значениях pH, отличающихся от оптимального значения, объясняется изменением степени его ионизации и, как следствие, изменением характера ион-ионных и других взаимодействий, обеспе-

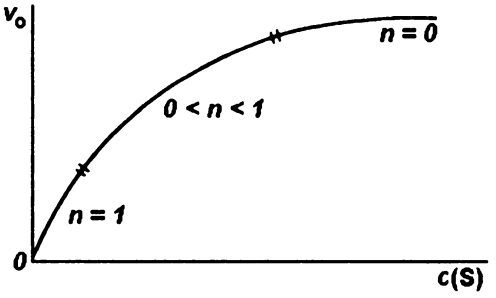



**Рис. 8.14.** Зависимость начальной скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

чивающих стабильность третичной структуры белка. Для большинства ферментов оптимальные значения pH совпадают с физиологическими значениями (7,3–7,4). Однако существуют ферменты, для нормального функционирования которых нужна сильнокислая (пепсин — 1,5–2,5) или достаточно щелочная (аргиназа — 9,5–9,9) среда.

Большинство ферментативных реакций описывается кинетическими уравнениями нулевого порядка. На рисунке 8.14 показано, как меняется порядок кинетического уравнения реакции по мере увеличения концентрации субстрата.

При высокой концентрации субстрата, обеспечивающей полное насыщение всех активных центров фермента, скорость реакции перестает зависеть от концентрации субстрата, однако скорость реакции остается зависеть от концентрации фермента, т. е. она имеет первый порядок по катализатору.

Механизм ферментативной реакции в общем виде можно представить следующим образом:

$$E + S \underset{k_1^{\leftarrow}}{\overset{k_1^{\rightarrow}}{\rightleftarrows}} ES \xrightarrow{k_2} E + P,$$

где E — фермент; S — субстрат; ES — фермент-субстратный комплекс, реакция образования которого обратима; прямая и обратная реакции характеризуются константами скорости $k_1^{\rightarrow}$ и $k_1^{\leftarrow}$ соответственно.

Распад фермент-субстратного комплекса протекает по уравнению первого порядка, он практически необратим и характеризуется константой скорости $k_2$, численно равной молярной активности фермента (см. табл. 8.2). Эта стадия процесса является более медленной, т. е. ли-

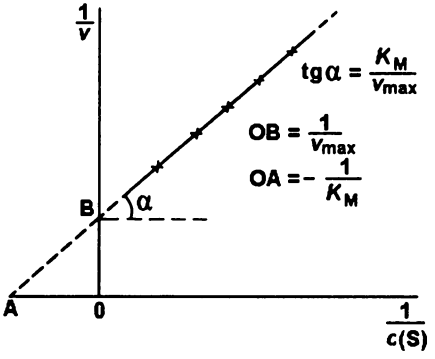



**Рис. 8.15.** Графическое определение констант $K_M$ и $v_{max}$ уравнения Михаэлиса–Ментен

митирующей. Уравнение Михаэлиса–Ментен показывает количественное соотношение между скоростью ферментативной реакции и концентрацией субстрата:

$$v = v_{max} \frac{c(S)}{K_M + c(S)}, \qquad (8.19)$$

где $K_M$ — константа Михаэлиса, имеющая размерность концентрации:

$$K_M = \frac{k_2 + k_1^{\leftarrow}}{k_1^{\rightarrow}}.$$

При концентрации, равной величине $K_M$, скорость реакции составляет половину максимальной. При $c(S) << K_M$ уравнение (8.19) преобразуется в уравнение прямой линии:

$$v = \frac{v_{max}}{K_M} c(S).$$

При $c(S) >> K_M$ уравнение (8.19) приобретает вид $v = v_{max}$, т. е. порядок кинетического уравнения становится нулевым (см. рис. 8.14).

Величины $K_M$ и $v_{max}$ можно определить экспериментально, измерив скорость реакции при различных концентрациях субстрата и построив график зависимости в осях Лайнуивера–Берка (рис. 8.15).

Величины констант Михаэлиса для большинства ферментов находятся в диапазоне от 0,1 до $10^{-6}$ моль/л. Если соблюдается условие $k_1^{\leftarrow} >> k_2$, то по значению $K_M$ можно судить о прочности фермент-субстратного комплекса, т. е. степени сродства активного центра к субстрату: чем меньше значение $K_M$, тем больше сродство (табл. 8.3).

**Таблица 8.3.** Величины констант Михаэлиса некоторых ферментативных реакций (по Л. Страйеру)

| Фермент | Субстрат | $K_M$, моль/л |
|---|---|---|
| β-Галактозидаза | Лактоза | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| Треониндезаминаза | Треонин | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| Карбоангидраза | Оксид углерода(IV) | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| Пенициллиназа | Бензилпенициллин | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| Лизоцим | Ацетилглюкозамин | $6 \cdot 10^{-3}$ |

Концентрация ферментов в тканях в большинстве случаев не поддается прямому измерению, поэтому для определения активности ферментов используются условные единицы, получающиеся в ходе кинетических измерений при оптимальных условиях и температуре 30 °С:

Активность фермента = Скорость реакции нулевого порядка.

Размерность активности фермента совпадает таким образом с размерностью скорости химической реакции: $L^{-3}T^{-1}N$. Международная единица измерения (МЕ) — микромоль на литр-минуту [мкмоль/(л·мин)].

Для ферментативных реакций характерна регулируемая активность. Продукты ферментативных реакций могут быть ингибиторами предшествующих стадий:

$$S_1 \xrightarrow{E_1} P\ (S_2) \xrightarrow{E_2} P'\ (S_3) \xrightarrow{E_3} P'$$
$$I \longleftarrow ,$$

где $E_1$, $E_2$, $E_3$ — ферменты, ускоряющие реакции с участием субстратов $S_1$, $S_2$, $S_3$ соответственно; P, P', P" –продукты реакций; I — ингибитор реакции субстрата $S_1$, являющийся продуктом реакции P".

Если скорость образования P" по каким-либо причинам возрастет, то его избыточное количество начнет тормозить реакцию с участием $S_1$, что приведет к уменьшению концентрации $S_3$ и замедлению последней реакции. При уменьшении концентрации P" ингибирующее действие снимается. Такой тип регуляции представляет пример обратной отрицательной связи.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

8.1. Какие реакции называются гомогенными, а какие — гетерогенными? Приведите по одному примеру каждого типа реакций.

8.2. Какие реакции называются простыми, а какие — сложными? Приведите по два примера простых и сложных реакций.

8.3. Разложение оксида азота(V) включает следующие стадии: $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$; $N_2O_3 \rightarrow NO_2 + NO$; $NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$; $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$. Укажите, какие элементарные акты этой реакции являются мономолекулярными, а какие — бимолекулярными.

8.4. Для последовательной реакции: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$ были определены значения констант скорости: $k_1 = 0{,}02$ с$^{-1}$; $k_2 = 2$ сек$^{-1}$; $k_3 = 200$ сек$^{-1}$. Какая из стадий является скорость определяющей? Дайте краткие пояснения.

8.5. Вещества А и В — несмешивающиеся жидкости. Как следует поступить, не прибегая к изменению температуры и введению катализатора, чтобы увеличить скорость реакции между этими веществами?

8.6. Вещества А и В — газы. Реакция между ними протекает с очень большой скоростью. Как следует поступить, не прибегая к изменению температуры и введению ингибитора, чтобы замедлить скорость реакции между этими веществами?

8.7. Покажите на примере реакции гидролиза сложного эфира, как условия проведения реакции могут изменить порядок кинетического уравнения.

8.8. В каком случае молекулярность реакции и порядок кинетического уравнения могут численно совпадать?

8.9. Исходя из следующих данных, определите порядок кинетического уравнения реакции гидролиза мальтозы:

| | | | |
|---|---|---|---|
| начальная концентрация $c_0$ моль/л | 0,005 | 0,05 | 0,54 |
| период полупревращения, $t_{0,5}$, мин | 4,1 | 4,05 | 4,2 |

8.10. Исходя из следующих данных, определите порядок кинетического уравнения реакции щелочного гидролиза этилацетата при 25 °С:

| | | | |
|---|---|---|---|
| начальная концентрация $c_0$ моль/л | 0,02 | 0,01 | 0,005 |
| период полупревращения, $t_{0,5}$ | 8,87 | 18,5 | 36,2 |

8.11. Концентрация амилацетата в ходе кислотного гидролиза изменялась следующим образом: время, прошедшее от начала эксперимента, мин 10 20 30 40 60
концентрация амилацетата, моль/л 1,72 1,2 10,85 0,59 0,42
Определите порядок кинетического уравнения реакции.

8.12. Концентрация пропионовой кислоты в ходе синтеза бутилпропионата изменялась следующим образом: время, прошедшее от начала эксперимента, мин 15 30 60 120
концентрация амилацетата, моль/л 0,7 0,34 0,16 0,078
Определите порядок кинетического уравнения реакции.

8.13. Концентрация глюкозо-6-фосфата в реакции изомеризации в фруктозо-6-фосфат изменялась следующим образом:
время, прошедшее от начала эксперимента, мин 45 50 55 60
концентрация глюкозо-6-фосфата, мкмоль/л 70 59 51 40
Определите порядок кинетического уравнения реакции.

8.14. Имеются следующие данные, показывающие зависимость концентрации исходного вещества экзотермической реакции от времени:

| время, прошедшее от начала эксперимента, мин | 0 | 10 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|
| концентрация, моль/л | 2,0 | 1,0 | 0,5 | 0,25 |

Определите порядок кинетического уравнения реакции.

8.15. Используя следующие данные, определите, к какому порядку относится кинетическое уравнение реакции разложения оксида азота(I) в газовой фазе:

| начальное давление, кПа | 37,0 | 18,5 | 9,3 |
|---|---|---|---|
| время полупревращения, с | 240 | 470 | 940 |

8.16. Для реакции (I) $k$ = 11,5 л/(моль·мин); для реакции (II) $k$ = 0,031 моль/(л·мин), для реакции (III) $k$ = 0,024 мин$^{-1}$. Изменятся ли величины (и как) этих констант, если: а) время выразить в секундах; б) количество вещества выразить в миллимолях? К какому порядку относятся эти реакции?

8.17. Напишите кинетическое уравнение реакции 2A → B, имеющей константу скорости, равную 0,018 сек$^{-1}$.

8.18. В каких случаях величина константы скорости зависит от способа выражения концентрации, а в каких — нет? Дайте пояснения.

8.19. Для одной и той же реакции были рассчитаны константы скорости с использованием разных единиц измерения концентрации. В первом случае ($k_1$) концентрация измерялась в моль/л, во втором ($k_2$) — в ммоль/л. По какому порядку протекала реакция, если $k_2 \rightarrow k_1$?

8.20. Скорость некоторой реакции с течением времени не изменяется. Изменяется ли с течением времени период полупревращения этой реакции и если изменяется, то как? Дайте пояснения.

8.21. Известно, что скорость некоторой реакции с течением времени изменяется; изменяется и период полупревращения. Сделайте предположение относительно порядка кинетического уравнения этой реакции.

8.22. При измерении скорости некоторой реакции было установлено, что за каждую минуту расходуется 1 моль реагента. Можно ли на основании этого рассчитать: а) сколько молекул реагента расходуется за 0,5 минуты; б) за какое время в реакцию вступает половина реагента? Дайте пояснения.

8.23. В каком случае истинная (мгновенная) скорость и средняя скорость реакции (в достаточно большом интервале времени) могут совпадать?

8.24. Реакция S → P имеет константу скорости, равную 0,37 моль/(л·с). Как изменится период полупревращения S при увеличении его концентрации? Дайте пояснение.

8.25. В чем заключается физический смысл предэкспоненциального множителя и экспоненциального множителя в уравнении Аррениуса?

8.26. Одна и та же реакция изучается в двух двадцатиградусных интервалах температур: $T_1$—$T_2$ и $T_2$—$T_3$, причем $T_1 < T_2 < T_3$. Считая энергию активации в интервале $T_1$—$T_3$ постоянной, укажите, в каком из этих двух интервалов сильнее сказывается одно и то же повышение температуры? (Реакция протекает с термической активацией.)

8.27. Приращение температуры, соответствующее ускорению реакции в 2 раза, равно $\Delta T$. Выведите формулу для расчета энергии активации реакции в интервале температур, начинающемся со значения $T_1$.

8.28. Установлено, что для двух реакций:
А) $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$; В) $2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$
при одинаковой температуре число соударений одинаково, однако реакция В протекает в 1000 раз быстрее. Объясните приведенный факт.

8.29. Две разные простые бимолекулярные реакции характеризуются при одной и той же температуре одинаковым числом столкновений и одинаковой энергией активации, однако константы скорости их различаются. Какой причиной это может быть вызвано?

8.30. Для некоторой реакции в прямом направлении $\Delta G_r^\circ < 0$. В каком соотношении находятся величины констант скорости прямой и обратной реакций? Дайте краткое пояснение.

8.31. Прямая реакция экзотермическая. У какой реакции — прямой или обратной — будет больше энергия активации? Ответ поясните графиком.

8.32. Энергия активации обратной реакции меньше энергии активации прямой реакции. Какая из двух реакций будет эндотермической? Ответ поясните графиком.

8.33. Для некоторой реакции в прямом направлении $\Delta G_r^\circ > 0$. В каком соотношении находятся величины периодов полупревращения прямой и обратной реакций (для прямого и обратного направления кинетическое уравнение имеет первый порядок)? Дайте краткое пояснение.

8.34. Реакция гидролиза сахаразы в водном растворе в присутствии каталитического количества кислоты характеризуется энергией активации, равной 107 кДж/моль. Та же реакция протекает в присутствии фермента сахаразы с энергией активации 37 кДж/моль. Скорость какой из этих реакций сильнее зависит от температуры? Ответ поясните.

8.35. Зависит ли величина температурного коэффициента скорости реакции от введения: а) катализатора; б) ингибитора?

8.36. Объясните, почему все биохимические реакции являются сложными. Какими способами можно замедлить биохимические реакции? Приведите пример.

8.37. Может ли скорость химической реакции замедляться при увеличении температуры? Если нет, то объясните почему. Если да — приведите пример.

8.38. Объясните, исходя из закономерностей ферментативного катализа, почему увеличение температуры тела на 5 °С приводит, как правило, к необратимым изменениям в организме человека, а снижение температуры даже на 10 °С (например, при хирургических операциях) — нет?

8.39. Реакция первого порядка проходит на 20 % за 50 мин. Вычислите скорость реакции при концентрации реагента 0,001 моль/л.

8.40. В реакцию первого порядка за 30 мин вступило 50 % исходного вещества. Какая часть исходного вещества останется по истечении 1 часа?

8.41. Константа скорости взаимодействия глюкозы с гексокиназой равна $3 \cdot 10^9$ л/(моль·с). Чему равна скорость реакции при концентрации глюкозы $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, гексокиназы — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л?

8.42. Константа скорости взаимодействия пиррола с хлорметаном равна $9 \cdot 10^{-8}$ л/(моль·с). Вычислите скорость реакции обоих растворов с концентрацией 0,1 моль/л после смешения равных объемов реагентов.

8.43. Константа скорости реакции $(CH_3CO)_2O + H_2O \leftrightarrows 2CH_3COOH$ при 15 °С равна 0,04554 мин$^{-1}$. Исходная концентрация уксусного ангидрида была равна 0,5 моль/л. Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда концентрация уксусной кислоты станет равной 0,1 моль/л?

8.44. Для реакции $2NO + O_2 \leftrightarrows 2NO_2$ скорость реакции рассчитывается как изменение концентрации кислорода в системе в единицу времени. При увеличении концентрации NO в 2 раза реакция ускоряется в 4 раза, а при таком же увеличении концентрации

кислорода — в 2 раза. Константа скорости реакции равна при 37 °С 2500 л/(моль·с). Вычислите скорость реакции при $c(NO) = c(O_2) = 0{,}005$ моль/л.

8.45. Вычислите константу скорости реакции A + B → AB, если при концентрациях веществ A и B, равных соответственно 0,5 моль/л и 0,1 моль/л, ее скорость равна 0,005 моль/(л·мин).

8.46. Константа скорости гидролиза этилового эфира фенилаланина при pH 7,3 и $t$ = 20 °С в присутствии ионов меди равна $2{,}67 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$. Начальная концентрация эфира равна 0,2 моль/л. Чему будет равна скорость реакции по истечении двух периодов полупревращения?

8.47. Константа скорости разложения хлорида фенилдиазония в воде при 50 °С равна 0,071 $мин^{-1}$. Сколько времени нужно нагревать раствор с начальной концентрацией, равной 0,03 моль/л, чтобы концентрация стала равна 0,0001 моль/л?

8.48. Для определения объема эритроцитной массы используют препарат человеческих эритроцитов, меченный радионуклидом хром-51. Сколько времени должно пройти с момента ввода препарата в кровяное русло, чтобы в организме осталась $^1/_{10}$ часть введенного изотопа хрома?

8.49. В 1952 г. в организм человека попал радионуклид стронций-90. В каком году его останется 40 %?

8.50. Период полупревращения реакции замещения лигандов, протекающей по уравнению:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \leftrightarrows [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Cl^-$$

равен 82 час. Вычислите, сколько времени необходимо для того, чтобы в реакцию вступило: а) 10 %; б) 90 % исходного соединения.

8.51. Период полупревращения гидролиза хлорофоса при pH = 8,0 и $t$ = = 22 °С равен 3,1 сут. Вычислите время, за которое: а) в реакцию вступает 10 % исходного пестицида; б) не вступившим в реакцию остается 10 % исходного количества пестицида.

8.52. При лечении онкологических заболеваний в опухоль вводят препарат, содержащий радионуклид иридий-192. Какая часть введенного радионуклида останется в опухоли через 10 сут?

8.53. Для проведения исследований были взяты равные массы двух радионуклидов: цезия-137 и циркония-95. Какая часть $^{95}Zr$ останется к тому моменту, когда 2 % $^{137}Cs$ подвергнется распаду?

8.54. Минеральные воды Железноводска содержат повышенное количество радионуклида радона-222. Оцените, какая часть радио-

нуклида $^{222}Rn$ останется в организме через месяц после его поступления.

8.55. Во время аварии на Чернобыльской АЭС (апрель 1986 г.) среди других радионуклидов произошел выброс цезия-137. Какая часть радионуклида, попавшего в организм пострадавших, осталась в настоящее время?

8.56. Период полупревращения некоторой реакции первого порядка равен 30 мин. Какая часть от первоначального количества вещества останется через час?

8.57. Константа скорости гидролиза пестицида фенурона при 18 °С и pH 8,8 равна $4{,}3 \cdot 10^{-6}$ мин$^{-1}$. Исходная концентрация пестицида в пробе воды равна 0,05 моль/л. За какое время концентрация снизится до 0,01 моль/л?

8.58. Константа скорости гидролиза атропин-основания при 40 °С равна 0,316 с$^{-1}$. Массовая доля атропин-основания в растворе была равна 2,5 %. Спустя какое время значение массовой доли станет равным 0,1 %?

8.59. Гидролиз инсектицида в воде при 20 °С протекает с константой скорости 2,5 год$^{-1}$. Некоторое количество инсектицида было смыто в озеро, где средняя его концентрация составила 0,72 мкг/мл. Вычислите время, необходимое для уменьшения концентрации инсектицида в озере до 0,30 мкг/мл.

8.60. Константа скорости гидратации оксида углерода(IV) равна 0,03 с$^{-1}$, а константа скорости переноса протона от имидазольной группы 10 с$^{-1}$ (при $t$ = 25 °С). У какой реакции период полупревращения будет больше и во сколько раз?

8.61. Константа скорости гидролиза аспирина при 25 °С составляет: при pH 2,5 $k$ = 0,001 час$^{-1}$, при pH 11 $k$ = 10 сут$^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения реакции гидролиза аспирина при разных pH.

8.62. Константа скорости разложения оксида азота(V) равна при 25 °С $3{,}46 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$. Вычислите период полупревращения этой реакции.

8.63. Константа скорости инактивации пенициллина при 310 К равна 0,02 час$^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения этой реакции.

8.64. В реакции первого порядка уменьшение исходного вещества на 20 % произошло за 15 мин. Рассчитайте период полупревращения этой реакции.

8.65. Период полупревращения реакции первого порядка равен 10 мин. За какое время произойдет уменьшение исходного количества вещества в 8 раз?

8.66. Некоторая реакция протекает по первому порядку. 60 % вещества претерпевает изменение за 30 мин. Какая часть вещества (в % от исходного) останется через час?

8.67. Пестицид азинфос-метил гидролизуется при различных значениях pH с разной скоростью. Период полупревращения равен при 20 °C при pH 1,5 $t_{0,5}$ = 24,0 час, а при pH 9,0 $t_{0,5}$ = 0,6 час. Какая масса пестицида (в % от исходной) останется через 1 час в каждом случае?

8.68. Реакции I, II, III протекают по кинетическим уравнениям: (I) $v = kc$; (II) $v = k$; (III) $v = kc^2$. При начальной концентрации реагента, равной 0,9 моль/л в каждой реакции, период полупревращения каждой реакции составил 90 мин. Вычислите период полупревращения через 90 мин для каждой из трех реакций.

8.69. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,8. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 15 до 35 °C?

8.70. Скорость реакции увеличивается в 5,6 раза при повышении температуры реакционной смеси на 20 K. Как изменится скорость реакции при понижении температуры от 57 до 17 °C?

8.71. Температурный коэффициент константы скорости равен 2,5. Как нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 25 раз?

8.72. Для реакции синтеза иодоводорода из простых веществ энергия активации равна 166 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса $1{,}6 \cdot 10^{14}$ мл/(моль·час) при 350 K. Вычислите константу скорости реакции.

8.73. Некоторая реакция характеризуется следующими параметрами уравнения Аррениуса: $A = 1{,}5 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с), $E_a$ = 86,2 кДж/моль. Рассчитайте константу скорости при 15 °C.

8.74. Для прямой реакции $E_a$ = 70 кДж/моль; $\Delta H_r$ = 35 кДж/моль. Чему равны энергия активации и стандартная энтальпия обратной реакции?

8.75. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 100 °C, если энергия активации реакции равна 125,5 кДж/моль?

8.76. Разложение некоторого лекарственного вещества в растворе является реакцией первого порядка с энергией активации 80 кДж/моль. Период полупревращения при 20 °C равен 50 час. Рассчитайте время, за которое разложится 15 % этого вещества при 37 °C.

8.77. Энергия активации некоторой реакции первого порядка равна 80 кДж/моль. При 25 °С за 10 мин вступает в реакцию 30 % вещества. Какая масса (в % от исходной) вещества вступает в реакцию за то же время при 45 °С?

8.78. Константа скорости разложения амизила в растворе при 20 °С равна $2{,}89 \cdot 10^{-5}$ час$^{-1}$. Энергия активации составляет 96 кДж/моль. Рассчитайте период полупревращения при 40 °С и предэкспоненциальный множитель.

8.79. При повышении температуры на 20 °С период полупревращения некоторой реакции первого порядка уменьшается в 6,25 раза. Чему равна энергия активации этой реакции в диапазоне температур 310–330 К?

8.80. Рассчитайте период полупревращения реакции при температуре 313 К, если энергия активации реакции равна 50 кДж/моль, а константа скорости при температуре 293 К равна 0,05 мин$^{-1}$.

8.81. Рассчитайте период полупревращения реакции при температуре 350 К, если энергия активации реакции равна 75 кДж/моль, а константа скорости при температуре 298 К равна $4 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$.

8.82. Рассчитайте период полупревращения реакции при температуре 77 °С, если энергия активации реакции равна 65 кДж/моль, а константа скорости при температуре 37 °С равна 0,25 час$^{-1}$.

8.83. Рассчитайте период полупревращения реакции при температуре 67 °С, если энергия активации реакции равна 70 кДж/моль, а константа скорости при температуре 320 К равна 3,45 с$^{-1}$.

8.84. Вычислите константу скорости при температуре 350 К, если энергия активации реакции первого порядка равна 65 кДж/моль, а период полупревращения при 310 К составляет 15 сек.

8.85. Константа скорости разложения оксида азота(V) равна при 35 °С $8{,}76 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$, а при 45 °С $2{,}99 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$. Вычислите энергию активации в указанном интервале температур и предэкспоненциальный множитель.

8.86. Периоды полупревращения денатурации некоторого вируса равны: при 30 °С 5 час, при 37 °С $1{,}76 \cdot 10^{-2}$ часа. Вычислите энергию активации процесса.

8.87. Реакция первого порядка проходит на 20 % за 15 мин при 40 °С и на 30 % за 3 мин при 60 °С. Вычислите энергию активации в интервале температур.

8.88. Вычислите энергию активации гидролиза этилацетата в щелочном растворе в интервале от 10 до 45 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 1,9.

8.89. Вычислите энергию активации взаимодействия иода с водородом в газовой фазе в интервале от 283 до 293 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 2,5.

8.90. Вычислите энергию активации спиртового брожения глюкозы в растворе в интервале от 30 до 70 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 2,0.

8.91. Вычислите энергию активации окисления сульфата железа(II) хлоратом калия в среде серной кислоты в интервале от 10 до 32 °С, температурный коэффициент константы скорости равен 2,4.

8.92. При повышении температуры с 15 до 25 °С период полупревращения некоторой реакции первого порядка уменьшается в 3,5 раза. Вычислите энергию активации этой реакции.

8.93. Рассчитайте энергию активации реакции, протекающей при обычных температурах (приблизительно 300 К) и имеющую:
а) минимальное; б) максимальное значение температурного коэффициента, отвечающего правилу Вант-Гоффа.

8.94. Константа скорости некоторой реакции равна при 10 °С 0,5 $мин^{-1}$. Вычислите период полупревращения этой реакции при 35 °С (температурный коэффициент реакции равен 2).

8.95. Температурный коэффициент скорости реакции первого порядка равен 3. Период полупревращения при 30 °С составляет 1,5 час. Рассчитайте период полупревращения при 50 °С.

8.96. Вычислите температурный коэффициент константы скорости реакции разложения трихлоруксусной кислоты в воде (20–40 °С), $E_a$= 155 кДж/моль.

8.97. Вычислите температурный коэффициент константы скорости реакции гидролиза сахарозы в кислом водном растворе (10–50 °С), $E_a$ = 107 кДж/моль.

8.98. Вычислите температурный коэффициент константы скорости реакции разложения ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе (20–40 °С), $E_a$ = 97 кДж/моль.

8.99. При повышении температуры от 25 до 45 °С скорость реакции увеличилась в 7 раз. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции.

8.100. При повышении температуры от 20 до 40 °С скорость реакции увеличилась в 6 раз. Вычислите температурный коэффициент и энергию активации реакции.

8.101. При повышении температуры на 8,5 °С время прохождения реакции на 25 % уменьшилось с 16,5 до 7,3 мин. Вычислите темпе-

ратурный коэффициент скорости реакции и энергию активации при 300 K.

8.102. Энергия активации реакции разложения некоторого вещества равна 75 кДж/моль, а обратной реакции — 265 кДж/моль. Рассчитайте температурный коэффициент скорости прямой реакции в интервале 60–80 °C и стандартную энтальпию реакции.

8.103. Константы скорости разложения иодоводорода равны: при 356 °C $k = 3{,}02 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с), при 427 °C $k = 1{,}16 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с). Вычислите константу скорости при 400 °C.

8.104. Константы скорости синтеза иодоводорода из простых веществ равны: при 302 °C $k = 0{,}475$ л/(моль·час), при 374 °C $k = 18{,}8$ л/(моль·час). При какой температуре константа скорости равна 1 л/(моль·час)?

# Глава 9

# СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Существование живых организмов неразрывным образом связано с существованием воды и водных растворов. Обычно содержание воды в растительных и животных организмах составляет примерно 50 % от их общей массы, а в отдельных случаях достигает 95 %. Основные звенья обмена организма веществом с окружающей средой так или иначе связаны с переходом различных соединений в растворенное состояние: всасывание питательных и лекарственных веществ, их транспорт в организме, транспорт метаболитов, выведение продуктов обмена из организма. Многие биохимические реакции протекают в водном растворе. Очевидно, что эволюционные процессы на Земле развивались при обязательном участии воды. Поэтому перед тем, как перейти к рассмотрению свойств растворов низкомолекулярных веществ, остановимся более подробно на свойствах воды.

## 9.1. Свойства воды как растворителя

Вода — вещество без вкуса, цвета и запаха. При нормальном атмосферном давлении, которое равно 101,3 кПа, температура кипения воды равна 373,15 К, а температура замерзания –273,15 К. Именно температурный диапазон существования жидкой воды лежит в основе наиболее употребляемой в быту стоградусной шкалы, предложенной шведским физиком А. Цельсием в 1742 г.: температура замерзания воды принята за 0 °С, а температура кипения — за 100 °С.

Из повседневной жизни известно, что лед может находиться в равновесии с жидкой водой, жидкая вода — с паром. Наблюдательные люди могут заметить, что при определенных условиях лед может переходить в пар без предварительного превращения в жидкую воду. Такой процесс называется сублимацией или возгонкой. Физическими параметрами, определяющими фазовые равновесия в однокомпонентной системе, являются давление и температура.

**Таблица 9.1.** Давление насыщенного пара воды при различных температурах

| $t$, °C | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$, кПа | 0,611 | 1,228 | 2,338 | 4,245 | 7,376 | 12,33 | 19,92 | 31,16 | 47,34 | 70,10 |
| $t$, °C | 100 | 120 | 150 | 180 | 200 | 220 | 250 | 300 | 350 | 374 |
| $p$, кПа | 101,3 | 198,5 | 476,0 | 1003 | 1555 | 2320 | 3978 | 8592 | 16 537 | 21 917 |

Рассмотрим состояние воды при некоторой температуре в изолированной системе, объем которой больше объема воды. Как вам известно, запас кинетической энергии молекул воды неодинаков. Молекулы с высокой энергией преодолевают силы притяжения со стороны других молекул и переходят в пар (испарение); через некоторое время они могут вернуться в жидкость (конденсация). В системе устанавливается равновесие: скорость испарения равна скорости конденсации. Движущиеся молекулы пара ударяются о стенку сосуда и оказывают на нее давление, которое называется *давлением пара*. Максимальное давление пара, которое может развить жидкость при данной температуре, называется *давлением насыщенного пара*. Давление насыщенного пара не зависит от количества жидкости. Давление насыщенного пара зависит от природы жидкости и возрастает при увеличении температуры. В таблице 9.1 приведены данные, показывающие изменение давления насыщенного пара воды при увеличении температуры, а на рисунке 9.1 — график, отражающий эту зависимость.

Как видно из приведенных данных, при низких температурах давление возрастает плавно, однако дальнейшее увеличение температуры приводит к более резкому возрастанию давления; на последнем отрезке кривая становится практически вертикальной. Температурой кипения жидкости является такая температура, при которой давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению над поверхностью жидкости (в открытых сосудах — атмосферному давлению). Температура кипения воды, как и других жидкостей, значительно зависит от внешнего давления. В критической точке (для воды $t = 374$ °C, $p = 21\ 917$ кПа) плотности жидкости

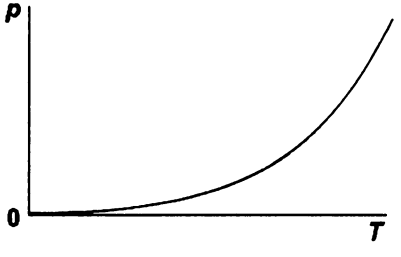



**Рис. 9.1.** Зависимость давления насыщенного пара воды ($p$) от температуры

и газа становятся равными, и различие между жидкостью и газом исчезает. График зависимости давления насыщенного пара над жидкостью от температуры называется *кривой кипения*.

*Температура плавления*, т. е. температура перехода из твердого состояния в жидкое, также зависит от давления, но не столь значительно, как температура кипения. В большинстве случаев плотность вещества в твердом состоянии больше его плотности в жидком состоянии, т. е. при плавлении объем системы увеличивается. Увеличение внешнего давления должно приводить к уменьшению объема системы, т. е. к увеличению доли фазы, занимающей меньший объем, однако у воды плотность в жидком состоянии больше плотности льда: айсберги и льдины плавают в воде, а не тонут. При замерзании воды объем увеличивается примерно на 9 %. Поэтому при увеличении давления температура плавления льда уменьшается: при давлении, в 100 раз превышающем нормальное атмосферное давление (101 325 Па), температура плавления льда равна –0,72 °С. Понижение температуры плавления жидкости при увеличении внешнего давления является в определенном смысле аномальным свойством воды. График зависимости, описывающей равновесие между твердым и жидким состоянием в координатах «давление — температура», называется *кривой плавления*.

Давление насыщенного пара существует не только над жидкостями, но и над твердыми телами. Так же как и в случае системы «жидкость — пар», давление насыщенного пара зависит от природы вещества и увеличивается при увеличении температуры. График температурной зависимости давления насыщенного пара над твердым телом называется *кривой сублимации*.

Каждый фазовый переход характеризуется стандартной энтальпией: при 0 °С $\Delta H°_{\text{сублимации}}$ = 51,055 кДж/моль; $\Delta H°_{\text{плавления}}$ = 5,99 кДж/моль; при 100 °С $\Delta H°_{\text{испарения}}$ = 40,665 кДж/моль. В соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона крутизна зависимости давления от температуры при фазовом переходе, определяемая отношением $\Delta p/\Delta T$, пропорциональна изменению стандартной энтальпии $\Delta H°$ фазового перехода и обратно пропорциональна изменению молярного объема:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H^\circ}{T\Delta V}. \qquad (9.1)$$

Все три кривые — кипения, плавления, сублимации — можно совместить на одном графике, который называется *фазовой диаграммой*. На рисунке 9.2 представлена фазовая диаграмма воды, на которой для наглядности наклоны кривых увеличены.

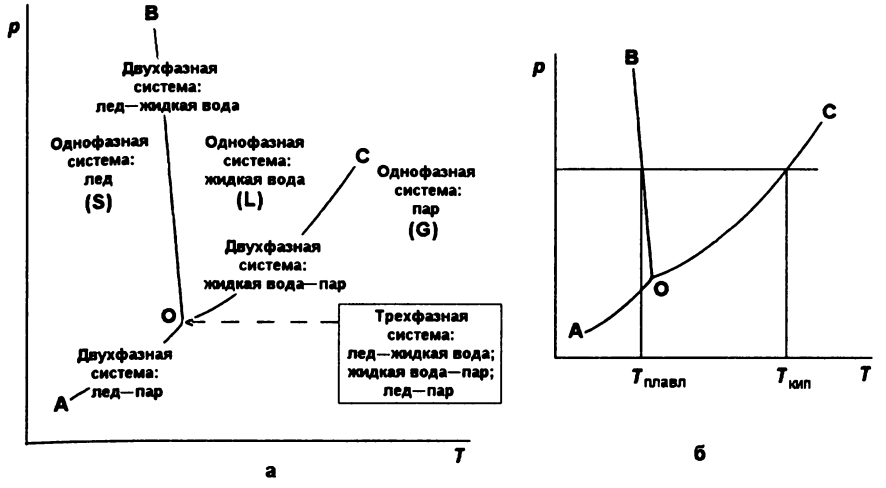



**Рис. 9.2.** Фазовая диаграмма воды: а — существование однофазной, двухфазной и трехфазной систем; б — положение точек плавления и кипения

Три кривые делят диаграмму на три области. Любая точка, находящаяся вне ветвей (кривых) диаграммы, отвечает такому состоянию системы, в котором может находиться только одна фаза. Точки, располагающиеся на кривых, соответствуют состояниям равновесия, существующим между двумя фазами: на кривой OA — между льдом и паром; на кривой OB — между льдом и жидкой водой; на кривой OC — между жидкой водой и паром. Все три кривые пересекаются в одной точке (O) — тройной точке воды с координатами $p$ = 611 Па, $T$ = 273,16 K. Только при этих значениях в равновесии могут находиться лед, жидкая вода и пар.

Ветвь OB представляет собой почти вертикальную линию, слегка наклоненную влево (для большинства других веществ — вправо). Ветвь OA идет круче, чем OC, так как стандартная энтальпия сублимации больше стандартной энтальпии испарения.

Проведем на диаграмме любую изобару, лежащую выше тройной точки, но ниже критической точки. Все точки, лежащие на изобаре левее ветви OB, отвечают существованию только одной фазы — льда (S). Точка пересечения изобары с ветвью OB отвечает сосуществованию двух фаз: жидкой и твердой. Проекция этой точки на ось температур дает значение температуры плавления при данном давлении. Смесь сохраняет данную температуру при выделении или поглощении теплоты до тех пор, пока существуют обе фазы. Точки, лежащие на изобаре

между ветвями OB и OC, отвечают существованию только жидкой фазы (L). Точка пересечения изобары с ветвью OC отвечает сосуществованию двух фаз: газообразной и жидкой. Проекция этой точки на ось температур дает значение температуры кипения при данном давлении. Точки, лежащие на изобаре правее ветви OC, отвечают существованию ненасыщенного пара (G).

Физические свойства воды помогают поддерживать постоянную температуру гомойотермных организмов и регулировать климат на нашей планете. Высокое значение теплоты испарения (2,26 кДж/г) обеспечивает рассеивание необходимого количества теплоты при испарении незначительных количеств воды. Высокая теплоемкость [4,18 Дж/(г·К)] позволяет поглощать большое количество теплоты без заметного изменения внутренней температуры. Электрическая проводимость воды низкая.

В жидком состоянии вода ассоциирована за счет водородных связей; при 20 °С степень ассоциации равна примерно 4.

Вода является очень хорошим растворителем для электролитов. Для сравнения растворяющей способности жидкостей используют величину диэлектрической проницаемости. По закону Кулона электростатическое притяжение двух разноименно заряженных частиц в вакууме прямо пропорционально зарядам частиц и обратно пропорционально расстоянию между ними. Любая среда, разделяющая частицы, ослабляет электростатическое притяжение. Мерой этого влияния является величина относительной диэлектрической проницаемости (ε, безразмерная величина). Например, в бензоле электростатическое притяжение между ионами ослабевает примерно в 2,3 раза, а в глицерине — в 56 раз. В воде электростатическое притяжение между ионами уменьшается в 80 раз. Чем больше значение относительной диэлектрической проницаемости растворителя, тем лучше он растворяет ионные вещества. Это положение иллюстрируют данные, приведенные в табл. 9.2.

**Таблица 9.2.** Зависимость коэффициентов растворимости (при 20 °С) некоторых солей от диэлектрической проницаемости растворителей

| Растворитель | Диэлектрическая проницаемость | Коэффициент растворимости | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $AgNO_3$ | $CaCl_2$ | $MgBr_2$ |
| Ацетон | 21 | 0,44 | 0,01 | 2,0 |
| Этанол | 25 | 2,1 | 25,8 | 15,1 |
| Метанол | 33 | 3,8 | 29,2 | 27,9 |
| Вода | 78 | 228 | 74,5 | 96,5 |

**Таблица 9.3.** Зависимость коэффициента растворимости (при 25 °С) спиртов, кетонов и карбоновых кислот с неразветвленным углеродным скелетом от длины углеводородного радикала

| Гомологический ряд | Число атомов углерода в молекуле | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ | $C_6$ | $C_7$ | $C_8$ |
| Первичные спирты | ∞ | ∞ | ∞ | 7,9 | 2,3 | 0,6 | 0,2 | 0,05 |
| Кетоны (2-алканоны) | – | – | ∞ | 25,6 | 5,5 | 1,6 | 0,4 | н |
| Карбоновые кислоты | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | 5,0 | 1,0 | 0,2 | 0,07 |

Примечание: ∞ — вещество смешивается с водой в любых соотношениях; н — вещество практически не растворяется.

Относительная диэлектрическая проницаемость водных растворов может быть меньше и больше диэлектрической проницаемости воды. При добавлении менее полярных веществ относительная диэлектрическая проницаемость уменьшается. Например, водно-метанольные растворы при 20 °С имеют следующие значения ε: при объемной доле метанола: 30 % ε = 72,9; при объемной доле метанола 50 % ε = 62,8; при объемной доле метанола 70 % ε = 53,7. При добавлении полярных веществ, например электролитов, относительная диэлектрическая проницаемость, наоборот, увеличивается: для мочи ε = 82,8; для крови ε = 85,0; для белого вещества мозга ε = 90,0.

Многие неэлектролиты также легко растворяются воде. Вещества, в молекулах которых имеются гидрофильные группы и небольшие гидрофобные фрагменты, хорошо растворяются в воде; в случае обратного соотношения растворимость веществ становится незначительной. Такая закономерность наблюдается во многих гомологических рядах, в которых первые члены хорошо растворяются в воде (табл. 9.3).

## 9.2. Термодинамика процесса растворения

Растворение является самопроизвольным процессом ($\Delta G < 0$). Образующиеся после достижения состояния равновесия растворы термодинамически устойчивы, т. е. параметры их остаются неизменными, если систему рассматривать как изолированную. Свойства таких растворов не зависят от способа их получения.

Простейшей моделью раствора является гипотетический идеальный раствор, для которого соблюдается равенство всех сил межмолекулярного взаимодействия:

$$F_{x\text{-}x} = F_{s\text{-}s} = F_{x\text{-}s},$$

где X — растворенное вещество; S— растворитель. Для идеального раствора энтальпия смешения равна 0. Близкими по свойствам к идеальному раствору являются гомогенные смеси углеводородов — ближайших гомологов, например, гептана и гексана. В водных растворах всегда наблюдаются отклонения от идеального состояния.

Растворение можно рассматривать как совокупность двух процессов: разрушение структур исходных веществ (растворяемого вещества и растворителя) и образование новой структуры, свойственной раствору. Первый процесс — разрушение кристаллической решетки (для веществ ионного строения) или разрыв химических связей (для веществ ковалентного строения) — идет с поглощением энергии. Второй процесс — образование сольватов — сопровождается выделением энергии; суммарное изменение энтальпии определяется вкладом каждого процесса. Например, при растворении в воде нитрата аммония наблюдается резкое охлаждение раствора вплоть до замерзания ($\Delta H_{sol} > 0$), а серной кислоты — сильное разогревание вплоть до закипания ($\Delta H_{sol} < 0$).

Процесс растворения как любой физико-химический процесс, завершающийся установлением равновесия, контролируется вторым началом термодинамики. Используя объединенное выражение первого и второго начала термодинамики (7.33), можно утверждать, что отрицательное значение изменения энергии Гиббса процесса растворения $\Delta G_{sol}$ может определяться как значением энтальпии растворения $\Delta H_{sol}$, так и значением энтропии растворения $\Delta S_{sol}$:

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol}.$$

Для процесса растворения, который всегда протекает самопроизвольно ($\Delta G_{sol} < 0$), возможны следующие сочетания функций состояния $\Delta H_{sol}$ и $\Delta S_{sol}$:

1) $\Delta H_{sol} < 0$; $\Delta S_{sol} > 0$;
2) $\Delta H_{sol} > 0$; $\Delta S_{sol} > 0$, причем $T\Delta S_{sol} > \Delta H_{sol}$;
3) $\Delta H_{sol} = 0$; $\Delta S_{sol} > 0$;
4) $\Delta H_{sol} < 0$; $\Delta S_{sol} < 0$, причем $|T\Delta S_{sol}| < |\Delta H_{sol}|$;
5) $\Delta H_{sol} < 0$; $\Delta S_{sol} = 0$.

Во втором и третьем случаях растворение определяется энтропийным фактором, а в четвертом и пятом — энтальпийным. Очевидно, что в первом случае растворению способствуют оба фактора.

Энтальпия растворения $\Delta H_{sol}$ не является постоянной величиной при данной температуре и зависит от соотношения количеств веществ растворенного вещества и растворителя. По мере разбавления величина энтальпии увеличивается по абсолютной величине (табл. 9.4).

**Таблица 9.4.** Изменение энтальпии растворения нитрата аммония и серной кислоты с разбавлением (25 °С)

| $n(H_2O)$, добавленное к 1 моль $H_2SO_4$ | $\Delta H_{sol}(H_2SO_4)$ | $n(H_2O)$, добавленное к 1 моль $NH_4NO_3$ | $\Delta H_{sol}(NH_4NO_3)$ |
|---|---|---|---|
| 1 | –28,07 | 5,556 | +18,16 |
| 10 | –67,03 | 11,11 | +20,46 |
| 100 | –73,97 | 55,56 | +24,31 |
| 1000 | –78,58 | 555,6 | +25,75 |
| 10 000 | –87,07 | 5556 | +25,77 |
| Бесконечное разбавление | –96,19 | Бесконечное разбавление | +25,77 |

Растворение веществ в воде сопровождается в большинстве случаев увеличением энтропии, так как происходит разупорядочивание системы (отклонения наблюдаются при растворении высокомолекулярных веществ, например белков). Растворению низкомолекулярных веществ, кроме газов, всегда способствует энтропийный фактор.

**Пример 9.1.** Вычислите стандартную энергию Гиббса растворения нитрата аммония в воде при температуре 25 °С, если при этой температуре стандартная энтальпия растворения равна 27,1 кДж/моль, а стандартная энтропия растворения 110,2 Дж/(моль·К).

*Решение.* Растворение, как и любые химические и физико-химические процессы, приводящие к установлению равновесия, контролируется вторым началом термодинамики. Для решения задачи воспользуемся объединенным выражением для первого и второго начала термодинамики (7.33):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 27{,}1 \text{ кДж/моль} - 298 \text{ К} \cdot 110{,}2 \text{ Дж/(моль·К)} = \\ = -5{,}7 \text{кДж/моль}.$$

Растворение нитрата аммония является самопроизвольным процессом, энтропийный фактор ему благоприятствует, а энтальпийный — препятствует.

После растворения первых порций вещества первоначально возникает неравновесная система: концентрация растворенного вещества вблизи поверхности твердого вещества будет максимальной и приближаться к концентрации, соответствующей концентрации насыщенного раствора. По мере удаления от поверхности концентрация стремительно уменьшается и в отдаленных точках становится равной 0. Иными словами, в системе возникает градиент (перепад) концентраций. Положим, что в неравновесной системе на расстоянии $x_1$ от условной точки,

находящейся в зоне с максимальной концентрацией, концентрация равна $c_1$, а на расстоянии $x_2$ концентрация равна $c_2$. Изменение концентрации составит $(c_2 - c_1)$; эта величина отрицательная. Изменение расстояния равно $(x_2 - x_1)$; эта величина положительная. Следовательно, градиент концентрации равен величине $-\Delta c/\Delta x$. Dim $(-\Delta c/\Delta x) = L^{-2}N$, единица измерения моль/м². Скорость диффузии определяется изменением количества вещества, перешедшего из зоны с концентрацией $c_1$ в зону с концентрацией $c_2$ за время $\Delta t$, т.е. величиной $\Delta n/\Delta t$. Dim $(\Delta n/\Delta t) = T^{-1}N$, единица измерения моль/с. По окончании растворения вещества градиент концентрации начнет уменьшаться и спустя некоторое время исчезнет: система перейдет в равновесное состояние и образуется раствор, в котором концентрация будет одинаковой во всех точках. Самопроизвольному выравниванию концентрации способствует диффузия, обусловленная тепловым движением молекул растворителя и сольватов. Диффузия описывается уравнением А. Фика (1855 г.):

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DS\frac{\Delta c}{\Delta x},$$

где $S$ — площадь поперечного сечения, разделяющая зоны с градиентом концентрации; $D$ — коэффициент диффузии вещества в данном растворителе, $\dim D = L^2T^{-1}$.

Коэффициент диффузии зависит как от параметра вещества — радиуса диффундирующей частицы ($r$), так и от параметра растворителя — вязкости ($\eta$). Эти параметры, а также температуру связывает уравнение Эйнштейна—Смолуховского:

$$D = \frac{RT}{N_A}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}. \qquad (9.3)$$

Низкое значение вязкости воды по сравнению с другими растворителями обеспечивает высокую скорость диффузии. Вязкость увеличивается при растворении в воде многих веществ (табл. 9.5).

**Таблица 9.5.** Вязкость некоторых растворителей и водных растворов при 20 °С

| Растворитель или раствор | Вязкость, Па·с |
|---|---|
| Вода | $1{,}002\cdot10^{-3}$ |
| Глицерин | 1,49 |
| Уксусная кислота | $1{,}210\cdot10^{-3}$ |
| Этанол | $1{,}200\cdot10^{-3}$ |
| Раствор NaCl $\omega = 0{,}2$ | $1{,}56\cdot10^{-3}$ |
| Раствор сахарозы $\omega = 0{,}2$ (при 25 °С) | $1{,}0794\cdot10^{-3}$ |

Увеличение числа атомов в молекуле приводит к увеличению относительной молекулярной массы $M_r$ и радиуса молекулы, поэтому коэффициенты диффузии веществ в данном растворителе при постоянной температуре уменьшаются с увеличением величины $M_r$. Например, коэффициенты диффузии в воде при 25 °С: мочевины ($M_r$ = 60) $D = 1{,}18 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с; глюкозы ($M_r$ = 180) $D = 5{,}7 \cdot 10^{-10}$ м$^2$/с; сахарозы ($M_r$ = 342) $D = 4{,}6 \cdot 10^{-10}$ м$^2$/с.

Для биологических систем большое значение имеет диффузия веществ через мембраны. Трансмембранный транспорт некоторых веществ и ионов по градиенту концентрации называется *пассивным транспортом*.

## 9.3. Закон распределения

Особый интерес представляют двухфазные системы, состоящие из жидкостей, ограниченно растворимых друг в друге, их часто называют несмешивающимися жидкостями. После совместного взбалтывания таких жидкостей смесь очень быстро расслаивается, и образуются две фазы. Если смешать воду и бензол, бензол как вещество, имеющее меньшую плотность (ρ = 0,88 г/мл), чем вода (ρ = 1,00 г/мл), образует верхнюю фазу, а вода — нижнюю. В случае системы вода—тетрахлорид углерода верхнюю фазу образует вода, нижнюю — тетрахлорид углерода (ρ = 1,59 г/мл). Несмешивающиеся жидкости значительно различаются по полярности, поэтому растворимость третьего компонента практически всегда будет больше в одной из фаз. К примеру, в системе вода–бензол хлороводород лучше растворяется в воде, а фенол — в бензоле. Очевидно, что более полярные вещества лучше растворяются в полярной фазе, а неполярные — в неполярной фазе. Третий компонент распределяется между двумя жидкостями пропорционально своей растворимости в каждой из них. Впервые распределение веществ (галогенов) между двумя несмешивающимися жидкостями ($H_2O$—$CS_2$) было математически описано М. Бертло и его учеником Э. Юнгфлейшем в 1872 г. Закон распределения был сформулирован В. Нернстом (1890 г.): отношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся растворителях является величиной постоянной и не зависящей от присутствия других веществ:

$$K = c_1/c_2, \tag{9.4}$$

где $c_1$ и $c_2$ — концентрации третьего компонента в каждой из жидкостей отдельно; $K$ — коэффициент распределения, зависящий от природы растворителей и третьего компонента, а также температуры.

Закон распределения более точно соблюдается в том случае, если вместо концентраций использовать активности. Математическое выражение закона (9.4) не соблюдается, если в одной из фаз происходит диссоциация или ассоциация вещества. Например, при распределении в системе вода–бензол хлороводород в водной фазе находится в виде ионов, а в бензоле — в виде молекул.

**Пример 9.2.** Коэффициент распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,0117 при 25 °С. Иод массой 0,508 г добавили к смеси, состоящей из 40 мл четыреххлористого углерода и 40 мл воды. Вычислите концентрацию иода в водном слое.

*Решение.* Найдем количество вещества иода:

$$n(I_2) = m(I_2) : M(I_2) = 0{,}508 \text{ г} : 254 \text{ г/моль} = 0{,}002 \text{ моль}.$$

Поскольку объемы обеих фаз одинаковы, то можно считать, что в уравнение закона распределения (9.4) можно подставить количество вещества иода вместо концентрации. Допустим, что количество вещества иода в водной фазе $n(I_2)_{водн} = x$ (моль), тогда

$$n(I_2)_{орг} = 0{,}002 - x \text{ (моль)}.$$

Подставим $n(I_2)_{водн}$ и $n(I_2)_{орг}$ в видоизмененное уравнение (9.4):

$$K = n(I_2)_{водн} : n(I_2)_{орг} ; \; 0{,}0117 = x:(0{,}002 - x),$$

откуда $x = 2{,}313 \cdot 10^{-4}$ (моль).

Теперь можно рассчитать молярную концентрацию иода в водной фазе:

$$c(I_2)_{водн} = n(I_2)_{водн} : V(H_2O) = 2{,}313 \cdot 10^{-4} \text{ моль} : 0{,}04 \text{ л} = 5{,}75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Закон распределения имеет очень большое значение. На нем основана экстракция — метод извлечения и разделения веществ путем их перевода из одной жидкой фазы в другую. Многократно повторяющиеся процессы распределения компонентов разделяемой смеси между неподвижной жидкой фазой и подвижной фазой, которой может быть как жидкость, так и газ, лежат в основе одного из эффективных методов анализа многокомпонентных смесей — распределительной хроматографии, предложенной английскими биохимиками А. Мартином и Г. Сингом (1944 г.).

На законе распределения основан также транспорт веществ через клеточные мембраны.

## 9.4. Растворимость газов

Рассмотрим сначала образование газовых растворов. Любые газы смешиваются между собой в любых соотношениях. Как указывалось в главе 2, состав газового раствора можно представить с помощью объемных долей газов в смеси. Газовые смеси часто характеризуют с помощью средней (точнее, средневзвешенной) молярной массы $M_{ср}$:

$$M_{ср} = M_1\varphi_1 + M_2\varphi_2 + \ldots M_n\varphi_n, \qquad (9.5)$$

где $M_1$, $M_2$, $M_n$ — молярные массы газов, находящихся в газовом растворе; $\varphi_1$, $\varphi_2$, $\varphi_n$ — объемные доли газов.

**Пример 9.3.** Объемные доли основных компонентов сухого воздуха составляют: азот 78,09 %, кислород 20,94 %, аргон 0,93 % и углекислый газ 0,03 %. Вычислите среднюю молярную массу воздуха.

*Решение.* Для расчета воспользуемся формулой (9.5), при этом обратим внимание на то, что азот и кислород образуют двухатомные молекулы, а аргон существует в виде отдельных атомов:

$$M_{ср} = M(N_2)\varphi(N_2) + M(O_2)\varphi(O_2) + M(Ar)\varphi(Ar) + M(CO_2)\varphi(CO_2).$$

Подставим значения молярных масс газов (в моль/л) и их объемные доли (в долях единицы):

$$M_{ср} = 28{,}01 \cdot 0{,}7809 + 32{,}00 \cdot 0{,}2094 + 39{,}95 \cdot 0{,}0093 + 44{,}01 \cdot 0{,}0003 = 28{,}95 \text{ г/моль}.$$

Содержание каждого компонента в газовом растворе часто представляют в виде парциального давления. Закон парциальных давлений Дальтона устанавливает, что парциальное давление каждого компонента газового раствора пропорционально доле объема, занимаемой этим компонентом.

**Пример 9.4.** Считая, что сухой воздух состоит только из трех компонентов, и округляя их объемные доли до целых, вычислите парциальное давление каждого газа в сухом воздухе при атмосферном давлении 98,6 кПа. Сравните полученные значения для влажного воздуха, парциальное давление паров воды в котором равно 2,9 кПа, при том же атмосферном давлении.

*Решение.* В соответствии с законом Дальтона:

$$p(X) = p_{общ}\varphi(X)$$

для сухого воздуха:

$$p(N_2) = 98{,}6 \text{ кПа} \cdot 0{,}78 = 76{,}9 \text{ кПа};$$
$$p(O_2) = 98{,}6 \text{ кПа} \cdot 0{,}21 = 20{,}7 \text{ кПа};$$
$$p(Ar) = 98{,}6 \text{ кПа} \cdot 0{,}01 = 1{,}0 \text{ кПа}.$$

Во влажном воздухе сумма парциальных давлений азота, кислорода и аргона будет меньше атмосферного давления на величину парциального давления паров воды:

$$p(N_2 + O_2 + Ar) = p_{общ} - p(H_2O) = 98{,}6 \text{ кПа} - 2{,}9 \text{ кПа} = 95{,}7 \text{ кПа}.$$

Парциальные давления во влажном воздухе составят:

$$p(N_2) = 95{,}7 \text{ кПа} \cdot 0{,}78 = 74{,}6 \text{ кПа};$$
$$p(O_2) = 95{,}7 \text{ кПа} \cdot 0{,}21 = 20{,}1 \text{ кПа};$$
$$p(Ar) = 95{,}7 \text{ кПа} \cdot 0{,}01 = 1{,}0 \text{ кПа}.$$

Теперь перейдем к рассмотрению растворения газов в жидкостях. При растворении газов происходит упорядочение молекул, находившихся в газовой фазе ($\Delta S < 0$), поэтому растворимость газов, как правило, контролируется энтальпийным фактором ($\Delta H > 0$). Из этой закономерности имеются исключения: растворение оксида азота(I) в воде ($\Delta H° = 59{,}0$ кДж/моль) и азота в уксусной кислоте ($\Delta H° = 6{,}7$ кДж/моль) имеют эндотермический характер.

**Пример 9.5.** Стандартная энергия Гиббса растворения кислорода в воде при температуре 25 °С равна 4,2 кДж/моль, а стандартная энтальпия −12,1 кДж/моль. Вычислите стандартную энтропию растворения.

*Решение.* Как и в примере 9.1, обратимся к объединенному выражению для первого и второго начала термодинамики (7.33), предварительно преобразовав его относительно величины $\Delta S°$:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}.$$

После подстановки и расчетов получаем:

$$\Delta S^\circ = \frac{-12{,}1 \text{ кДж/моль} - (-4{,}2 \text{ кДж/моль})}{298 \text{ K}} = -0{,}0265 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{K)}$$
$$\text{или } -26{,}5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Растворение кислорода в воде — самопроизвольный процесс, которому энтальпийный фактор благоприятствует, а энтропийный — препятствует.

Для количественной оценки способности газа к растворению используют коэффициент поглощения, предложенный немецким физико-химиком Р. Бунзеном (1857 г.). Коэффициент поглощения ($k_V$) газа каким-либо растворителем численно равен максимальному объему этого газа, приведенного к нормальным условиям (0 °С, 101 кПа), который растворяется в единице объема растворителя. Коэффициент поглощения — величина безразмерная. Используя значения $k_V$, можно сравнивать растворимость газов между собой (табл. 9.6).

**Таблица 9.6.** Коэффициенты поглощения некоторых газов водой при парциальном давлении 101 кПа

| Газ | Коэффициент поглощения при разных температурах | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0 °C | 10 °C | 20 °C | 30 °C |
| Метан | 0,0556 | 0,0418 | 0,0331 | 0,0276 |
| Оксид углерода(II) | 0,0354 | 0,0282 | 0,0232 | 0,0200 |
| Оксид углерода(IV) | 1,713 | 1,194 | 0,878 | 0,665 |
| Водород | 0,0215 | 0,0195 | 0,0182 | 0,0170 |
| Сероводород | 4,670 | 3,399 | 2,582 | 2,037 |
| Азот | 0,0236 | 0,0190 | 0,0160 | 0,0140 |
| Оксид азота(II) | 0,0738 | 0,0571 | 0,0471 | 0,0400 |
| Кислород | 0,0489 | 0,0380 | 0,0310 | 0,0261 |

В 1803 г. английский химик У. Генри установил, что количество газа, растворенного в определенном объеме жидкости, пропорционально давлению газа. При растворении смеси газов количество растворенного газа пропорционально его парциальному давлению. Иными словами, каждый компонент растворяется независимо от других. Перенос кислорода и углекислого газа в тканях организма подчинен закону Генри.

В математической форме закон Генри можно представить следующим образом:

$$c(\mathrm{X}) = K_{\Gamma}(\mathrm{X})p(\mathrm{X}), \tag{9.6}$$

где $K_{\Gamma}$ — коэффициент Генри, равный количеству вещества газа, растворяющегося в 1 л растворителя при парциальном давлении газа $p(\mathrm{X}) = 101$ кПа.

$\mathrm{Dim}K_{\Gamma} = \mathrm{L}^{-2}\mathrm{M}^{-1}\mathrm{T}^{-2}\mathrm{N}$, единица измерения — моль на литр-килопаскаль, моль/(л·кПа). Коэффициент Генри для данного газа связан с его коэффициентом поглощения следующим образом:

$$K_{\Gamma}(\mathrm{X}) = \frac{k_{\mathrm{V}}(\mathrm{X})}{V_{\mathrm{M}}p}, \tag{9.7}$$

где $p$ — общее давление; $V_{\mathrm{M}}$ — молярный объем газа, равный при нормальных условиях для идеального газа 22,415 л/моль.

Реальные газы имеют отличающиеся от этой величины молярные объемы, например: $V_{\mathrm{M}}(\mathrm{H_2}) = 22{,}429$ л/моль; $V_{\mathrm{M}}(\mathrm{N_2}) = 22{,}405$ л/моль; $V_{\mathrm{M}}(\mathrm{O_2}) = 22{,}429$ л/моль; $V_{\mathrm{M}}(\mathrm{NH_3}) = 22{,}077$ л/моль.

Этот закон применим только при небольших давлениях, обычно не превышающих нормальное атмосферное давление, т. е. не более 100–120 кПа и, что очень важно, только для тех газов, которые не вступают в химическое взаимодействие с водой. Отсюда следует, что закон Генри нельзя использовать для хлора, галогеноводородов, газообразных кислотных оксидов ($CO_2$, $NO_2$, $SO_2$), летучих оснований ($NH_3$, $CH_3NH_2$ и др.), так как все эти газы при растворении в воде образуют ионы.

**Пример 9.6.** Используя данные, полученные в примере 9.4, рассчитайте молярные концентрации азота и кислорода в воде при растворении сухого воздуха в воде при 30 °С.

*Решение.* Для ответа на вопрос воспользуемся законом Генри. Для этого предварительно рассчитаем коэффициенты Генри по формуле (9.7):

$$K_Г(N_2) = \frac{k_V}{V_M} = \frac{0{,}0140}{24{,}85 \text{ л/моль} \cdot 101{,}3 \text{ кПа}} = 5{,}56 \cdot 10^{-6} \text{ моль/ (л} \cdot \text{кПа)}.$$

$$K_Г(O_2) = \frac{k_V}{V_M} = \frac{0{,}0261}{24{,}85 \text{ л/моль} \cdot 101{,}3 \text{ кПа}} = 1{,}04 \cdot 10^{-5} \text{ моль/ (л} \cdot \text{кПа)}.$$

Подставим в уравнение Генри (9.6) рассчитанные значения коэффициентов и полученные в примере 9.4 значения парциальных давлений:

$$c(N_2) = K_Г(N_2)p(N_2) = 5{,}56 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(л} \cdot \text{кПа)} \cdot 76{,}9 \cdot \text{кПа} = 4{,}28 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$
$$c(O_2) = K_Г(O_2)p(O_2) = 1{,}04 \cdot 10^{-5} \text{ моль/(л} \cdot \text{кПа)} \cdot 20{,}7 \cdot \text{кПа} = 2{,}15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Анализ полученного в примере 9.6 ответа показывает, что отношение количеств веществ азота и кислорода в растворенном воздухе равно:

$$\frac{4{,}28 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}}{2{,}15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}} = 1{,}99.$$

В то же время в воздухе это соотношение равно 0,7809 : 0,2094 = = 3,73. Отсюда можно сделать вывод, что растворенный в воде воздух обогащен кислородом. Это имеет очень большое значение для организмов, живущих в воде.

Растворимость газа увеличивается как при увеличении общего давления, так и при увеличении парциального давления: это следует из закона Генри. На этом факте основано лечение гипербарической оксигенацией: больных помещают в барокамеры с повышенным давлением и повышенным содержанием кислорода. Это улучшает снабжение тканей кислородом, что необходимо при некоторых патологиях.

Изменение внешнего давления приводит к выделению из раствора растворенных в ней газов. Это явление мы наблюдаем каждый раз, когда откупориваем бутылку с газированным напитком. Углекислый газ в бутылке находится при повышенном давлении, при резком выравнивании давления происходит обильное образование пены.

Резкое изменение внешнего давления может вызвать у человека газовую эмболию — закупорку мелких сосудов пузырьками газа, в первую очередь азота, поскольку он хуже растворяется в воде. Газовая эмболия, вызванная разгерметизацией спускаемого аппарата космического корабля «Союз-11», стала причиной смерти трех космонавтов в 1971 г. Газовая эмболия может возникнуть и у водолазов при нарушении правил декомпрессии, т. е. постепенного перехода от высокого давления к нормальному (кессонная болезнь).

Присутствие в воде электролитов уменьшает растворимость газов, так как часть молекул воды оказывается прочно связанной в составе гидратных оболочек ионов. Эту закономерность впервые обнаружил русский физиолог И. М. Сеченов (1892 г.). В математической форме закономерность имеет следующий вид:

$$\ln \frac{c_0(\mathrm{X})}{c(\mathrm{X})} = Kc(\mathrm{Y}), \tag{9.8}$$

где $c_0(\mathrm{X})$ — растворимость газа в воде; $c(\mathrm{X})$ — растворимость газа в водном растворе электролита; $c(\mathrm{Y})$ — концентрация электролита; $K$ — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа, природы электролита и температуры.

Изменение концентрации электролитов в плазме, возникающее при некоторых патологиях, приводит к изменению растворимости кислорода и углекислого газа.

## 9.5. Свойства растворов слабых и сильных электролитов

### 9.5.1. Уравнение Оствальда

Как было показано ранее, слабые электролиты характеризуются степенью ионизации (2.6). Электролитическая диссоциация — обратимый процесс, который количественно можно описать с помощью константы равновесия. Рассмотрим ионизацию слабой кислоты HA в упрощенном виде, не принимая во внимание участие в этом процессе воды:

$$\mathrm{HA} \leftrightarrows \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$$

Константа равновесия этого процесса, выраженная через концентрации, имеет следующий вид:

$$K = \frac{\hat{c}(\mathrm{H^+})\hat{c}(\mathrm{A^-})}{\hat{c}(\mathrm{HA})}. \tag{9.9}$$

Предположим, что молярная концентрация кислоты, рассчитанная по формуле с использованием массы кислоты и молярной массы кислоты, равна c(HA), а степень ионизации кислоты равна α. Тогда концентрация ионизированной кислоты $c(HA)_{иониз}$ составит произведение $\alpha c$. В соответствии со стехиометрией процесса диссоциации:

$$c(HA)_{иониз} = \hat{c}(H^+) = \hat{c}(A^-) = \alpha c.$$

Равновесная концентрация кислоты представляет собой разность между аналитической концентрацией (рассчитанной по формуле) и концентрацией ионизированной кислоты:

$$\hat{c}(HA) = c(HA) - c(HA)_{иониз} = c - \alpha c = c(1 - \alpha).$$

Подставим равновесные концентрации в выражение (9.9):

$$K = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \qquad (9.10)$$

Приведенное выше выражение показывает зависимость степени ионизации электролита от его концентрации и называется уравнением Оствальда (закон разбавления Оствальда).

**Пример 9.7.** Вычислите степень ионизации аммиака в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25 °C. Константа ионизации аммиака при этой температуре равна $1{,}74 \cdot 10^{-5}$.

*Решение.* Преобразуем уравнение Оствальда (9.9) в квадратное уравнение относительно α:

$$\alpha^2 c + \alpha K - K = 0.$$

Корнями этого уравнения являются выражения:

$$\alpha_{1,2} = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 - 4Kc}}{2c}.$$

Поскольку α всегда имеет положительное значение, остается только корень

$$\alpha = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 - 4Kc}}{2c}.$$

Последовательная подстановка четырех значений концентраций, а также константы ионизации аммиака приводит к следующему результату:

$$\alpha_{0,1} = \frac{-1{,}74 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1{,}74 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 1{,}74 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1}}{2 \cdot 0{,}1} = 0{,}0131;$$

$$\alpha_{0,01} = \frac{-1{,}74 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1{,}74 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 1{,}74 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}}{2 \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = 0{,}0408;$$

$$\alpha_{0,001} = \frac{-1{,}74 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1{,}74 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 1{,}74 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}}{2 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 0{,}124;$$

$$\alpha_{0,0001} = \frac{-1{,}74 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1{,}74 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 1{,}74 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-4}}}{2 \cdot 1 \cdot 10^{-4}} = 0{,}341.$$

Анализ расчетов, полученных в примере 9.7, показывает, что степень ионизации слабого электролита при уменьшении концентрации увеличивается. Для очень слабых электролитов можно принять, что знаменатель в уравнении Оствальда 1 — $\alpha \approx 1$, тогда в упрощенном виде это уравнение выглядит так:

$$\alpha = \sqrt{K/c}. \tag{9.11}$$

При проведении расчетов степени ионизации аммиака в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л с использованием упрощенного уравнения Оствальда (9.10) получаются следующие результаты: $\alpha_{0,1} = 0{,}0132$; $\alpha_{0,01} = 0{,}0417$; $\alpha_{0,001} = 0{,}132$ и $\alpha_{0,0001} = 0{,}417$. Сравнение результатов показывает, что только при концентрациях 0,1—0,01 моль/л значения $\alpha$ почти совпадают; при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л расхождения становятся значимыми, а при еще меньшей концентрации ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) — существенными.

## 9.5.2. Принципы кондуктометрии

Поведение электролитов в растворе чаще всего изучается с помощью кондуктометрии — электрохимического метода, основанного на измерении сопротивления или электрической проводимости растворов. В растворах электролитов проводниками электричества являются ионы. Если сопротивление раствора равно $R$, то его электрическая проводимость равна $g = 1/R$. Размерность электрической проводимости $L^{-2}M^{-1}T^3I^2$, единица измерения — Сименс (Ом в минус первой степени).

Сопротивление раствора $R$, которое можно измерить с помощью кондуктометрической ячейки (рис. 9.3), прямо пропорционально расстоянию между электродами ($l$) и обратно пропорционально площади поперечного сечения столба жидкости, заключенного между электродами ($S$):

$$R = \frac{l}{\kappa S}, \tag{9.12}$$

где $\kappa$ (греч. каппа) — удельная электрическая проводимость материала проводника, dim $\kappa = L^{-3}M^{-1}T^3I^2$, единица измерения Сименс на метр, См/м.

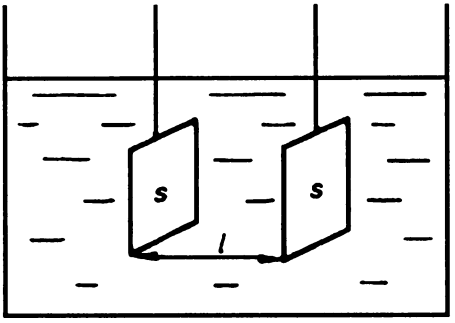



**Рис. 9.3.** Кондуктометрическая ячейка:
$S$ — площадь электрода;
$l$ — расстояние между электродами

### 9.5.3. Удельная электрическая проводимость раствора

Удельная электрическая проводимость раствора равна электрической проводимости раствора, заключенного в объеме между двумя электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м и с площадью 1 м$^2$. Способность раствора проводить электрический ток зависит от числа ионов в единице объема и их электрической подвижности. Электрическая подвижность $u$, в свою очередь, зависит от скорости движения ионов и напряженности электрического поля:

$$u = \frac{v}{E}, \tag{9.13}$$

где $v$ — скорость движения ионов; м/с; $E$ — напряженность электрического поля; В/м. Dim$u$ = $M^{-1}T^2I$, единица измерения: квадратный метр на вольт-секунду, м$^2$/(В·с).

**Пример 9.8.** Сопротивление раствора хлорида калия с удельной электрической проводимостью 1,288 См/м (с = 0,1 моль/л) при 298 K равно 32,55 Ом. Сопротивление сыворотки крови, измеренное при той же температуре в той же кондуктометрической ячейке, равно 404 Ом. Вычислите удельную электрическую проводимость сыворотки крови.

*Решение.* Раствор хлорида калия используется в качестве стандартного для определения постоянной кондуктометрической ячейки ($l/S$), поскольку платиновые электроды имеют ярко выраженный микрорельеф и их площадь не поддается точному геометрическому определению. Преобразуем выражение (9.12) относительно величины $l/S$:

$$l/S = R(\mathrm{KCl})\kappa(\mathrm{KCl}).$$

После подстановки и расчета получаем:

$$l/S = R(\text{KCl})\kappa(\text{KCl}) = 32{,}55\ \text{Ом} \cdot 1{,}288\ \text{См/м} = 41{,}924\ \text{м}^{-1}.$$

Для расчета удельной электрической проводимости сыворотки крови воспользуемся выражением (9.12), преобразованным относительно к:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{404\ \text{Ом}} \cdot 41{,}924\ \text{м}^{-1} = 0{,}104\ \text{См/м}.$$

Удельная электрическая проводимость связана с электрической подвижностью ионов следующим соотношением:

$$\kappa = 1000\alpha c F(u_+ + u_-), \qquad (9.14)$$

где $\alpha$ — степень ионизации электролита; $c$ — молярная концентрация эквивалента вещества; моль/л; $F$ — постоянная Фарадея; 96500 Кл/моль, $u_+$ и $u_-$ — электрическая подвижность катиона и аниона соответственно.

При изучении электрической проводимости ионных проводников под эквивалентом вещества понимают его формульную единицу или ее часть, меньшую его формульной единицы в $z$ раз, где $z$ — произведение заряда катиона в относительных единицах и числа катионов в формульной единице, например для NaCl $z = 1$; для $Na_2SO_4$, $MgSO_4$ и $CaCl_2$ $z = 2$; для $Al_2(SO_4)_3$ $z = 6$. Молярная концентрация эквивалента вещества больше молярной концентрации в $z$ раз.

Графики зависимости удельной электрической проводимости растворов сильных и слабых электролитов от разбавления представлены на рис. 9.4.

На основе анализа приведенных графиков можно сделать вывод, что как у сильных (кривая 2), так и у слабых (кривая 1) электролитов с ростом разбавления удельная электрическая проводимость проходит через максимум. Для растворов слабых электролитов наблюдаемый характер концентрационной зависимости электрической проводимости объясняется на основе уравнений (9.9) и (9.13): рост разбавления ведет, с одной стороны, к уменьшению концентрации молекул электролита, а с другой стороны, возрастанию числа ионов за счет роста степени ионизации. До определенного значения разбавления превалирующим является второй фактор

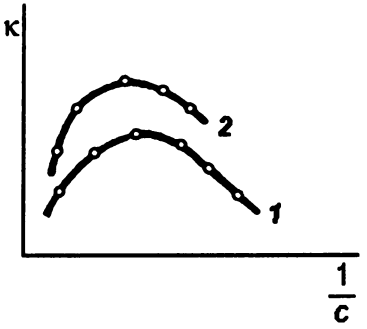



**Рис. 9.4.** Зависимость удельной электрической проводимости от разбавления: 1 — слабый электролит; 2 — сильный электролит

(рост α), после этого значения влияние оказывает преимущественно первый фактор (уменьшение концентрации).

В растворах сильных электролитов даже при концентрациях 0,1—0,01 моль/л существует сильное взаимодействие между ионами. За счет столкновений гидратированные ионы образуют короткоживущие ионные пары, которые могут иметь или положительный заряд, например, в растворе хлорида магния $[Mg(H_2O)_m + Cl(H_2O)_n]^+$, или отрицательный заряд, как в растворе сульфата натрия $[Na(H_2O)_m + SO_4(H_2O)_n]^-$, или быть электронейтральными, как в растворе хлорида натрия $[Na(H_2O)_m + Cl(H_2O)_n]$ или сульфата магния $[Mg(H_2O)_m + SO_4(H_2O)_n]$. Эти пары постоянно образуются и распадаются, но какое-то их число постоянно существует в растворе, за счет чего возникает эффект снижения концентрации ионов. Например, в растворе хлорида натрия с концентрацией 1 моль/л только 75 % ионов принимает участие в переносе электричества. Электронейтральные ионные пары ни в коем случае нельзя отождествлять с молекулами, поскольку контакт ионов в момент столкновения осуществляется через гидратные оболочки. При уменьшении концентрации раствора сильного электролита число столкновений ионов уменьшается, вследствие чего, несмотря на общее уменьшение концентрации, увеличивается эффективная концентрация ионов и возрастает удельная электрическая проводимость раствора сильного электролита. Это внутренняя причина, обусловленная имманентными свойствами системы, однако существует и внешняя причина, связанная с использованием конкретного инструментального метода.

При направленном движении ионов во внешнем электрическом поле (катионов — к катоду, анионов — к аноду) они испытывают электрофоретическое и релаксационное торможения, теорию которых разработал Л. Онсагер (1927 г.). Электрофоретическое торможение возникает вследствие того, что ион тормозится встречным потоком воды, входящей в состав гидратных оболочек противоположно заряженных ионов и перемещающихся, естественно, в направлении, противоположном движению данного иона. Таким образом, катионы тормозятся гидратными оболочками анионов, а анионы — гидратными оболочками катионов. По расчетам Онсагера, в умеренно разбавленных растворах электролитов типа $A^+B^-$ доля электрофоретического торможения составляет примерно $^2/_3$ от общего эффекта торможения ионов. Релаксационное торможение возникает за счет асимметрии ионной атмосферы. При отсутствии внешнего электрического поля ионная атмосфера данного иона, окруженного ионами противоположного знака, в целом симметрична. При движении катиона его ионная атмосфера деформируется таким образом, что число анио-

нов позади катиона становится больше анионов спереди. Аналогично в ионной атмосфере аниона число катионов будет больше за анионом, чем перед ним. Накопление зарядов противоположного знака в пространстве за ионом приводит к торможению его движения. Уменьшение концентрации вызывает снижение и электрофоретического, и релаксационного торможения.

Как и в случае слабых электролитов, удельная электрическая проводимость растворов сильных электролитов после достижении максимума начинает убывать: сказывается уменьшение числа носителей электричества в объеме раствора.

## 9.5.4. Молярная электрическая проводимость

Электрическая проводимость раствора одного и того же вещества зависит от его концентрации, поэтому для сравнения способности различных электролитов проводить электрический ток вместо удельной электрической проводимости применяют молярную электрическую проводимость. Молярная электрическая проводимость численно равна электрической проводимости объема раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и заключенного между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м. Молярная электрическая проводимость связана с удельной электрической проводимостью (к) следующим соотношением:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{1000c}, \qquad (9.15)$$

где $\Lambda$ — молярная электрическая проводимость вещества; $\dim\Lambda = M^{-1}T^3I^2N^{-1}$, единица измерения — $м^2/(Ом \cdot моль)$; $c$ — молярная концентрация эквивалента вещества, моль/л.

Для выяснения взаимосвязи молярной и удельной электрической проводимости можно представить себе сосуд (рис. 9.5) с квадратным основанием площадью 1 $м^2$. Две противоположные стенки, служащие электродами, изготовлены из платины, а две другие — из стекла. Если налить в сосуд 1 $м^3$ раствора электролита, то электрическая проводимость такого объема рас-

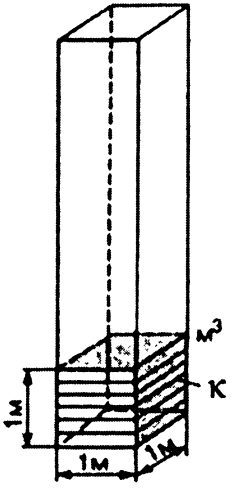



**Рис. 9.5.** Схема, объясняющая связь между удельной и молярной электрическими проводимостями

твора будет равна к. При добавлении в сосуд новых порций того же раствора общая электрическая проводимость возрастает пропорционально высоте уровня жидкости и становится равной Λ, когда между электродами окажется раствор, содержащий 1 моль эквивалента электролита.

**Пример 9.9.** Рассчитайте молярную электрическую проводимость бромата калия, если сопротивление раствора объемом 600 мл, содержащего 9,018 г этой соли, определенное в кондуктометрической ячейке с постоянной $l/S = 35\ м^{-1}$, равно 35,9 Ом.

*Решение.* Расчет удельной электрической проводимости раствора бромата калия проведем по формуле (9.12), преобразованной относительно к:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{35{,}9\ \text{Ом}} \cdot 35\ м^{-1} = 0{,}975\ \text{См/м}.$$

Для того чтобы рассчитать молярную электрическую проводимость бромата калия, необходимо предварительно найти его молярную концентрацию, которая численно совпадает с молярной концентрацией эквивалента:

$$c(KBrO_3) = \frac{m(KBrO_3)}{M(KBrO_3)V_{\text{раствора}}} = \frac{9{,}018\ \text{г}}{167\ \text{г/моль} \cdot 0{,}600\ \text{л}} = 0{,}09\ \text{моль/л}.$$

Молярную электрическую проводимость бромата калия при данной концентрации рассчитаем по формуле (9.15):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{1000c} = \frac{0{,}975\ \text{См/м}}{1000 \cdot 0{,}09\ \text{моль/л}} = 1{,}08 \cdot 10^{-2}\ м^2 / (\text{Ом} \cdot \text{моль}).$$

Зависимость молярной электрической проводимости Λ растворов электролитов от разбавления представлена на рисунке 9.6.

Представленные графики показывают, что как у сильных (кривая 2), так и у слабых (кривая 1) электролитов с ростом разбавления молярная электрическая проводимость стремится к максимальному значению, называемому *предельной электрической проводимостью* $\Lambda_{max}$.

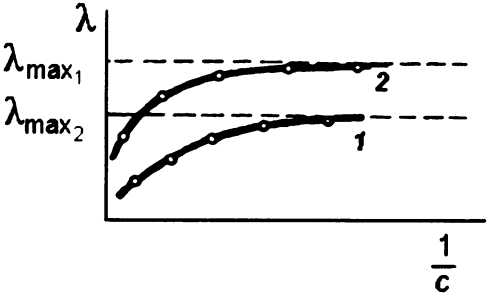



**Рис. 9.6.** Зависимость молярной электрической проводимости от разбавления: 1 — слабый электролит; 2 — сильный электролит

Раствор, для которого $\Lambda = \Lambda_{max}$, называется *предельно разбавленным*. В таком растворе слабый электролит ионизирован на 100 % ($\alpha = 1$), а в растворе сильного электролита отсутствуют все виды межионного взаимодействия.

Это подтверждается установленным немецким физиком Ф. Кольраушем (1879 г.) законом, в соответствии с которым в предельно разбавленных растворах электролитов ионы проводят электрический ток независимо друг от друга. Математически закон Кольрауша описывается следующим образом:

$$\Lambda_{max} = \lambda_+ + \lambda_-, \tag{9.16}$$

где $\lambda_+$ и $\lambda_-$ — предельные молярные электрические проводимости катиона и аниона соответственно.

Предельная молярная электрическая проводимость иона прямо пропорциональна его электрической подвижности ($u$):

$$\lambda = Fu, \tag{9.17}$$

где $F$ — постоянная Фарадея.

Предельные молярные электрические проводимости вычислены практически для всех ионов; в табл. 9.7 приведены значения этих величин для наиболее часто встречающихся ионов.

**Таблица 9.7.** Предельные молярные электрические проводимости некоторых ионов в водных растворах при 25 °С

| Катион | $\lambda_+ \cdot 10^4$ м²/(Ом·моль) | Анион | $\lambda_- \cdot 10^4$ м²/(Ом·моль) |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | 349,8 | $OH^-$ | 198,3 |
| $Li^+$ | 36,6 | $F^-$ | 55,4 |
| $Na^+$ | 50,1 | $Cl^-$ | 76,3 |
| $K^+$ | 73,5 | $Br^-$ | 78,1 |
| $Ag^+$ | 61,9 | $I^-$ | 78,8 |
| $NH_4^+$ | 73,5 | $CN^-$ | 78,0 |
| $\frac{1}{2}Mg^{2+}$ | 53,0 | $NO_3^-$ | 71,4 |
| $\frac{1}{2}Ca^{2+}$ | 59,5 | $CH_3COO^-$ | 40,9 |
| $\frac{1}{2}Ba^{2+}$ | 63,6 | $C_2H_5COO^-$ | 35,8 |
| $\frac{1}{2}Fe^{2+}$ | 53,5 | $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$ | 80,0 |
| $\frac{1}{3}Fe^{3+}$ | 68,0 | $H_2PO_4^-$ | 36,0 |
| $\frac{1}{2}Cu^{2+}$ | 53,6 | $\frac{1}{2}HPO_4^{2-}$ | 57,0 |
| $\frac{1}{3}Al^{3+}$ | 63,0 | $\frac{1}{2}CO_3^{2-}$ | 72,0 |
| $\frac{1}{2}Mn^{2+}$ | 53,5 | $HCO_3^-$ | 44,5 |

Степень ионизации слабого электролита можно рассчитать, исходя из молярной электрической проводимости, которая рассчитывается по результатам кондуктометрических измерений, и предельной молярной электрической проводимости, которая рассчитывается по закону Кольрауша:

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_{max}. \qquad (9.18)$$

**Пример 9.10.** Удельная электрическая проводимость раствора пропионовой кислоты с концентрацией $7{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль/л равна $1{,}21 \cdot 10^{-2}$ См/м. Вычислите степень и константу ионизации пропионовой кислоты (T = 298 K).

*Решение.* Молярную электрическую проводимость пропионовой кислоты при данной концентрации рассчитаем по формуле (9.15):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{1000c} = \frac{1{,}21 \cdot 10^{-2}\ \text{См/м}}{1000 \cdot 7{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{моль/л}} = 1{,}55 \cdot 10^{-3}\ \text{м}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль}).$$

По Закону Кольрауша (9.16) рассчитаем предельную молярную электрическую проводимость пропионовой кислоты, используя справочные данные табл. 9.7:

$$\Lambda_{max}(C_2H_5COOH) = \lambda(H^+) + \lambda(C_2H_5COO^-) =$$
$$= 3{,}498 \cdot 10^{-2} + 0{,}358 \cdot 10^{-2} = 3{,}856\ 10^{-2}\ \text{м}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль}).$$

Степень ионизации пропионовой кислоты вычислим по формуле (9.18):

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{max}} = \frac{1{,}55 \cdot 10^{-3}\ \text{м}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль})}{3{,}856 \cdot 10^{-2}\ \text{м}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль})} = 0{,}0402.$$

Расчет константы ионизации пропионовой кислоты произведем по уравнению Оствальда (9.10):

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{(0{,}0402)^2 \cdot 7{,}8 \cdot 10^{-3}}{1 - 0{,}0402} = 1{,}31 \cdot 10^{-5}.$$

В растворах сильных электролитов соблюдается условие $\Lambda < \Lambda_{max}$, т.е. формально для сильных электролитов можно вычислить степень ионизации. Однако следует иметь в виду, что никаких неионизированных молекул сильного электролита в растворе не существует, поэтому степень ионизации сильного электролита называется кажущейся. Кажущаяся степень ионизации увеличивается с уменьшением концентрации. На примере водных растворов хлороводорода: при концентрации 1 моль/л $\alpha_1$ = 79 %; при $c$ = 0,1 моль/л $\alpha_{0.1}$ = 92 %; при $c$ = 0,01 моль/л $\alpha_{0.01}$ = 97 % и при $c$ = 0,001 моль/л $\alpha_{0.001}$ = 99 %.

### 9.5.5. Ионная сила. Коэффициент активности

Как было показано в главе 7, в выражение константы равновесия входят не концентрации, а активности. Активность иона, т. е. его эффективная концентрация, в соответствии с которой он ведет себя в химических и физико-химических процессах, рассчитывается по формуле (7.37), включающей коэффициент активности. Коэффициент активности зависит от параметров ионной атмосферы, т. е. межионных электростатических взаимодействий. Для их учета используют концепцию ионной силы раствора (Г. Льюис), основные идеи которой заключаются в следующем: на коэффициент активности существенное влияние оказывают концентрация ионов и их заряд, влияние природы ионов незначительно. Математическое оформление этой концепции чрезвычайно просто. Принимается, что ионная сила электролита типа $M^+A^-$ (NaCl, $LiNO_3$, KCN) равна его молярной концентрации, т.е. $I = c$. Многозарядные ионы оказывают большее влияние на активность иона, чем однозарядные. Так, для электролитов типа $MA_2$ ($Ca(NO_3)_2$ $BaCl_2$) и $M_2A$ ($Na_2SO_4$) ионная сила в 3 раза превышает концентрацию, $I = 3c$, а для электролитов типа $M^{2+}A^{2-}$ ($MgSO_4$) — в 4 раза, $I = 4c$ и т. д.

Расчет ионной силы проводится по следующей формуле:

$$I = 0{,}5\Sigma c_i z_i^2, \qquad (9.19)$$

где $c_i$ — молярная концентрация иона в растворе, моль/л; $z$ — заряд иона. Размерность ионной силы совпадает с размерностью концентрации.

Ионная сила раствора является аддитивной величиной: каждый электролит вносит свой вклад в величину $I$ независимо от других.

**Пример 9.11.** Вычислите ионную силу раствора, в котором молярная концентрация хлорида калия равна 0,05 моль/л, а сульфата калия — 0,005 моль/л.

*Решение.* В результате электролитической диссоциации из одной формульной единицы KCl образуется по одному иону $K^+$ и $Cl^-$, таким образом:

$$c_1(K^+) = c(Cl^-) = c(KCl) = 0{,}05 \text{ моль/л}.$$

В результате электролитической диссоциации из одной формульной единицы $K_2SO_4$ образуются по два иона $K^+$ и один ион $SO_4^{2-}$, таким образом:

$$c_2(K^+) = 2c(K_2SO_4) = 2 \cdot 0{,}005 = 0{,}01 \text{ моль/л};$$
$$c(SO_4^{2-}) = c(K_2SO_4) = 0{,}005 \text{ моль/л}.$$

Суммарная концентрация ионов калия равна сумме концентраций:

$$c_1(K^+) + c_2(K^+) = 0{,}05 + 0{,}01 = 0{,}06 \text{ моль/л}.$$

Запишем формулу (9.19) применительно к данной задаче:

$$I = 0{,}5[c(K^+)z^2(K^+) + c(Cl^-)z^2(Cl^-) + c(SO_4^{2-})z^2(SO_4^{2-})].$$

После подстановки (квадраты единичных зарядов опущены) и расчетов получаем:

$$I = 0{,}5(0{,}06 + 0{,}05 + 0{,}005 \cdot 2^2) = 0{,}065 \text{ моль/л}.$$

Такой же результат получим, если воспользуемся следующими соотношениями:

$$I(KCl) = c;\ I(K_2SO_4) = 3c,$$

тогда:

$$I = c(KCl) + 3c(K_2SO_4) = 0{,}05 + 3 \cdot 0{,}005 = 0{,}065 \text{ моль/л}.$$

Строго говоря, ионная сила раствора по Льюису рассчитывается с использованием моляльных концентраций ионов $c_m$:

$$c_m(X) = \frac{n(X)}{m(S)}, \tag{9.20}$$

где $n(X)$ — количество растворенного вещества в растворе; $m(S)$ — масса растворителя, $\dim c_m = M^{-1}N$; единица измерения — моль на килограмм.

Моляльную концентрацию используют для количественной характеристики растворов любых веществ. При приготовлении очень разбавленных растворов можно пренебречь изменением объема раствора, т. е. считать, что объем растворителя и раствора одинаков, и изменением плотности. Очевидно, что в этом случае молярная концентрация и моляльная концентрации примерно равны, однако при увеличении концентрации растворенного вещества расхождения в численных значениях двух способов выражения концентрации возрастают. Для пересчета пользуются следующими формулами:

$$c_m = \frac{1000c(X)}{1000\rho - c(X)M(X)} \tag{9.21}$$

и

$$c(X) = \frac{1000c_m(X)\rho}{1000 + c_m(X)M(X)}, \tag{9.22}$$

где $c(X)$ — молярная концентрация; $M(X)$ — молярная масса вещества; $\rho$ — плотность раствора (г/мл или кг/л).

Известно, что объем при изменении температуры изменяется, а масса — нет, поэтому значение молярной концентрации несколько изменяется при изменении температуры, а моляльная концентрация от

температуры не зависит. При небольших концентрациях плотность раствора отличается от плотности воды незначительно, поэтому в данном случае можно считать, что $c(X) \approx c_m(X)$.

Ионная сила плазмы равна 0,167; эта величина поддерживается постоянной, поэтому практически все кровезаменители готовят таким образом, чтобы их ионная сила была примерно равна ионной силе плазмы.

Установление строгой зависимости между коэффициентом активности и ионной силой оказалось очень сложной задачей. П. Дебай и Э. Хюккель (1923 г.) вывели для этой зависимости следующее уравнение:

$$\lg f = -Az^2\sqrt{I}, \qquad (9.23)$$

где $f$ — коэффициент активности иона; $z$ — его заряд; $A$ — коэффициент, зависящий от температуры, диэлектрической проницаемости растворителя и некоторых других свойств. Для водных растворов при 25 °С $A$ = 0,509.

Уравнение Дебая–Хюккеля (9.23), которое иногда называют предельным законом Дебая, применимо только для растворов с ионной силой, не превышающей 0,02 моль/кг. Для растворов с большей ионной силой применяют более сложные уравнения. Для нахождения коэффициентов активности при разных значениях ионной силы чаще всего пользуются справочными таблицами (табл. 9.8).

Данные, приведенные в табл. 9.8, отражают теорию Льюиса–Ренделла, в соответствии с которой коэффициенты активности любых ионов одного заряда имеют одно и то же значение во всех растворах с одинаковой ионной силой, однако это не совсем так. Например, при ионной силе раствора $I$ = 0,1 моль/кг коэффициенты активности однозарядных ионов различаются: $f(H^+)$ = 0,83; $f(Na^+)$ = 0,775; $f(OH^-)$ = 0,76; $f(K^+)$ = 0,755.

**Таблица 9.8.** Коэффициенты активности ионов при различных значениях ионной силы

| Заряд иона | Ионная сила, моль/кг | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,001 | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,16 | 0,20 |
| 1 | 0,97 | 0,93 | 0,90 | 0,81 | 0,76 | 0,72 | 0,70 |
| +1($H^+$) | 0,97 | 0,93 | 0,91 | 0,86 | 0,83 | 0,82 | 0,81 |
| 2 | 0,87 | 0,74 | 0,66 | 0,44 | 0,33 | 0,28 | 0,24 |
| 3 | 0,73 | 0,51 | 0,39 | 0,15 | 0,08 | 0,06 | 0,04 |

Как следует из уравнения Дебая–Хюккеля и данных, приведенных в табл. 9.8, с уменьшением ионной силы коэффициенты активности увеличиваются, следовательно, расхождения между аналитической концентрацией (рассчитанной по формуле) и активностью, т. е. эффективной концентрацией, уменьшаются. При предельном разбавлении значение коэффициента активности стремится к единице.

**Пример 9.12.** В качестве плазмозамещающего раствора применяется раствор Рингера–Локка, имеющий пропись:

Натрия хлорид 0,9 г
Калия хлорид 0,02 г
Кальция хлорид 0,02 г
Натрия гидрокарбонат 0,02 г
Глюкоза 0,1 г
Вода для инъекций до 100 мл

Вычислите ионную силу этого раствора и активность иона натрия.

*Решение.* Рассчитаем молярные концентрации электролитов по формуле:

$$c(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X})}{M(\mathrm{X})V_{\text{раствора}}}.$$

$$c(\mathrm{NaCl}) = 0{,}9\text{г}/(58{,}5\ \text{г/моль}\cdot 0{,}1\ \text{л}) = 0{,}154\ \text{моль/л};$$
$$c(\mathrm{KCl}) = 0{,}02\text{г}/(74{,}5\ \text{г/моль}\cdot 0{,}1\ \text{л}) = 0{,}00268\ \text{моль/л};$$
$$c(\mathrm{CaCl_2}) = 0{,}02\text{г}/(111\ \text{г/моль}\cdot 0{,}1\ \text{л}) = 0{,}00180\ \text{моль/л};$$
$$c(\mathrm{NaHCO_3}) = 0{,}02\text{г}/(84\text{г/моль}\cdot 0{,}1\ \text{л}) = 0{,}00238\ \text{моль/л}.$$

Глюкоза не является электролитом, поэтому не оказывает влияния на ионную силу раствора. Концентрации $K^+$, $Ca^{2+}$ и $HCO_3^-$ численно совпадают с концентрациями электролитов, в состав которых они входят. Суммарную молярную концентрацию $Cl^-$ найдем по выражению:

$$c_{\text{сумм}}(\mathrm{Cl^-}) = c(\mathrm{NaCl}) + c(\mathrm{KCl}) + 2c(\mathrm{CaCl_2}) =$$
$$= 0{,}154 + 0{,}00268 + 2\ 0{,}00180 = 0{,}160\ \text{моль/л}.$$

Для суммарной концентрации $Na^+$:

$$c_{\text{сумм}}(\mathrm{Na^+}) = c(\mathrm{NaCl}) + c(\mathrm{NaHCO_3}) = 0{,}154 + 0{,}00238 = 0{,}157\ \text{моль/л}.$$

Ионную силу раствора рассчитаем по формуле (9.19) применительно к данной задаче:

$$I = 0{,}5\ [c(\mathrm{Na^+}) + c(\mathrm{K^+}) + c(\mathrm{Ca^{2+}})\ 2^2 + c(\mathrm{HCO_3^-}) + c(\mathrm{Cl^-})];$$
$$I = 0{,}5\ (0{,}157 + 0{,}00268 + 0{,}00180\cdot 4 + 0{,}160 + 0{,}00238) = 0{,}165\ \text{моль/л}.$$

Коэффициент активности однозарядного иона при ионной силе 0,16 равен 0,72 (см. табл. 9.8).

Активность иона натрия вычислим по формуле (7.37):

$$a(\mathrm{Na^+}) = f(\mathrm{Na^+})c(\mathrm{Na^+}) = 0{,}72\cdot 0{,}157 = 0{,}113.$$

В очень концентрированных растворах коэффициенты активности ионов могут принимать значения больше 1. Это объясняется тем, что молекул растворителя для сольватации всех ионов не хватает, а лишенные сольватных оболочек ионы имеют большую подвижность, чем сольватированные.

## 9.6. Коллигативные свойства растворов

Под коллигативными свойствами понимают такие свойства растворов, которые зависят в основном от концентрации растворенных частиц и в значительно меньшей степени от их размера, молярной массы и других свойств. Проникновение воды через животную мембрану из концентрированного раствора, т. е. то, что мы называем осмосом, впервые было описано в 1748 г. аббатом Ноле. В 1788 г. Ч. Блегден установил, что понижение температуры замерзания растворителя зависит от массы растворенного вещества. Оба явления — понижение температуры замерзания растворителя и осмос — это следствие проявления общего закона, в соответствии с которым давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем при той же температуре. Несмотря на то что постановкой эксперимента и обобщением полученных данных в этой области химии занимались многие ученые (С. Депрэ, П. Пфейфер и др.), основная заслуга в создании теории коллигативных свойств (1882–1886 гг.) принадлежит французскому химику Ф. Раулю, который обобщил свои основные работы в двух книгах: «Криоскопия» и «Тонометрия».

Итак, отправным пунктом в теории коллигативных свойств является понижение давления насыщенного пара растворителя в присутствии нелетучего растворенного вещества. Это явление можно объяснить как с термодинамических, так и с кинетических позиций.

### 9.6.1. Закон Рауля

Из термодинамики известно, что движущей силой процесса является градиент химических потенциалов ($\Delta\mu$): чем больше градиент, тем интенсивнее протекает процесс. Химический потенциал растворителя в чистом растворителе всегда выше, чем в растворе, содержащем кроме растворителя одно или несколько растворенных веществ. Допустим, что растворитель или раствор находятся в изолированной системе, объем которой больше объема, занимаемого жидкостью. В нулевой

момент времени химический потенциал растворителя в пространстве над жидкостью равен нулю. По мере того как молекулы растворителя, имеющие больший запас кинетической энергии по сравнению с другими, начинают переходить в пространство над жидкостью, химический потенциал растворителя в газообразной фазе начинает увеличиваться. Равновесие между жидкой и газообразными фазами устанавливается после выравнивания химических потенциалов. Поскольку химический потенциал растворителя в растворе меньше, то он должен быть меньше и в газообразной фазе в момент установления равновесия, а это и означает меньшее давление насыщенного пара.

Из кинетики известно, что равновесие устанавливается в тот момент, когда скорость прямого процесса (в рассматриваемом случае — испарения) становится равной скорости обратного процесса (в рассматриваемом случае — конденсации). Процесс испарения растворителя из раствора протекает медленнее, чем из индивидуальной жидкости. Это обусловлено меньшей площадью испарения, так как часть поверхности, разграничивающей две фазы, занята частицами растворенного вещества. Таким образом, равновесие $v_{исп} = v_{конд}$ устанавливается в случае раствора при меньшем значении скорости испарения, что также означает понижение давления пара растворителя над раствором.

Закон Рауля можно вывести, основываясь как на законах термодинамики, так и на законах кинетики. Рассмотрим кинетический вывод закона. Положим, что раствор состоит только из двух компонентов — растворителя S и растворенного вещества X, и его свойства отвечают идеальному раствору. Кроме того, давление пара растворенного вещества пренебрежимо мало. Выразим состав раствора в молярных долях:

$$x(\mathrm{X}) = \frac{n(\mathrm{X})}{n_{сумм}}, \qquad (9.24)$$

где $x(\mathrm{X})$ — молярная доля растворенного вещества; $n(\mathrm{X})$ — количество вещества X; $n_{сумм}$ — сумма количеств веществ растворителя и растворенного вещества (для многокомпонентных растворов — всех компонентов). Очевидно, что выражение для молярной доли по форме совпадает с выражениями для объемной и массовой доли; молярная доля — величина безразмерная.

Скорость испарения с поверхности раствора лимитируется площадью, доступной для испарения, которая, в свою очередь, равна произведению всей площади ($S$) на молярную долю растворителя $x(\mathrm{S})$:

$$v_{исп} = k_{исп} S x(\mathrm{S}),$$

где $k_{исп}$ — константа скорости испарения растворителя.

Скорость конденсации лимитируется давлением насыщенного пара растворителя в газовой фазе, конденсация может происходить по всей площади раствора, включая и ту ее часть, которая занята молекулами растворенного вещества:

$$v_{конд} = k_{конд} Sp,$$

где $k_{конд}$ — константа скорости конденсации растворителя, $p$ — давление насыщенного пара растворителя над раствором.

Условием равновесия является равенство $v_{исп} = v_{конд}$, т. е.

$$k_{исп} Sx(S) = k_{конд} Sp,$$

откуда

$$p = \frac{k_{исп}}{k_{конд}} x(S). \qquad (9.25)$$

Отношение двух констант $k_{исп}/k_{конд}$ является для данной системы при данной температуре постоянной величиной. Ее физико-химический смысл можно определить следующим образом. Если $x(S) = 1$, то отношение $k_{исп}/k_{конд} = p°$, т. е. давлению насыщенного пара над чистым растворителем. Таким образом, выражение (9.25) можно привести к следующему виду:

$$p = p°x(S). \qquad (9.26)$$

Иными словами, давление насыщенного пара растворителя над раствором прямо пропорционально его молярной доле в растворе. Для двухкомпонентного раствора справедливо:

$$x(S) = 1 - x(X).$$

Подстановка в выражение (9.26) молярной доли растворителя дает следующее выражение:

$$p = p°[1 - x(X)]$$

или, после раскрытия скобок,

$$p = p° - p°x(X). \qquad (9.27)$$

Обозначим понижение давления насыщенного пара $p° - p = \Delta p$. Отношение этой величины к давлению насыщенного пара над чистым растворителем $\Delta p/p°$ называют *относительным понижением давления насыщенного пара над раствором*. После введения новых обозначений выражение (9.27) приобретает очень простой вид:

$$\Delta p/p° = x(X). \qquad (9.28)$$

Закон Рауля устанавливает таким образом, что относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества. Это может быть продемонстрировано следующим примером. Раствор нафталина ($M$ = 128 г/моль) в бензоле ($M$ = 78 г/моль) и раствор глюкозы ($M$ = 180 г/моль) в воде ($M$ = 18 г/моль) с одинаковыми молярными долями растворенных веществ (нафталина и глюкозы) имеют при одинаковой температуре разные значения $p°$, но одинаковое значение $\Delta p/p°$.

Закон Рауля строго соблюдается только для идеальных растворов. Для водных растворов всегда наблюдаются отклонения от этого закона, однако в разбавленных растворах неэлектролитов они настолько незначительны, что ими можно пренебречь. Чем концентрированнее раствор, тем больше будут отклонения.

Рассмотрим следствия из закона Рауля на примере водных растворов и вернемся к фазовой диаграмме воды (см. рис. 9.2). На рис. 9.7. сопоставлены фазовые диаграммы воды и водного раствора.

Отметим следующие особенности. Кривая сублимации AO не меняет своего положения, поскольку добавляемое вещество не может находиться в газообразной фазе и не может образовать гомогенную систему с твердой фазой. Добавление твердого вещества не меняет положения равновесия лед–пар. Ординаты кривой кипения раствора O'C'

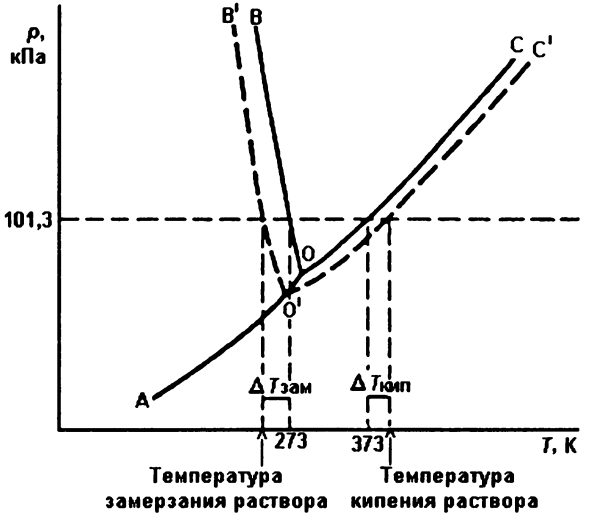



**Рис. 9.7.** Сопоставление фазовых диаграмм воды и водного раствора

будут меньше ординат кривой кипения воды OC при всех значениях температуры, что следует из закона Рауля: давление насыщенного пара над раствором должно быть меньше, чем над растворителем. Кривая OC на рисунке сравнения фазовых диаграмм проходит правее кривой O'C', следовательно, пересекает кривую сублимации ниже и левее. Это пересечение становится тройной точкой фазовой диаграммы раствора. Таким образом, тройная точка раствора смещена по сравнению с тройной точкой воды по кривой сублимации в область более низких температур и давлений. Как следствие, кривая плавления раствора O'B' должна пройти левее аналогичной кривой OB воды.

Изобара, соответствующая внешнему давлению, например атмосферному, пересекает кривую плавления B'O' (раствор) левее кривой BO (вода), а кривую кипения O'C' (раствор) правее кривой OC (вода). Таким образом, растворение нелетучего вещества в воде приводит к расширению температурного диапазона существования жидкой фазы: водный раствор замерзает при более низкой температуре, а кипит при более высокой температуре по сравнению с водой.

Рассмотренные закономерности относятся и к другим растворителям. Внесение нелетучего растворимого вещества в растворитель, находящийся в равновесии со своим паром при температуре кипения, вызовет, по закону Рауля, снижение давления пара, т. е. выведет ее из состояния равновесия. Процесс испарения — эндотермический, поэтому для восстановления равновесия необходимо увеличить температуру, что следует из уравнения изобары реакции (см. 7.47). Следовательно, раствор должен кипеть при более высокой температуре, чем чистый растворитель.

При добавлении растворимого вещества к системе, содержащей в равновесии при температуре замерзания твердую и жидкую фазы, молярная доля растворителя в жидкой фазе уменьшится, и система выйдет из состояния равновесия. Если температура системы поддерживается постоянной, то в соответствии с уравнением изотермы Вант-Гоффа (7.38) равновесие должно сместиться в сторону образования жидкой фазы, т. е. твердая фаза начнет плавиться (жители городов могут наблюдать лужи зимой при температурах –15 °C–20 °C после посыпания льда солью). Переход жидкой фазы в твердую — процесс экзотермический. Как следует из уравнения изобары (см. 7.47) для восстановления равновесия без образования дополнительного количества вещества твердой фазы температуру системы нужно понизить. Таким образом, равновесие:

$$A(ж) + B(р{-}р) \leftrightarrows A\ (т)$$

возможно только при более низкой температуре, чем равновесие

$$A(ж) \leftrightarrows A(т)$$

Это и означает, что раствор замерзает при более низкой температуре, чем растворитель.

Смещение кривой плавления для раствора вправо, а кривой кипения — влево по сравнению с аналогичными кривыми для растворителя зависит от величины относительного понижения давления насыщенного пара $\Delta p/p°$. В соответствии с уравнением (9.28) величина $\Delta p/p°$ возрастает с увеличением молярной доли растворенного вещества в растворе.

Для расчета изменения температуры замерзания и кипения раствора используют моляльную концентрацию (см. 9.19). На рисунке 9.8 показан фрагмент фазовых диаграмм воды и двух растворов, отличающихся моляльной концентрацией растворенного вещества.

Понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{зам}$, образованного любым растворителем, пропорционально его моляльной концентрации:

$$\Delta T_{зам} = K(A)c_m(B), \qquad (9.29)$$

где $c_m(B)$ — моляльная концентрация растворенного вещества в растворе; $K(A)$ — криоскопический коэффициент растворителя, $\dim K = M\Theta N^{-1}$.

Анализ уравнения (9.29) показывает, что растворы разных нелетучих неэлектролитов в одном и том же растворителе с одинаковой моляльной концентрацией замерзают при одинаковой температуре; понижение температуры замерзания растворов с одинаковой моляльной концентрацией одного и того же нелетучего неэлектролита в разных растворителях зависит только от химической природы этого растворителя.

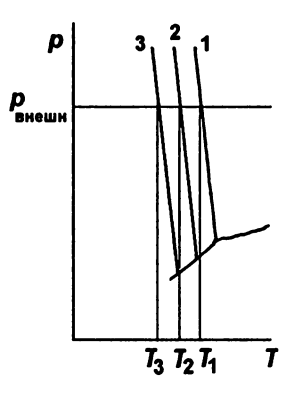



**Рис. 9.8.** Зависимость изменения температуры замерзания раствора от моляльной концентрации растворенного вещества (фрагмент фазовой диаграммы): 1 — кривая плавления для чистой воды; 2 и 3 — кривые плавления для растворов, $c_m(3) > c_m(2)$ $\Delta T_{пл}$(раствора 2) = $T_2 - T_1$; $\Delta T_{пл}$(раствора 3) = $T_2 - T_1$.

Повышение температуры кипения раствора $\Delta T_{кип}$, образованного любым растворителем, пропорционально его моляльной концентрации:

$$\Delta T_{кип} = Э(A)c_m(B), \qquad (9.30)$$

где $Э$(A) — эбулиоскопический коэффициент растворителя; $\dim Э = \dim K = M\Theta N^{-1}$.

Криоскопические и эбулиоскопические коэффициенты растворителей — справочные величины (табл. 9.9).

**Пример 9.13.** Вычислите температуру замерзания водного раствора рибозы с массовой долей 2 %.

*Решение.* Рибоза $C_5H_{10}O_5$ — неэлектролит и концентрация кинетически самостоятельных единиц в ее растворе определяется моляльной концентрацией. Пусть $m$(раствора) = $m$ (кг); тогда $m(C_5H_{10}O_5) = 0{,}02m$ (кг). Для того чтобы выразить через $m$ количество вещества рибозы, переведем ее массу в граммы: $m(C_5H_{10}O_5) = 20m$ (г), тогда $n(C_5H_{10}O_5) = m(C_5H_{10}O_5)/M(C_5H_{10}O_5) = 20m/150{,}1 = 0{,}1332m$ (моль). Масса воды в растворе равна разности между массой раствора и массой рибозы: $m(H_2O) = m - 0{,}02m = 0{,}98m$ (кг).

Таким образом, моляльная концентрация рибозы равна:

$$c_m(C_5H_{10}O_5) = \frac{n(C_5H_{10}O_5)}{m(H_2O)} = \frac{0{,}1332m}{0{,}98m} = 0{,}136 \text{ моль/кг}.$$

Для расчета понижения температуры замерзания водного раствора рибозы воспользуемся формулой (9.29):

$$\Delta T_{зам} = K(H_2O)c_m(C_5H_{10}O_5).$$

Подставим в это выражение значения вычисленной моляльной концентрации рибозы и криоскопического коэффициента воды $K(H_2O) = 1{,}86$ К·кг/моль (см. табл. 9.9):

**Таблица 9.9.** Константы некоторых растворителей

| Вещество | $t_{зам}$, °C | $K$, К·кг/моль | $t_{кип}$, °C | $Э$, К·кг/моль |
|---|---|---|---|---|
| Вода | 0,00 | 1,86 | 100,0 | 0,52 |
| Бензол | 5,45 | 5,07 | 80,2 | 2,57 |
| Нитробензол | 5,85 | 6,9 | 211,0 | 5,27 |
| Циклогексан | 6,2 | 20,2 | 81,5 | 2,75 |
| Диоксан | 12,34 | 4,72 | 100,8 | 3,2 |
| Диэтиловый эфир | −116,2 | 1,79 | 34,6 | 2,02 |
| Этанол | −114 | 1,96 | 78,0 | 1,15 |
| Уксусная кислота | 16,64 | 3,9 | 117,8 | 3,1 |
| Камфора | 178,4 | 39,8 | 204,0 | 6,09 |

$$\Delta T_{зам} = 1{,}86\ \text{К·кг/моль} \cdot 0{,}136\ \text{моль/кг} = 0{,}253\ \text{К} = 0{,}253\ ^\circ\text{С}.$$

Таким образом, температура замерзания раствора будет на 0,253 °С ниже температуры замерзания воды, т. е. –0,253 °С.

Экспериментальное определение величин $\Delta T_{зам}$ и $\Delta T_{кип}$ лежит в основе таких методов исследования, как криометрия и эбулиометрия. Криометрически и эбулиометрически можно определять относительные молекулярные массы веществ, степень чистоты образцов. Криоскопический метод определения относительных молекулярных масс веществ стал широко использоваться после изобретения Э. Бекманом (1888 г.) термометра для достаточно точного измерения температур. Для криометрического определения $M_r$ неэлектролита достаточно знать массу взятого растворенного вещества, массу растворителя и его криоскопический коэффициент и измерить температуру замерзания раствора. Подставим в формулу (9.29) выражение для моляльной концентрации:

$$\Delta T_{зам} = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})m(\text{A})} K(\text{A}).$$

Преобразуем полученное выражение относительно $M$(B):

$$M(\text{B}) = \frac{m(\text{B})K(\text{A})}{m(\text{A})\Delta T_{зам}}. \qquad (9.31)$$

Единица измерения молярной массы $M$(B) определяется единицей измерения криоскопического коэффициента растворителя $K$(A).

**Пример 9.14.** Температура замерзания раствора, содержащего 10 г вещества в 150 г бензола, равна 2,07 °С. Вычислите молярную массу этого вещества.

*Решение.* Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с растворителем ($C_6H_6$, $t_{зам}$ = 5,45 °С, см. табл. 9.9) равно:

$$\Delta T_{зам} = t_{кип}(C_6H_6) - t_{кип}(\text{раствор}) = 5{,}45 - 2{,}07 = 3{,}38\ ^\circ\text{С}.$$

Масштабы стоградусной шкалы Цельсия и абсолютной термодинамической шкалы одинаковы, поэтому $\Delta T_{зам}$ = 3,38 °С = 3,38 К.

Криоскопический коэффициент бензола равен 5,07 К·кг/моль; при подстановке в формулу (9.31) криоскопического коэффициента в К·кг/моль молярная масса должна иметь единицы измерения кг/моль:

$$M(\text{B}) = \frac{m(\text{B})K(C_6H_6)}{m(C_6H_6)\Delta T_{зам}} = \frac{10\ \text{г} \cdot 5{,}07\ K \cdot \text{кг/моль}}{150\ \text{г} \cdot 3{,}38\ K} = 0{,}1\ \text{кг/моль} = 100\ \text{г/моль}.$$

## 9.6.2. Осмос

Осмосом называют направленный самопроизвольный переход молекул растворителя через мембрану, разделяющую растворы с разными значениями концентрации растворенного вещества. Мембрана должна отвечать определенным требованиям: поры ее должны пропускать молекулы растворителя, но не пропускать молекулы растворенного вещества. Такие мембраны называются полупроницаемыми. Свойствами полупроницаемых перегородок (точнее, избирательно проницаемых) обладают многие клеточные мембраны животного или растительного происхождения.

На рисунке 9.9 изображен простейший осмометр, с помощью которого можно наблюдать явление осмоса. В начальный момент времени уровень жидкости (воды) во внешнем сосуде совпадает с уровнем жидкости во внутреннем сосуде (водный раствор). По истечении некоторого времени часть воды переходит во внутренний сосуд, разбавляя имеющийся там раствор. Вода проникает через перегородку с определенным давлением, которое называют *осмотическим давлением*. Процесс переноса молекул воды продолжается, пока гидростатическое давление не уравновесит осмотическое давление. Таким образом, величину осмотического давления довольно просто определить экспериментально.

Осмотическое давление численно равно силе, приходящейся на единицу поверхности полупроницаемой мембраны, которую нужно приложить, чтобы предотвратить проникновение молекул воды в раствор.

Закон Вант-Гоффа (1887) устанавливает зависимость осмотического давления $p_{осм}$ раствора от температуры и концентрации растворенного вещества:

$$p_{осм} = cRT. \qquad (9.32)$$

Наблюдаемое на практике значение осмотического давления при соприкосновении через мембрану двух растворов с разными значениями осмотического давления равно их разности. В этом случае раствор

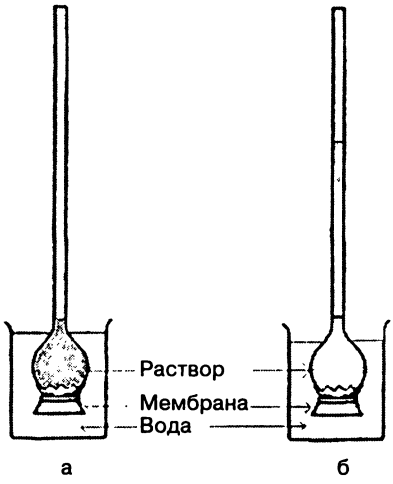



**Рис. 9.9.** Осмометр. Положение раствора и воды: а — в начальный момент времени; б — после установления равновесия

с бóльшим осмотическим давлением называется *гипертоническим*, а с меньшим — *гипотоническим*. Деление растворов на гипотонические и гипертонические является относительным; оно имеет смысл только при сравнении одного раствора с другим. Два раствора, имеющие одинаковые значения осмотического давления, называются *изотоническими*. Широко применяемый в медицине термин «физиологический раствор» (раствор хлорида натрия с $\omega \approx 0{,}9$ %) имеет такой физико-химический смысл: раствор, имеющий одинаковое осмотическое давление с сывороткой крови (730—780 кПа).

**Пример 9.15.** Вычислите осмотическое давление раствора глицерина с массовой долей 1 % (плотность 1,0006 г/мл) при температуре 25 °С. Будет ли он изотоничен раствору с осмотическим давлением 500 кПа?

*Решение.* Найдем молярную концентрацию раствора глицерина, предварительно переведя плотность из г/мл в г/л для согласования единиц измерения, так как молярная концентрация чаще всего измеряется в моль/л; $\rho = 1000{,}6$ г/л, а массовую долю представим, как и во всех формулах, в долях единицы; $\omega = 0{,}01$.

$$c = \frac{\omega\rho}{M} = \frac{0{,}01 \cdot 1000{,}6}{92{,}1} = 0{,}1086 \text{ моль/л}.$$

Для расчета осмотического давления используем уравнение (9.32). При выполнении расчетов в химии редко применяют единицу измерения объема кубический метр ($м^3$), как слишком крупную, и единицу измерения давления паскаль, как слишком мелкую. В связи с этим полезно помнить, что единица измерения энергии джоуль эквивалентна использованию единицы измерения $pV$ (произведения давления и объема) литр-килопаскаль. Таким образом, при подстановке в уравнение (9.32) газовой постоянной $R = 8{,}31$ Дж/(моль·К) и концентрации в моль/л величина давления получится в килопаскалях:

$$p_{осм} = cRT = 0{,}1086 \text{ моль/л} \cdot 8{,}31 \text{ Дж/(моль·К)} \cdot 298 \text{ К} = 269 \text{ кПа}.$$

Поскольку осмотическое давление раствора глицерина меньше 500 кПа, то он будет гипотоничен по отношению к этому раствору.

Осмотические явления — это также следствие закона Рауля. Доказательством этого служит необязательное наличие полупроницаемой мембраны для самопроизвольного переноса молекул растворителя. Если под колокол, из-под которого откачан воздух, поставить в двух открытых сосудах растворы с разными концентрациями вещества, то по истечении некоторого времени их концентрации сравняются и затем будут оставаться неизменными (рис. 9.10). Это происходит в результате того, что до достижения равновесия давление насыщенного пара над более разбавленным раствором будет больше (так как мо-

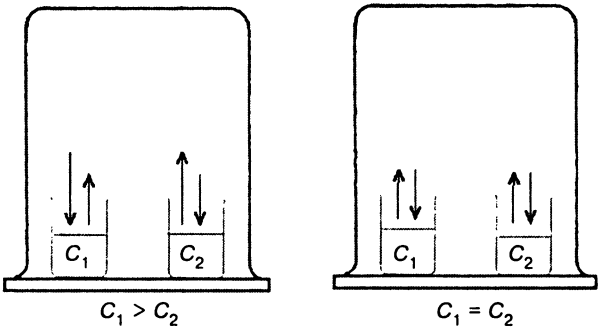



**Рис. 9.10.** Экспериментальное доказательство того, что осмос является следствием закона Рауля

лярная доля растворителя в нем будет больше), а над более концентрированным — меньше. Поскольку пары растворителя выделяются в общее пространство, то в сосуде с более концентрированным раствором происходит конденсация.

## 9.6.3. Изотонический коэффициент

В 1887 г. Вант-Гофф показал, что уравнение (9.32) дает неудовлетворительные результаты для определения осмотического давления растворов щелочей, большинства кислот и солей, поскольку измеренное давление часто оказывалось больше рассчитанного. В связи с этим Вант-Гофф предложил использовать эмпирический коэффициент $i$ (коэффициент Вант-Гоффа, или изотонический коэффициент) для расчета осмотического давления растворов многих неорганических веществ. Предложенный коэффициент показывал степень отклонения измеренного осмотического давления ($p'_{осм}$) растворов многих неорганических веществ от рассчитанного по уравнению Ван-Гоффа ($p_{осм}$):

$$i = \frac{p'_{осм}}{p_{осм}}.$$

Следует иметь в виду, что этот коэффициент был предложен в то время, когда теория электролитической диссоциации С. Аррениуса еще не получила полного признания. На основе своей теории электролитической диссоциации С. Аррениус объяснил, что несоответствие измеренных и рассчитанных величин осмотического давления объясняется увеличением концентрации кинетически самостоятельных единиц в растворе в результате диссоциации щелочей, кислот и солей на ионы. С. Аррениус экспериментально показал, что изотонический ко-

эффициент может быть определен отношением измеренной величины $\Delta T_{зам}$ раствора к рассчитанной. Ранее Г. Таман (1885 г.) установил расхождения между измеренными и рассчитанными величинами давления насыщенного пара над растворами того же круга веществ. Наконец, Г. Джонс (1897 г.) выявил аналогичные отношения и для величин $\Delta T_{кип}$. В результате были установлены следующие соответствия:

$$i = \frac{p'_{осм}}{p_{осм}} = \frac{\Delta T'_{зам}}{\Delta T_{зам}} = \frac{\Delta T'_{кип}}{\Delta T_{кип}} = \frac{(\Delta p/p^0)'}{(\Delta p/p^0)}. \quad (9.33)$$

Таким образом, формулы (9.28), (9.29), (9.30), (9.32) могут применяться для растворов электролитов при условии, что известен изотонический коэффициент:

$$\Delta p/p^\circ = i\text{x(B)}; \quad (9.34)$$

$$\Delta T_{зам} = iK\text{(S)}c_m\text{(X)}; \quad (9.35)$$

$$\Delta T_{кип} = i\text{Э(S)}c_m\text{(X)}; \quad (9.36)$$

$$p_{осм} = icRT. \quad (9.37)$$

Значение изотонического коэффициента для раствора данного электролита увеличивается по мере его разбавления, имея пределом целое число, равное числу ионов, возникающих при диссоциации структурной единицы электролита. Так, для раствора NaCl $i \to 2$; раствора $CaCl_2$ $i \to 3$; раствора $AlCl_3$ $i \to 4$. Из этого следует, что в растворах не все ионы принимают участие в коллигативных процессах, а только их часть, причем она будет тем меньше, чем больше концентрация раствора.

**Пример 9.16.** Раствор, содержащий 10,11 г нитрата калия в дистиллированной воде массой 246 г, кипит при 100,4 °С. Вычислите изотонический коэффициент нитрата калия в этом растворе.

*Решение.* Вычислим количество вещества нитрата калия, находящегося в растворе:

$$n(KNO_3) = \frac{m(KNO_3)}{M(KNO_3)} = \frac{10{,}11\text{ г}}{101{,}1\text{ г/моль}} = 0{,}1\text{ моль}.$$

Выразим массу растворителя в килограммах и затем рассчитаем моляльную концентрацию исследуемого раствора по формуле (9.20):

$$c_m(KNO_3) = n(KNO_3)/m(H_2O) = 0{,}1\text{ моль}/0{,}246\text{ кг} = 0{,}4065\text{ моль/кг}.$$

Повышение температуры кипения найдем вычитанием температуры кипения воды из температуры кипения раствора: 100,4 °С – 100 °С = 0,4 °С. Разница температур в градусах Цельсия и в Кельвинах совпадает: $\Delta T_{кип} = 0{,}4\text{ °C} = 0{,}4\text{ K}$.

Преобразуем выражение (9.36) относительно $i$, после чего подставим вычисленные и справочные величины (эбулиоскопический коэффициент воды приведен в табл. 9.9):

$$i = \frac{\Delta T_{кип}}{c_m(KNO_3)Э(H_2O)} = \frac{0{,}4\ K}{0{,}4065\ моль/кг \cdot 0{,}52\ K \cdot кг/моль} = 1{,}89.$$

**Пример 9.17.** Повышение температуры кипения раствора сульфата лития равно 0,2 K. Вычислите, при какой температуре замерзает этот раствор.

*Решение.* Как следует из выражения (9.36), повышение температуры кипения раствора электролита $\Delta T_{кип}$ пропорционально изотоническому коэффициенту $i$, моляльной концентрации электролита $c_m$ и эбулиоскопическому коэффициенту растворителя:

$$\Delta T_{кип} = i(Li_2SO_4)c_m(Li_2SO_4)Э(H_2O).$$

Аналогично для понижения температуры замерзания (9.35):

$$\Delta T_{зам} = i(Li_2SO_4)c_m(Li_2SO_4)K(H_2O).$$

Преобразуем оба выражения относительно произведения моляльной концентрации и изотонического коэффициента сульфата лития:

$$i(Li_2SO_4)c_m(Li_2SO_4) = \frac{\Delta T_{кип}}{Э(H_2O)};\quad i(Li_2SO_4)c_m(Li_2SO_4) = \frac{\Delta T_{зам}}{K(H_2O)}.$$

Из приведенных выражений вытекает следующее уравнение:

$$\frac{\Delta T_{кип}}{Э(H_2O)} = \frac{\Delta T_{зам}}{K(H_2O)}.$$

Преобразуем его относительно $\Delta T_{зам}$ и сделаем подстановку величины $\Delta T_{кип}$, данной в условии задачи, а также величин эбулиоскопического и криоскопического коэффициентов воды (см. табл. 9.9):

$$\Delta T_{зам} = \frac{\Delta T_{кип}K(H_2O)}{Э(H_2O)} = \frac{0{,}2\ K \cdot 1{,}86\ K \cdot кг/моль}{0{,}52\ K \cdot кг/моль} = 0{,}72\ K.$$

Поскольку разница температур по шкале Цельсия и по шкале Кельвина совпадает, $\Delta T_{зам} = 0{,}72$ °C. Следовательно, раствор сульфата лития замерзает при 0 °C – 0,72 °C = –0,72 °C.

**Пример 9.18.** Водный раствор хлорида магния с концентрацией 0,1 моль/л имеет при 298 K осмотическое давление 691 кПа. Вычислите изотонический коэффициент хлорида магния в этом растворе.

*Решение.* Преобразуем выражение (9.37) относительно $i$ и подставим в полученное выражение величины из условия задачи:

$$i = \frac{p_{осм}}{c(MgCl_2)RT} = \frac{691\ кПа}{0{,}1\ моль/л \cdot 8{,}31\ Дж/(моль \cdot K) \cdot 298\ K} = 2{,}79.$$

### 9.6.4. Осмос в живых системах

Осмос играет чрезвычайно важную роль в функционировании живых систем. Осмотическое давление в них создается в основном за счет присутствия электролитов. В растворах, в которых содержится смесь электролитов (а к таким растворам относятся все биологические жидкости), расчет числа кинетически самостоятельных частиц весьма затруднен. В связи с этим в прикладных областях химии, в частности медицине, в последнее время широко применяются такие понятия, как *осмоляльность* и *осмолярность*.

Под осмолярностью (и осмоляльностью) понимают активную концентрацию частиц, не проникающих через идеальную полупроницаемую мембрану. Единицы измерения осмолярности совпадают с единицами измерения молярной концентрации, а осмоляльности — с моляльной концентрацией. Для разбавленных растворов можно принять, что численные значения осмоляльности и осмолярности совпадают.

Фактически осмоляльность и осмолярность, определяемые математически как $ic_m$ и $ic$ соответственно, являются эмпирическими величинами, использование которых позволяет учесть разные по характеру отклонения от закона Рауля, возникающие в случае неидеальных растворов. Это, во-первых, увеличение числа частиц, возникающее при ионизации; во-вторых, уменьшение количества вещества растворителя за счет гидратации ионов; в-третьих, межионные взаимодействия, снижающие активность растворенных частиц. Кроме того, следует учесть, что клеточные мембраны не являются идеально полупроницаемыми, им свойственна избирательная проницаемость. Это значит, что растворы, состоящие из разных по химической природе частиц и имеющие одинаковую осмолярность, т. е. изотоничные друг другу, разделенные в реальных условиях живых систем клеточной мембраной, могут иметь разное осмотическое давление. В последнее время все чаще применяется такая единица измерения, как осмоль (осмотический моль).

Между клеткой и раствором, в котором она находится, возможно осмотическое передвижение воды в разных направлениях. Если внутриклеточное содержимое будет гипотоничным по отношению к контактирующему раствору, то наблюдается выход молекул воды из клетки через плазматическую мембрану, называемый *экзоосмосом*, или *плазмолизом*. Протопласт при этом сморщивается и отходит от клеточной стенки, клетка становится вялой. Плазмолиз в большинстве случаев является обратимым процессом: плазмолизированные клетки,

помещенные в чистую воду, вновь набухают, восстанавливая свою жизнедеятельность. Такой процесс называют *деплазмолизом*.

*Эндоосмос* наблюдается в случае помещения клетки в гипотонический раствор. Вода переходит из раствора внутрь клетки, процесс сопровождается увеличением клетки в объеме, что может завершиться разрывом ее оболочки — *цитолизом*.

*Осмос* наряду с капиллярным эффектом и диализом является основным механизмом поступления воды и веществ, содержащихся в почве, растениях. Листья растений вследствие транспирации постоянно выделяют воду в окружающую среду; это приводит к увеличению концентрации растворенных веществ. Внутриклеточное содержимое будет гипертоничным по отношению к почвенному раствору, что и обусловливает поступление воды через корневую систему и стебель к листьям. Высокое осмотическое давление обеспечивает тургор клеток, который характеризуется *тургорным давлением* — давлением протопласта на клеточную стенку. Осмотическое давление внутриклеточного содержимого складывается из тургорного давления и осмотического градиента, которые определяет ту силу, с которой вода всасывается в клетку.

Осмолярность клеточного содержимого растительных организмов зависит от их местообитания, так как растения не могут произвольно изменять количество потребляемой воды, и колеблется в значительных пределах. Осмотическое давление клеточного сока наземных органов болотных растений колеблется от 203 до 1620 кПа. Для степных растений — от 810 до 4052 кПа. При дефиците (или избытке) воды в первую очередь изменяется величина тургорного давления.

У большинства животных, способных произвольно изменять количество потребляемой воды в зависимости от обстоятельств, действует особая система осморегуляции, позволяющая поддерживать общий гомеостаз. Такие животные называются гомойосмотическими (в противоположность пойкилоосмотическим). Постоянство осмолярности у животных организмов часто называют *изоосмией*.

Особенности осморегуляции имеются у животных, обитающих в воде. У пресноводных костистых рыб тканевые жидкости гипертоничны по отношению к речной воде. Такие рыбы накачивают воду путем осмоса через жаберные щели, вода выводится из организма с большим объемом сильно разведенной мочи. Морские костистые рыбы, тканевые жидкости которых гипотоничны по отношению к морской воде, наоборот, через жаберные щели путем осмоса выделяют воду, а для компенсации ее потерь пьют морскую воду. Такие рыбы выделяют очень небольшой объем изотоничной морской воде мочи. Высокая степень осморегуляции характерна для так называемых эвригалинных рыб, существующих как в пресной, так и в морской воде (лосось, угорь).

У млекопитающих, в том числе и человека, основным органом осморегуляции являются почки. Процесс образования мочи связан с постоянно имеющейся и постоянно изменяющейся разностью осмолярности между фильтратом, поступающим в нефрон, и тканевой жидкостью мозгового и коркового вещества почки. Так, например, в петле нефрона (петле Генле), отдельные участки которой характеризуются разной проницаемостью для воды и растворенных веществ, осмолярность фильтрата имеет следующие значения: на входе 0,3 осмоль/л; в середине — 1,2 осмоль/л, на выходе — 0,1 осмоль/л. Проницаемость мембран для воды регулируется гормонально, что позволяет при снижении потребления воды выделять небольшие объемы концентрированной мочи, а при увеличении потребления воды — большие объемы разведенной мочи.

Разность осмотического давления в различных компартментах обусловливает распределение между ними воды. В условном организме человека массой 70 кг в норме находится 42 кг воды, из них $^2/_3$ сосредоточено внутри клеток. Плазма крови содержит примерно 3,5 кг воды; около 10,5 кг воды приходится на интерстициальную жидкость.

Осмотическое давление крови у человека поддерживается на уровне 730–780 кПа. Лекарственные препараты, вводимые парентерально, должны быть по возможности изотоничны биологическим средам (кроме тех случаев, когда с терапевтическими целями вводят заведомо гипертоничные растворы: например, 25 % раствор сульфата магния при гипертонических кризах). Введение гипотонических растворов может привести к разрушению оболочек эритроцитов и выходу гемоглобина в плазму (гемолиз, частный случай цитолиза); кровь при этом принимает характерный «лаковый» вид. При снижении осмотического давления крови до 360–400 кПа наступает начальная стадия гемолиза. Полный гемолиз наступает, если осмотическое давление снижается до 260–300 кПа.

Все растворы, использующиеся в качестве кровезаменителей, изотоничны крови. Обязательно изотонируют глазные капли. Многим хорошо известны неприятные ощущения, которые возникают при длительных ныряниях в пресной воде: вода поступает внутрь глазного яблока, вызывая увеличение в нем давления.

Потеря воды организмом приводит к увеличению осмотического давления. Считают, что потеря человеком $^1/_3$ всей массы воды очень опасна, а потеря $^2/_3$ приводит к необратимым изменениям и заканчивается смертью.

С помощью лекарственных препаратов можно локально изменять осмотическое давление. Это используется для усиления мочевыделения

при острых отравлениях, острой почечной недостаточности, различных отеках. К числу осмотических диуретиков относятся маннит, мочевина, ацетат калия.

С изменением осмотического давления связано и действие солевых слабительных средств (сульфата натрия, сульфата магния, карловарской соли). Эти соли медленно всасываются из кишечника; вследствие увеличения осмотического давления в кишечнике накапливается вода, его содержимое увеличивается в объеме, разжижается, каловые массы легче выводятся.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

9.1. Объясните, почему растворы слабых электролитов характеризуют величиной степени диссоциации, а растворы сильных электролитов — «кажущейся» степенью диссоциации?

9.2. Объясните, почему кажущаяся степень ионизации хлороводорода уменьшается с увеличением концентрации.

9.3. Приведите пример электролита, для которого ионная сила раствора равна молярной концентрации.

9.4. Различаются ли между собой коэффициенты активности анионов в растворах электролитов типа $A_2B$ и $AB_2$? Дайте краткие пояснения.

9.5. Различаются ли между собой коэффициенты активности катионов в растворах электролитов типа $A_3B$ и $AB_3$? Дайте краткие пояснения.

9.6. Имеются три раствора с одинаковой моляльной концентрацией растворенного вещества: хлорида натрия, иодида алюминия и еще одной соли. Известно, что ионная сила раствора этой соли находится в промежутке значений ионных сил двух других растворов. Приведите два примера солей, удовлетворяющих условию задания.

9.7. Как изменятся значения изотонического коэффициента хлорида натрия и коэффициента активности иона натрия при разбавлении водного раствора, содержащего хлорид натрия?

9.8. Значения изотонического коэффициента некоторых электролитов при разбавлении водного раствора стремятся к: а) 2; б) 3; в) 4. Приведите по два примера каждого типа электролитов.

9.9. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией: хлорида калия и сульфата магния. Какой из этих растворов имеет большее значение ионной силы? Дайте краткие пояснения.

9.10. Смешали равные объемы растворов хлорида натрия и сульфата натрия с равными ионными силами. Какой будет ионная сила нового раствора?

9.11. Смешали равные объемы растворов хлорида калия и сульфата калия с равными активностями ионов калия. Какой, по сравнению с исходной, будет активность иона калия в полученном растворе?

9.12. Смешали равные объемы растворов хлорида аммония и сульфата аммония с равными концентрациями солей. Какие значения будут иметь в новом растворе, по сравнению с исходными, активность ионов аммония и ионная сила?

9.13. В каком из двух растворов глюкозы отклонения от закона Рауля будут больше: с концентрацией 0,1 моль/л или 0,2 моль/л? Дайте пояснения.

9.14. В каком случае отклонения от закона Рауля будут больше: в растворе уксусной кислоты с моляльной концентрацией 0,05 моль/кг или в соляной кислоте с такой же моляльной концентрацией хлороводорода? Дайте пояснения.

9.15. Объясните, почему водный раствор мочевины кипит при температуре выше 100 °С, а водный раствор этанола — при температуре ниже 100 °С.

9.16. Какая вода замерзает при более высокой температуре: только что кипевшая или некипяченая? Дайте пояснения.

9.17. Разбавленные растворы мочевины и глюкозы имеют равные массовые доли растворенного вещества. Какой из двух растворов имеет меньшую величину понижения температуры замерзания? Дайте краткие пояснения.

9.18. Молярная концентрация мочевины в ее бензольном растворе равна молярной концентрации мочевины в ее водном растворе. Какой раствор — водный или бензольный — имеет большее значение величины понижения температуры замерзания?

9.19. Разбавленные растворы сахарозы и глюкозы имеют равные массовые доли воды. Какой из двух растворов кипит при более высокой температуре? Дайте краткие пояснения.

9.20. Как изменится температура кипения раствора глюкозы, если в него добавить: а) воду; б) хлорид натрия? Дайте краткие пояснения.

9.21. Как изменится температура замерзания раствора сахарозы, если в него добавить: а) воду; б) мочевину? Дайте краткие пояснения.

9.22. Разбавленный раствор бромида аммония и разбавленный раствор серной кислоты замерзают при одинаковой температуре. Массо-

вая доля какого вещества — соли или кислоты — больше в растворе? Дайте краткие пояснения.

9.23. Как будет меняться во времени осмотическое давление раствора, в котором происходит самопроизвольная полимеризация акриловой кислоты? Дайте краткие пояснения.

9.24. Как будет меняться во времени осмотическое давление раствора, в котором происходит ферментативный гидролиз дипептида? Дайте краткие пояснения.

9.25. Водные растворы мочевины и сахарозы разделены полупроницаемой мембраной. Направленного переноса растворителя через мембрану не происходит. Какой из растворов имеет большее значение массовой доли растворенного вещества?

9.26. Через разбавленный раствор уксусной кислоты пропускают хлороводород. Как будут в ходе этого процесса изменяться: а) коэффициент активности ионов водорода; б) осмотическое давление раствора? Дайте краткие пояснения.

9.27. Разбавленный раствор сахарозы и разбавленный раствор сульфата алюминия имеют при одинаковой температуре одинаковое осмотическое давление. Массовая концентрация (в г/л) какого вещества — соли или углевода — больше в растворе? Дайте краткие пояснения.

9.28. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией — мочевины и хлорида кальция. Какой из этих растворов имеет большее осмотическое давление (при одинаковой температуре)? Дайте краткие пояснения.

9.29. Как, зная предельные молярные электрические проводимости трех веществ — хлороводорода, ацетата натрия и хлорида натрия, — рассчитать предельную молярную электрическую проводимость уксусной кислоты?

9.30. Для процесса растворения хлорида калия в воде $\Delta H^\circ$ = 17,2 кДж/моль; $\Delta S^\circ$ = 75,7 Дж/(моль·К); для процесса растворения той же соли в метаноле $\Delta H^\circ$ = 4,5 кДж/моль; $\Delta S^\circ$ = –69,0 Дж/(моль·К). Температура 25 °С. Вычислите значения $\Delta G^\circ$ для обоих случаев и сопоставьте вычисленные значения.

9.31. Вычислите $\Delta H^\circ$ растворения хлорида калия в воде при температуре 25 °С, если $\Delta S^\circ$ = 74,9 Дж/(моль·К); $\Delta G^\circ$ = –5 кДж/моль.

9.32. Вычислите $\Delta S^\circ$ растворения хлорида кальция в воде при температуре 25 °С, если $\Delta H^\circ$ = –76,8 кДж/моль; $\Delta G^\circ$ = –218,3 кДж/моль.

9.33. Коэффициент распределения иода между амиловым спиртом и водой при 25 °С равен 230. Вычислите молярную концентрацию

иода в амиловом спирте, если массовая концентрация иода в воде составила 0,1 г/л. Объемы обеих фаз равны между собой.

9.34. Коэффициент распределения иода между глицерином и диэтиловым эфиром при 25 °С равен 0,2. Исходная концентрация иода в 10 мл глицерина была равна 0,012 моль/л. Вычислите, как изменится концентрация иода в глицерине после добавления 50 мл диэтилового эфира и интенсивного взбалтывания.

9.35. Коэффициент распределения иода между глицерином и хлороформом при 40 °С равен 0, 349. Вычислите молярную концентрацию иода в хлороформе, если известно, что в системе содержится 0,635 г иода, а объемы обеих фаз равны между собой.

9.36. Вычислите степень ионизации гликолевой кислоты с молярной концентрацией, равной 0,1 моль/л.

9.37. Вычислите степень ионизации аммиака в растворе, в котором его массовая доля равна 10 % (плотность раствора 0,96 г/мл).

9.38. Вычислите степень ионизации глюконовой кислоты в растворе с массовой долей 3 % (плотность раствора 1,01 г/мл).

9.39. Вычислите степень ионизации метиламина в растворе с молярной концентрацией, равной 0,2 моль/л.

9.40. Вычислите степень ионизации уксусной кислоты в растворе, в котором ее массовая доля равна 40 % (плотность 1,05 г/мл).

9.41. Сопротивления двух образцов деионизированной воды, находящейся в равновесии с воздухом, равны 50 кОм и 200 кОм. Измерения проводились на кондуктометре с постоянной ячейки, равной 0,2 $см^{-1}$. Вычислите диапазон значений удельной электрической проводимости деионизированной воды.

9.42. Рассчитайте молярную электрическую проводимость тиоцианата калия, если сопротивление раствора объемом 1,0 л, содержащего 1,399 г этой соли, определенное в кондуктометрической ячейке с постоянной $l/S$ = 0,4 $см^{-1}$, равно 213 Ом.

9.43. Рассчитайте молярную электрическую проводимость фторида натрия, если сопротивление раствора объемом 2,5 л, содержащего 0,262 г этой соли, определенное в кондуктометрической ячейке с постоянной $l/S$ = 50 $м^{-1}$, равно 1,961 кОм.

9.44. Вычислите молярную электрическую проводимость хлорида алюминия в 12 % водном растворе с плотностью 1,109 г/мл. Удельная электрическая проводимость этого раствора равна 1,041 $Ом^{-1}м^{-1}$.

9.45. Вычислите молярную электрическую проводимость хлорида бария в 10 % водном растворе с плотностью 1,092 г/мл. Удельная электрическая проводимость этого раствора равна 0,0073 $Ом^{-1}см^{-1}$.

9.46. Вычислите степень и константу ионизации муравьиной кислоты, если известно, что молярная электрическая проводимость муравьиной кислоты в растворе с разведением 32 л/моль равна 31,2 $см^2/(Ом \cdot моль)$.

9.47. Вычислите степень и константу ионизации пропионовой кислоты, если известно, что молярная электрическая проводимость пропионовой кислоты в растворе с концентрацией 0,00195 моль/л равна 30,1 $см^2/(Ом \cdot моль)$.

9.48. Вычислите степень и константу ионизации масляной кислоты, если известно, что удельная электрическая проводимость раствора масляной кислоты с концентрацией 0,0156 моль/л равна $1{,}81 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

9.49. Вычислите степень и константу ионизации изомасляной кислоты, если известно, что удельная электрическая проводимость раствора изомасляной кислоты (разведение 128 л/моль) равна $1{,}24 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

9.50. Вычислите степень и константу ионизации хлоруксусной кислоты, если известно, что удельная электрическая проводимость раствора, в 1,6 л которого находится 4,43 г хлоруксусной кислоты, равна $2{,}41 \cdot 10^{-3}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

9.51. Вычислите константу ионизации воды при 10 °С и при 50 °С, если известно, что удельная электрическая проводимость предельно чистой воды, перегнанной в вакууме, равна при этих температурах соответственно $2{,}85 \cdot 10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ и $18{,}9 \cdot 10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$

9.52. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Трисоль», который готовят по прописи:
Натрия хлорид 0,5 г;
Калия хлорид 0,1 г;
Натрия гидрокарбонат 0,4 г;
Вода для инъекций до 100 мл.

9.53. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Ацесоль», который готовят по прописи:
Натрия ацетат 0,2 г;
Натрия хлорид 0,5 г;
Калия хлорид 0,1 г;
Вода для инъекций до 100 мл.

9.54. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Хлосоль», который готовят по прописи:
Натрия ацетат 0,36 г;
Натрия хлорид 0,475 г;

Калия хлорид 0,15 г;
Вода для инъекций до 100 мл.

9.55. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Квартасоль», который готовят по прописи:
Натрия хлорид 0,475 г;
Калия хлорид 0,15 г;
Натрия ацетат 0,26 г;
Натрия гидрокарбонат 0,1 г;
Вода для инъекций до 100 мл.

9.56. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего раствора «Лактасоль», который готовят по прописи:
Натрия хлорид 0,62 г;
Калия хлорид 0,03 г;
Кальция хлорид безводный 0,016 г;
Магния хлорид безводный 0,01 г;
Натрия лактат 0,336 г;
Вода для инъекций до 100 мл.

9.57. Рассчитайте активность хлорид-ионов в кровезаменителе «Гемодез» следующего состава:
Поливинилпирролидон низкомолекулярный 6,0 г;
Натрия хлорид 0,55 г;
Калия хлорид 0,042 г;
Кальция хлорид 0,05 г;
Магния хлорид 0,0005 г;
Натрия гидрокарбонат 0,023 г;
Вода для инъекций до 100 мл.

9.58. Рассчитайте активность иона калия в плазмозамещающем растворе следующего состава:
Глюкоза безводная 10,0 г;
Натрия хлорид 0,5 г;
Калия хлорид 0,3 г;
Магния сульфат 0,05 г;
Кислота глутаминовая 0,1 г;
Вода для инъекций до 100 мл.

9.59. Водные растворы сульфата цинка с массовой долей 0,1 %; 0,25 % и 0,5 % применяются в качестве глазных капель как антисептическое и вяжущее средство. Рассчитайте активность иона цинка в таких растворах. Плотность каждого раствора следует условно принять равной 1 г/мл.

9.60. Водный раствор сульфата меди с массовой долей 1 % назначают в малых дозах для улучшения кроветворной функции. Вычислите активность ионов меди в таком растворе (плотность раствора 1,009 г/мл).

9.61. При отравлениях цианидами внутривенно вводят водный раствор нитрата натрия с массовой долей 2 % и плотностью 1,011 г/мл. Вычислите активности ионов в этом растворе.

9.62. К 150 мл раствора гидроксида калия $c(KOH) = 0{,}01$ моль/л добавили 200 мл соляной кислоты $c(HCl) = 0{,}15$ моль/л. Вычислите активность ионов гидроксония в получившемся растворе.

9.63. При лечении маниакальных состояний препаратами лития концентрация иона лития в плазме должна быть не ниже 0,6 ммоль/л и не выше 1,6 ммоль/л. Вычислите диапазон активностей иона лития в плазме.

9.64. Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора сахарозы с массовой долей, равной 2 %.

9.65. Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора глицерина с массовой долей, равной 3 %.

9.66. Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора мочевины с массовой долей, равной 5 %.

9.67. Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора фруктозы с массовой долей, равной 4 %.

9.68. Вычислите температуру кипения и температуру замерзания водного раствора ксилита с массовой долей, равной 4 %.

9.69. Глицерин массой 2,76 г растворили в воде массой 200 г. При какой температуре замерзает этот раствор?

9.70. Вычислите молярную массу неэлектролита, если известно, что понижение температуры замерзания раствора, содержащего 5 г этого вещества в 500 г воды, равно 0,102 К.

9.71. Вычислите молярную массу неэлектролита, если известно, что температура замерзания раствора, содержащего 10 г этого вещества в 150 г бензола, равна 2,04 °С.

9.72. Вычислите молярную массу неэлектролита, если известно, что температура кипения раствора, содержащего 1 г этого вещества в 20 г диоксана, равна 101,9 °С.

9.73. Определите, из какого числа атомов состоит молекула серы, если температура кипения раствора, содержащего серу массой 4,45 г в бензоле массой 50 г, равна 81,091 °С.

9.74. Выведите молекулярную формулу эритрозы, имеющей состав $C_n(H_2O)_n$, если известно, что водный раствор, содержащий 10 г эритрозы в 1 кг воды, замерзает при –0,155 °С.

9.75. Выведите молекулярную формулу ксилозы, имеющей состав $C_n(H_2O)_n$, если известно, что водный раствор с массовой долей ксилозы, равной 1,96 %, замерзает при –0,248 °С.

9.76. Выведите молекулярную формулу альтрозы, имеющей состав $C_n(H_2O)_n$, если известно, что понижение температуры замерзания раствора, содержащего 24 г альтрозы в 0,9 кг воды, равно 0,276 К.

9.77. Какую массу сахарозы следует растворить в 250 г воды, чтобы получить раствор, кипящий при 100,2 °С? При какой температуре замерзает этот раствор?

9.78. В какой массе воды нужно растворить 5 г сорбита, чтобы получить раствор, замерзающий при –0,2 °С?

9.79. Вычислите массовую долю водного раствора этиленгликоля, замерзающего при –1 °С.

9.80. Рассчитайте массу мочевины, которую следует растворить в воде в колбе вместимостью 200 мл для того, чтобы получить раствор, изотоничный раствору, содержащему сахарозу массой 4,28 г в растворе объемом 100 мл.

9.81. Вычислите молярную концентрацию раствора глюкозы, изотоничного сыворотке крови.

9.82. Рассчитайте осмотическое давление при 310 К 10 %-ного водного раствора маннита с плотностью 1,04 г/мл, применяющийся для понижения внутричерепного давления. Каким является этот раствор (гипо-, гипер- или изотоническим) по отношению к растворам А–Д, имеющим следующие значения осмотического давления: А) 780 кПа (кровь, верхняя граница); Б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); В) 258 кПа; Г) 3091 кПа; Д) 1472 кПа?

9.83. Рассчитайте осмотическое давление при 37 °С водного раствора глюкозы с массовой долей 20 % ($\rho$ = 1,08 г/мл) для внутривенного введения при отеке легкого. Каким является этот раствор (гипо-, гипер- или изотоническим) по отношению к растворам А–Д, имеющим следующие значения осмотического давления: А) 780 кПа (кровь, верхняя граница); Б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); В) 258 кПа; Г) 3091 кПа; Д) 1472 кПа.

9.84. Рассчитайте осмотическое давление при 310 К водного раствора глюкозы с массовой долей 5 % ($\rho$ = 1,02 г/мл) для внутривенного введения при кровопотере. Каким является этот раствор (гипо-, гипер- или изотоническим) по отношению к растворам А–Д, имеющим следующие значения осмотического давления: А) 780 кПа (кровь, верхняя граница); Б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); В) 258 кПа; Г) 3091 кПа; Д) 1472 кПа.

9.85. Рассчитайте осмотическое давление при 310 K раствора фруктозы с молярной концентрацией 0,303 моль/л. Каким является этот раствор (гипо-, гипер- или изотоническим) по отношению к растворам А–Д, имеющим следующие значения осмотического давления: А) 780 кПа (кровь, верхняя граница); Б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); В) 258 кПа; Г) 3091 кПа; Д) 1472 кПа.

9.86. Рассчитайте осмотическое давление при 310 K водного раствора, содержащего в 0,1 л раствора дезоксирибозу массой 1,34 г. Каким является этот раствор (гипо-, гипер- или изотоническим) по отношению к растворам А–Д, имеющим следующие значения осмотического давления: А) 780 кПа (кровь, верхняя граница); Б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); В) 258 кПа; Г) 3091 кПа; Д) 1472 кПа.

9.87. Опишите поведение эритроцитов при 310 K в растворе сахарозы с массовой долей, равной 8 % ($\rho$ = 1,03 г/мл).

9.88. Опишите поведение эритроцитов при 310 K в растворе глюкозы с массовой долей, равной 2 % ($\rho$ = 1,006 г/мл).

9.89. Опишите поведение эритроцитов при 310 K в растворе мочевины с молярной концентрацией, равной 0,3 моль/л.

9.90. Водный раствор хлорида натрия с концентрацией 1 моль/л замерзает при температуре –3,35 °C. Вычислите изотонический коэффициент хлорида натрия в этом растворе ($\rho$ = 1,04 г/мл).

9.91. Хлорид цинка массой 1,7 г растворили в 0,25 кг воды, полученный раствор замерзает при 0,24 °C. Вычислите изотонический коэффициент хлорида цинка в этом растворе.

9.92. Температура кипения раствора хлорида калия с моляльной концентрацией, равной 1 моль/кг, равна 100,94 °C. Вычислите изотонический коэффициент хлорида калия в этом растворе.

9.93. Гидроксид натрия массой 90 г растворили в 750 мл воды. Приготовленный раствор кипит при 102,65 °C. Вычислите изотонический коэффициент гидроксида натрия в этом растворе.

9.94. Раствор, содержащий уксусную кислоту массой 0,571 г в воде массой 100 г, замерзает при температуре 0,181 °C. Рассчитайте изотонический коэффициент уксусной кислоты в этом растворе.

9.95. Вычислите температуры кипения и замерзания раствора серной кислоты с моляльной концентрацией, равной 1,134 моль/кг. Изотонический коэффициент серной кислоты в этом растворе равен 2,61.

9.96. Вычислите температуры кипения и замерзания раствора карбоната натрия с моляльной концентрацией 0,025 моль/кг и изотоническим коэффициентом, равным 2,80.

9.97. Опишите поведение эритроцитов в растворе нитрата натрия с массовой долей 1 % ($\rho$ = 1,005 г/мл). Изотонический коэффициент равен 1,81. Опыт проводится при 35 °С.

9.98. Водный раствор нитрата калия с концентрацией 0,2 моль/л имеет при 37 °С осмотическое давление 917 кПа. Вычислите изотонический коэффициент нитрата калия в этом растворе.

9.99. В 250 мл раствора содержится хлорид калия массой 1,86 г. При 10 °С осмотическое давление такого раствора равно 437 кПа. Вычислите изотонический коэффициент хлорида калия в этом растворе.

9.100. Плазме крови изотоничен раствор хлорида натрия с массовой долей 0,9 % ($\rho$ = 1,005 г/мл). Вычислите изотонический коэффициент хлорида натрия в таком растворе.

9.101. Установите, каким является при 37 °С раствор хлорида калия (изо-, гипо- или гипертоническим) с молярной концентрацией, равной 0,01 моль/л ($i$ = 1,96) по отношению к плазме крови.

9.102. Установите, каким является при 37 °С раствор нитрата кальция (изо-, гипо- или гипертоническим) с молярной концентрацией, равной 0,025 моль/л ($i$ = 2,60) по отношению к плазме крови.

9.103. Установите, каким является при 37 °С раствор карбоната калия (изо-, гипо- или гипертоническим) с молярной концентрацией, равной 0,05 моль/л ($i$ = 2,40) по отношению к плазме крови.

9.104. Осмотическое давление сока сахарной свеклы, полученного методом обратного осмоса с ацетилцеллюлозной мембраной, при 25 °С равно 3500 кПа. Вычислите осмолярность такого раствора.

9.105. Осмотическое давление концентрата кофе при 10 °С равно 2,37 МПа. Вычислите осмолярность раствора.

9.106. Осмотическое давление крови равно в норме 730–780 кПа. Вычислите осмолярность крови.

9.107. Осмотическое давление тканевых жидкостей наземных органов болотных растений находится в пределах от 203 до 1620 кПа при 25 °С. Вычислите осмолярность тканевых жидкостей.

9.108. У человека осмолярность интерстициальной жидкости повышается с 0,3 осмоль/л в корковом веществе до 1,2 осмоль/л в сосочке нефрона. Вычислите, как изменяется при этом осмотическое давление.

9.109. При увеличении дефицита воды в зоне обитания животных имеется тенденция к уменьшению объема выделяемой мочи и увеличению ее концентрации. Осмолярность мочи бобра равна 0,6 осмоль/л, а тушканчика — 9 осмоль/л. Вычислите соответст-

вующие значения осмотического давления. Температуру условно принять равной 25 °С.

9.110. При несахарном диабете выделяются очень большие количества разбавленной мочи, осмолярность которой может снижаться до 0,06 осмоль/л. Вычислите осмотическое давление такой мочи.

9.111. Осмолярность апельсинового сока равна 0,6 осмоль/л. Вычислите его осмотическое давление при 5 °С.

9.112. Образец плазмы крови человека кристаллизуется при 0,56 °С. Вычислите осмоляльность этого образца плазмы.

9.113. Морская вода, содержащая 2,5 % солей по массе, замерзает при 1,332 °С. Вычислите осмоляльность такой морской воды.

9.114. Понижение температуры замерзания жидкостей пластиножаберных рыб составляет 1,8 °С. Являются ли эти жидкости изотоничными морской воде, имеющей осмоляльность 0,914 осмоль/кг?

# Глава 10

# ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ЭЛЕМЕНТОВ

## 10.1. Распространенность химических элементов в земной коре и живом веществе

Любой живой организм является открытой термодинамической системой. Необходимым условием существования всех живых организмов является постоянный обмен веществ с окружающей средой, т. е. средой обитания. В конце XIX — начале XX вв. американский химик Ф. Кларк систематизировал данные по распространенности химических элементов в различных объектах (горные породы, природная вода и др.). Им было установлено, что наиболее распространенными элементами земной коры являются кислород, кремний, алюминий, железо, магний, кальций, калий и натрий. Распространенность химических элементов, т. е. их среднее содержание в глобальных системах (Вселенная, Солнце, земная кора, почва, Мировой океан, биомасса — совокупность живого вещества и т. д.), российский геохимик А. Е. Ферсман предложил характеризовать с помощью кларков (в честь Ф. Кларка). *Кларк* — дольная величина, показывающая, какая часть глобальной системы приходится на данный элемент. Чаще всего это отношение числа атомов данного элемента в исследуемой системе к общему числу всех атомов в этой системе. Очевидно, что эта величина по смыслу совпадает с молярной долей.

Среди наиболее распространенных элементов живого вещества (бактерий, растений и животных) — кислород, водород, углерод, кальций, азот и калий. Очевидно, что живые организмы обмениваются веществом с окружающей средой селективно, выбирая соединения тех элементов, которые необходимы для жизнедеятельности. Таким образом, процесс жизнедеятельности влияет на состав окружающей среды, изменяя ее. В начале XX в. зародилась новая отрасль научных знаний человечества — биогеохимия, одним из основоположников которой был российский ученый В. И. Вернадский. Он развил представление о биосфере. Этот термин для обозначения сферы обитания организмов был впервые предложен австрийским ученым Э. Зюсом (1875 г.). В на-

стоящее время под биосферой понимают глобальную систему, включающую нижнюю часть атмосферы, верхнюю часть литосферы и всю гидросферу, в которой в неразрывной связи существуют инертное вещество и разнообразные формы жизни.

Известно, что подавляющая часть живого вещества приходится на высшие растения. Масса живого вещества Мирового океана в сотни раз меньше, а суммарная масса всех наземных животных равна примерно 1 % от суммарной массы растений. Элементный состав растений и животных значительно различается, однако для всех организмов характерна большая масса воды по сравнению с массами всех остальных веществ, поэтому доминирующими элементами живых систем являются кислород и водород. Поскольку масса атома водорода примерно в 16 раз меньше массы атома кислорода, массовая доля кислорода значительно больше массовой доли водорода, однако водород характеризуется более высокой молярной долей. Сравните для четырех наиболее распространенных в организме человека элементов их кларки: H — 60,3 %, O — 25,5 %, C — 10,5 %, N — 2,42 % и их массовые доли: O — 61,4 %, C — 22,9 %; H — 10 %, N — 2,6 %. В табл. 10.1 сопоставлены массовые доли наиболее важных элементов в земной коре и в организме человека (в порядке уменьшения).

Как видно из приведенных в табл. 10.1 данных, организм человека, как и других живых существ, использует для своих целей в основном наиболее часто встречающиеся в неживой природе элементы. Однако организмы селективно поглощают и накапливают по сравнению с земной корой такие элементы, как углерод, азот, сера и некоторые другие.

**Таблица. 10.1.** Сравнение распространенности элементов в земной коре и в организме человека

| В земной коре | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 наиболее распространенных элсментов | | | | | | | | | | |
| Место | 1 | 2 | 3 | 4–5 | | 6–7 | | 8 | 9 | 10 |
| Элемент | O | Si | Al | Ca | Fe | Na | Mg | K | Ti | H |
| Остальные жизненно необходимые элементы | | | | | | | | | | |
| 11 | 13 | 15 | 17 | 20 | 25 | 27 | 31 | 32–34 | 53–54 | 64 | 67–68 |
| P | Mn | C | S | Cl | Zn | Cu | N | Co | Mo | I | Se |
| В организме человека | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7–8 | | 9 | 10 | 11 | 12 |
| O | C | H | N | Ca | P | K | S | Na | Cl | Mg | Fe |

Увеличение содержания элемента в организме по сравнению с его содержанием в окружающей среде называется *биологическим концентрированием*. В то же время живые организмы практически игнорируют такие широко распространенные в земной коре элементы, как кремний, алюминий и титан.

Массовая доля воды в живых системах варьирует в значительных пределах, принимая минимальные значения в спорах и достигая 99 % в планктоне. Массовая доля воды в организме мужчин равна примерно 60 %, в организме женщин — около 55 % (из-за более высокого содержания жира). В организме человека массовая доля воды минимальна в жировой ткани (10 %) и костной ткани (22 %), а максимальна в почках и крови (83 %).

Для устранения влияния содержания воды на кларки элементов, включая кислород и водород, образующих все остальные вещества живого организма, используют понятие *«сухая биомасса»*. Сухую биомассу получают удалением воды из исследуемого образца путем постепенного нагревания до 105 °С и последующего высушивания до постоянной массы при этой температуре. В таблице 10.2 приведены массовые доли элементов, рассчитанные на сырую и сухую биомассу животных.

В элементном составе живых организмов выделяют также минеральные, или зольные, вещества. Если образец сухой биомассы сжечь, в остатке — золе — останутся практически все элементы, кроме четырех главных, образующих летучие продукты сгорания: углекислый газ, пары воды, азот.

В настоящее время известно 109 химических элементов. Америций (№ 95) и все остальные элементы с большими порядковыми номерами получены только искусственным путем в лабораториях. Ряд радиоактивных элементов в природе не встречается или встречается в следовых количествах, не поддающихся оценке (технеций, прометий, поло-

**Таблица 10.2.** Массовые доли (ω, в %) четырех наиболее важных элементов для организма животных в сырой и сухой биомассе

| Сырая биомасса | | | Сухая биомасса | | |
|---|---|---|---|---|---|
| место | элемент | ω, % | место | элемент | ω, % |
| 1 | Кислород | 62,4 | 1 | Углерод | 46,5 |
| 2 | Углерод | 21,0 | 2 | Кислород | 18,6 |
| 3 | Водород | 9,7 | 3 | Азот | 10,0 |
| 4 | Азот | 3,1 | 4 | Водород | 7,0 |

ний, астат, франций, актиний, протактиний, нептуний, плутоний). Считается, что эти элементы в живых системах отсутствуют. Остальные 85 элементов регистрируются на том или ином количественном уровне во внутренних средах живых организмов, в том числе человека. Благородные газы (элементы VIIIA группы от гелия до радона) находятся в воздухе, причем концентрация радона в некоторых районах превышает допустимую. Очевидно, что какая-то масса благородных газов находится внутри организма, однако их содержание настолько мало, что достоверные данные по этому вопросу отсутствуют. Это же относится практически ко всем лантанидам (кроме церия и не встречающегося в природе прометия), ко всем элементам платиновой группы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина), а также к индию, танталу, гафнию и рению. Таким образом, 29 элементов обнаруживаются в организме в крайне малых количествах, достоверно не определяемых. Практически все ученые, занимающиеся проблемой медико-биологического значения химических элементов, сходятся во мнении, что перечисленные элементы являются примесными, их наличие в организмах объясняется фундаментальным законом природы — вторым началом термодинамики. Впервые мысль о том, что живое вещество содержит все химические элементы (точнее, встречающиеся в природе), высказал В. И. Вернадский. Остальные 56 элементов в живом веществе находятся в количествах, поддающихся более или менее достоверной оценке, однако только часть из них имеет существенное значение для жизнедеятельности.

### 10.1.1. Эссенциальные (жизненно необходимые) элементы

Как известно, из атомов углерода, водорода и кислорода состоит большинство органических молекул. Они входят в состав всего живого на Земле. Азот входит в состав абсолютно всех аминокислот и образованных ими белков; он является необходимым компонентом ДНК и РНК, без которых невозможна передача генетической информации от поколения к поколению. Сера входит в состав двух аминокислот (метионина и цистеина), а следовательно, и всех белков. Фосфор в виде фосфата входит в состав ДНК и РНК. Таким образом, углерод, водород, кислород, азот, сера и фосфор являются ключевыми элементами живого вещества — без них не может быть построена ни одна клетка. Эти элементы часто называют органогенами, подчеркивая их незаменимую роль в построении белков, углеводов, липидов и полинуклеотидов.

В организме человека на долю этих элементов приходится около 99 % всех атомов. В периодической системе Д. И. Менделеева органогены располагаются в самой верхней части — в пределах первых трех периодов. Для сравнения массы тех или иных элементов в организме человека часто пользуются таким понятием, как «условный человек». Условный человек имеет массу 70 кг и находится в возрасте, в котором все биохимические показатели относительно постоянны, т. е. находящийся в стационарном состоянии. В организме условного человека массы органогенов равны: кислород — 43 кг; углерод — 16 кг; водород — 7 кг; азот — 1,8 кг; фосфор — 780 г; сера — 140 г. Большая масса фосфора связана с тем, что организм человека имеет фосфатно-кальциевый скелет.

В настоящее время установлено, что еще 8 элементов являются абсолютно необходимыми для всех известных форм жизни на Земле; все они — металлы. К ним относятся магний, калий, кальций, марганец, железо, медь, цинк и молибден. Элементы, без которых жизнь в ее изученных формах невозможна, называются *эссенциальными*, или *биогенными*, элементами. Помимо абсолютно эссенциальных элементов, существуют элементы, эссенциальные только для некоторых организмов. Критерием эссенциальности элемента является наличие в организме хотя бы одной структуры, включающей этот элемент, физиологическая роль которой является существенной для данного организма. Все молекулы, находящиеся в организме, рано или поздно разрушаются; взамен им необходимо синтезировать новые. Искусственное устранение из среды обитания одного из эссенциальных элементов приводит к быстрой гибели организма.

К группе элементов, эссенциальных по отношению к некоторым организмам, относятся 16 элементов. Значение их для совокупности всего живого вещества различно. Например, натрий и хлор являются эссенциальными для подавляющего большинства организмов, но все же не для всех. В то же время бор считается необходимым для весьма ограниченного числа организмов — некоторых наземных растений, фитопланктона и диатомовых водорослей; причем в настоящее время выделено только одно соединение, встречающееся в живой природе — антибиотик боромицин из стрептомицетов. То же можно сказать и о ванадии, необходимом для некоторых грибов (из красного мухомора выделен амаванадин) и морских организмов (в асцидиях ванадий входит в состав ванадоцитов — так называемых зеленых кровяных телец).

Наконец, существует группа элементов, эссенциальность которых находится под вопросом. Это связано, с одной стороны, с неполным

| I A | II A | III B | IV B | V B | VI B | VII B | VIII B | I B | II B | III A | IV A | V A | VI A | VII A | VIII B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 H | полностью закрашенные клетки: доказано, что элемент является эссенциальным для всех изученных организмов | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 3 □ Li | 4 Be | ■ доказано, что элемент является эссенциальным для некоторых организмов (хотя бы для одного вида) | | | | | | | | 5 ■ B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 ■ F | 10 Ne |
| 11 ■ Na | 12 Mg | □ эссенциальность для некоторых организмов весьма вероятна, но не доказана | | | | | | | | 13 Al | 14 ■ Si | 15 P | 16 S | 17 ■ Cl | 18 Ar |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 ■ V | 24 ■ Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 ■ Co | 28 ■ Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 ■ As | 34 ■ Se | 35 ■ Br | 36 Kr |
| 37 □ Rb | 38 ■ Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 □ Cd | 49 In | 50 □ Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 ■ I | 54 Xe |
| 55 Cs | 56 ■ Ba | 57 – -71 | 72 Hf | 73 Ta | 74 □ W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 ■ Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |

**Рис. 10.1.** Эссенциальные и условно-эссенциальные элементы. В клетках № 57–71 помещены лантаниды

знанием функциональной роли тех или иных структур в живых системах, а с другой — с недостаточным совершенством методов исследований. Наличие условно-эссенциальных, элементов отражает динамический характер развития научных знаний.

На рисунке 10.1 представлен фрагмент длиннопериодного варианта периодической системы Д. И. Менделеева, в котором показано распределение по периодам и группам эссенциальных элементов; элементов, эссенциальных для некоторых организмов, и условно-эссенциальных элементов.

Для организма человека, как и для большинства организмов, эссенциальными являются натрий и хлор. Вместе с магнием, калием и кальцием эти элементы создают электролитный фон организма, обеспечивая проведение электрических сигналов и нервных импульсов. Их чаще всего так и называют: *элементы электролитного фона*. Их массы в организме условного человека равны: Ca — 1 кг; K — 140 г; Na — 100 г; Cl — 95 г; Mg — 19 г. Относительно большая масса кальция объясняется теми же причинами, что и большая масса фосфора: кальций входит в состав костной ткани.

Как уже отмечалось выше, пять *d*-металлов являются абсолютно эссенциальными: марганец, железо, медь, цинк и молибден. Они находятся в организмах в сравнительно небольших количествах (железа, как правило, несколько больше), входят в состав ферментов и обеспе-




**Рис. 10.2.** Эссенциальные и условно-эссенциальные элементы для организма человека

чивают регуляторную функцию, т. е. кинетический контроль метаболизма. Для организма человека эссенциальными являются также кобальт, входящий в состав витамина $B_{12}$, селен, являющийся необходимым компонентом глутатионпероксидазы, и иод, находящийся в гормонах щитовидной железы. Иод, селен и эссенциальные *d*-элементы часто называют микроэлементами, имея в виду их низкую массовую долю в биомассе. Их массы в организме условного человека равны: железо — 4,2 г; цинк — 2,3 г; медь — 72 мг; селен — 14 мг; иод — 13 мг; марганец — 12 мг; молибден — 9 мг; кобальт — 1,5 мг.

К группе условно-эссенциальных для человека элементов относятся фтор, кремний, ванадий, хром, никель и олово. Соединения этих элементов обнаруживаются в организме человека, а при недостаточном их поступлении регистрируются различные отклонения в функциях организма. Массы условно-эссенциальных элементов в организме условного человека равны: фтор — 2,6 г; кремний — 140 мг; олово — 14 мг; никель — 10 мг; хром — 6 мг; ванадий — 1,8 мг. Многие исследователи относят большинство этих элементов, особенно фтор и никель, также к эссенциальным. Распределение эссенциальных и условно-эссенциальных для организма человека элементов в периодической системе показано на рис. 10.2.

Эссенциальные *d*-элементы располагаются в периодической системе компактно, образуя так называемый остров биометаллов (Cr–Zn);

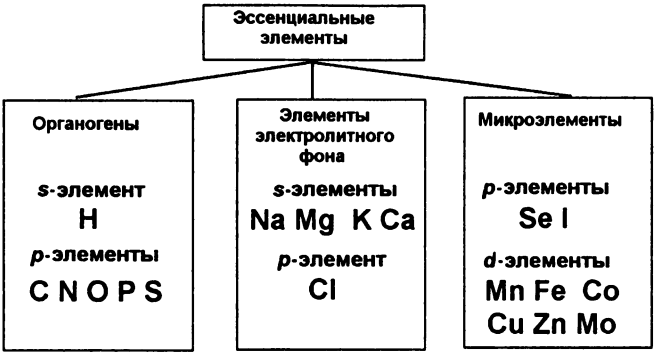



**Рис. 10.3.** Классификация эссенциальных элементов

отдельно расположен молибден — самый тяжелый эссенциальный металл. Самым тяжелым эссенциальным элементом является иод, его порядковый номер 53. Таким образом, все эссенциальные элементы находятся в верхней половине периодической системы.

Классификация эссенциальных для организма человека элементов представлена на рис. 10.3.

Помимо указанных выше эссенциальных и условно-эссенциальных для человека элементов, в организме человека находятся и другие элементы, среди них наиболее важными являются следующие (указаны только те элементы, массы которых в организме условного человека превышают 1 мг): рубидий — 680 мг; цирконий — 420 мг; стронций — 320 мг; сурьма — 320 мг; бром — 260 мг; свинец — 120 мг; ниобий — 110 мг; алюминий — 61 мг; кадмий — 50 мг; барий — 22 мг; бор — 20 мг; мышьяк — 18 мг; ртуть — 13 мг; скандий — 13 мг; золото — 10 мг; титан — 9 мг; теллур — 8 мг; цезий — 1,5 мг. Перечисленные элементы считаются примесными. В таблице 10.3 приведены средние значения массовых концентраций микроэлементов (эссенциальных и условно-эссенциальных) и примесных элементов в крови человека; нижняя граница приведенных концентраций составляет 0,1 мг/л.

Как видно из приведенных данных, концентрация в крови человека некоторых примесных элементов превышает концентрацию эссенциальных микроэлементов, например $\gamma(Rb)/\gamma(Se) = 14{,}6$. Для сравнения укажем, что наиболее низкие концентрации эссенциальных микроэлементов в крови человека имеют кобальт (0,0002 — 0,04 мг/л) и молибден ($\approx$ 0,001 мг/л).

**Таблица 10.3.** Средние значения массовых концентраций некоторых микроэлементов в крови человека

| Элемент | Массовая концентрация, мг/л |
|---|---|
| Железо | 447 |
| Цинк | 7,0 |
| Бром | 4,7 |
| Кремний | 3,9 |
| Рубидий | 2,49 |
| Медь | 1,01 |
| Фтор | 0,5 |
| Германий | ≈ 0,44 |
| Алюминий | 0,39 |
| Олово | ≈ 0,38 |
| Свинец | 0,21 |
| Селен | 0,17 |
| Бор | 0,13 |

Приведенные в табл. 10.3 данные являются средними, поскольку концентрации элементов в крови подвержены возрастным изменениям. Например, концентрация свинца с возрастом увеличивается, причем концентрация этого элемента в крови мужчин всегда несколько выше его концентрации в крови женщин. Концентрации эссенциальных микроэлементов и примесных микроэлементов изменяются при многих заболеваниях. Например, при язвенной болезни двенадцатиперстной кишки концентрация марганца увеличивается, а меди — уменьшается.

## 10.1.2. Биогеохимические провинции и эндемические микроэлементозы

Как уже отмечалось выше, жизнь всех организмов неразрывно связана с окружающей средой. Изменение концентраций элементов в среде обитания может существенно влиять на функциональное состояние организмов. В путевом журнале Марко Поло (1295 г.) было описано массовое поражение вьючного скота на границе Тибета и Туркестана. Значительно позднее установили, что заболевание было обусловлено избытком селена в этом регионе и повышенной концентрацией этого элемента в растениях. Аналогичные проявления избытка селена в сре-

де обитания были обнаружены и в других местностях. Военный хирург Т. Мэдисон отметил (1860 г.), что воспалительные процессы в ногах, потеря волос гривы и хвоста у лошадей, пасущихся в степях Южной Дакоты (США), прекращались после замены фуража. Возникновение патологии при поступлении избытка селена — типичный пример *микроэлементоза*.

По определению российского ученого А. П. Авцына, микроэлементозами называются патологические процессы, вызванные дефицитом, избытком и дисбалансом микроэлементов в организме.

Некоторые микроэлементозы известны с античных времен. Например, Гиппократ (370 г. до н. э.) описал некоторые клинические признаки отравления свинцом (в Древнем Риме водопроводные трубы изготовляли из свинца; пищу и вино готовили в посуде со свинцовым покрытием, так как считалось, что это улучшает вкус). Признаки отравления свинцом называли сатурнизмом. Это безусловное свидетельство того, что уже в то время заболевание связывалось с отравлением именно свинцом. Известно, что металлам, упомянутым в Ветхом Завете, а также ртути приписывалась в древности связь с известными на тот момент небесными телами: золото — Солнце, серебро — Луна, медь — Венера, железо — Марс, свинец — Сатурн, олово — Юпитер, ртуть — Меркурий. Известное еще в древности отравление ртутью называлось меркуриализмом.

Классический пример микроэлементоза, связанного с дефицитом микроэлемента, — эндемический зоб. В середине XIX в. было доказано, что недостаток иода в почве, воде и, как следствие, — в продуктах питания вызывает эндемический зоб, однако только в конце XIX в. немецким химиком Е. Бауманом было установлено, что иод накапливается в щитовидной железе, и его концентрация при эндемическом зобе уменьшается именно в щитовидной железе.

Многочисленные наблюдения за проявлениями массовых заболеваний животных, появлением необычных растений в отдельных регионах (например, при избытке цинка развивается так называемая галмейная флора) послужили основой для поисков причин возникновения микроэлементозов и их лечения.

Известно, что неравномерное распространение химических элементов в пространстве является характерным свойством геохимической структуры земной коры. Среднее значение кларка элемента в земной коре характеризует так называемый геохимический фон. Значительные и стабильные отклонения кларка какого-либо элемента в определенном регионе называются геохимическими аномалиями. Для характе-

ристики интенсивности аномалий В.И.Вернадский использовал кларк концентрации $K_к$:

$$K_к = \frac{K_{лок}}{K_{средн}},$$

где $K_{лок}$ — кларк элемента в определенном локусе (лат. *locus* — место); $K_{средн}$ — среднее значение кларка элемента в земной коре.

Местности с однотипными аномалиями объединяются в геохимические провинции; на уровне биосферы их называют *биогеохимическими провинциями*. Биогеохимические провинции могут быть как обеднены каким-либо элементом ($K_к < 1$), так и обогащены ($K_к > 1$) им. В биогеохимических провинциях часто, но не обязательно всегда, проявляются микроэлементозы. Например, селенодефицитные районы обнаружены в Бурятии, штате Орегон (США), в некоторых районах Шотландии, Новой Зеландии, Эстонии. В Китае имеется так называемый селенодефицитный пояс, простирающийся от северо-востока до юго-запада Китая и охватывающий 40 провинций. В этих регионах выявляется миокардиопатия, называемая болезнью Кешана. Она излечивается с помощью препаратов, содержащих селенит натрия $Na_2SeO_3$.

В Северном Казахстане повышена концентрация титана, свинца и меди, в Приуралье — меди и кобальта, на Восточно-Европейской равнине — циркония. В биогеохимических провинциях с избытком микроэлемента повышенная его концентрация прежде всего наблюдается в фотосинтезирующих организмах. По аномально высокой концентрации элемента в растении в ряде случаев находят небольшие залежи полезных ископаемых. Таким образом, например, были открыты месторождения урана на юго-востоке США, месторождения молибдена в Британской Колумбии (Канада).

В последнее время опасность развития эндемических микроэлементозов уменьшается в связи с процессами глобализации и использования в развитых странах продуктов питания, произведенных в разных регионах, поскольку именно продукты питания являются в основном источником избытка микроэлементов. Причиной дефицита микроэлементов является преимущественное потребление продуктов питания, произведенных в местности с недостатком этого элемента. Это наиболее характерно для слаборазвитых стран Африки и некоторых регионов Юго-Восточной Азии, где продукты питания имеют исключительно местное происхождение (за исключением гуманитарной помощи). Поступление элементов с питьевой водой существенно только для двух элементов: фтора и стронция. В таблице 10.4 приведена ориентировоч-

**Таблица 10.4.** Средняя суточная потребность человека в некоторых эссенциальных элементах, поступающих с пищей

| Элемент | Суточная потребность |
|---|---|
| Калий | 2,5–5 г |
| Хлор | 2 г |
| Фосфор | 1,2 г |
| Натрий | 1 г |
| Сера | 1 г |
| Кальций | 0,8 г |
| Магний | 0,4 г |
| Железо | 14 мг |
| Цинк | 8–22 мг |
| Фтор | 3 мг |
| Иод | 100–150 мкг |

ная потребность человека в некоторых эссенциальных элементах, поступающих с пищей.

Потребность в таких элементах, как медь, марганец, молибден, селен, а также никель, хром и ванадий очень мала, и в настоящее время достоверно не установлена.

Практически все эссенциальные и условно-эссенциальные микроэлементы в количествах, превышающих потребности организма, оказывают токсическое действие. Многие примесные элементы, не оказывающие существенного воздействия на организм в небольших количествах, становятся опасными даже при незначительном увеличении их поступления.

### 10.1.3. Токсичные элементы

Особенно опасными считают кадмий, ртуть и свинец, а также бериллий и таллий. За исключением бериллия, особо токсичные металлы находятся в нижней части периодической системы. Выделение перечисленных металлов в особую группу связано с тем, что они регулярно циркулируют в биосфере под действием антропогенных факторов и оказывают на нее влияние. Например, масса ртути, попадающей в биосферу за счет естественных природных процессов (выделение с газами из земной коры и океана), превышает массу ртути, производимой человечеством, однако именно промышленным образом полученная ртуть активно циркулирует в биосфере за счет более локально-

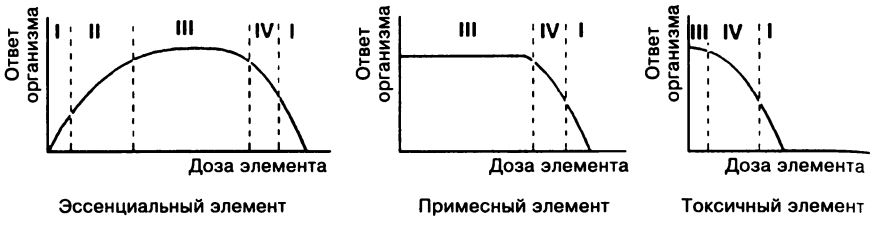



**Рис. 10.4.** Типизированные кривые «доза–биологический ответ» для эссенциальных, примесных и токсичных элементов: I — состояния, не совместимые с жизнью; II — дефицит эссенциального элемента, вызывающий снижение интенсивности метаболизма; III — нормальный уровень метаболизма; IV — избыток элемента, вызывающий снижение интенсивности метаболизма

го и концентрированного ее выделения в среду обитания, и пусть ограниченного, но все равно достаточно широкого применения ее соединений в различных сферах деятельности людей. В медицине используется до 13 % производимой ртути, в том числе в стоматологии около 3 %.

Токсичные металлы имеют значительно меньшие по сравнению с эссенциальными элементами токсические дозы. Например, токсические дозы железа, меди и кобальта составляют 200, 250 и 500 мг соответственно. Токсические дозы ртути и свинца равны 0,4 мг и 1 мг соответственно.

Итак, все химические элементы, встречающиеся в организме человека, можно разделить на три большие группы: эссенциальные, примесные и токсичные. Критерием, позволяющим отнести элемент к той или иной группе, является биологическая реакция на увеличение его количества в организме. На рисунке 10.4 показаны типизированные кривые «доза–биологический ответ» для элементов разных групп приведенной выше классификации.

На рисунке 10.4 отчетливо видны различие в кривых «доза–биологический ответ». Для примесных и токсичных элементов отсутствуют начальные сегменты, соответствующие низкой (II) и фатально низкой (I) интенсивности обменных процессов, вызываемой недостаточной дозой элемента. Сегмент II может соответствовать проявлению микроэлементоза так же, как и сегмент IV, соответствующий избытку элемента. Доза элемента, соответствующая нижней границе сегмента IV, называется *токсической*, а верхней границе сегмента IV — *летальной*. Сегмент III, соответствующий оптимальному состоянию организма, резко сужен для токсичных элементов по сравнению с эссенциальными и примесными. Интересно, что сегмент III для примесных элемен-

тов чаще бывает шире, чем для эссенциальных. Например, при содержании иода (эссенциального элемента) в организме условного человека на уровне 11–20 мг, токсическая доза иодида составляет 2 мг, соответственно при содержании брома (примесный элемент) 260 мг токсическая доза бромида считается равной 3 г.

Многие элементы находятся в живых системах в виде комплексных соединений, поэтому мы и переходим к рассмотрению их строения.

## 10.2. Строение комплексных соединений

### 10.2.1. Общие положения

Латинское слово *complexus* означает сочетание. Действительно, комплексные соединения часто получаются «сочетанием» более просто устроенных соединений, которые могут существовать и независимо друг от друга. Например:

$$Al(OH)_3 + KOH \rightarrow K[Al(OH)_4]$$
$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

Обратим внимание в приведенных примерах на следующее важное обстоятельство: атом алюминия имеет степень окисления +3, однако он образует 4 ковалентные связи; атом цинка со степенью окисления +2 образует также 4 ковалентные связи. Наличие некоего атома, у которого число ковалентных связей превышает степень окисления, является одним из признаков большинства комплексных соединений. Это является следствием того, что в комплексных соединениях хотя бы часть связей образуется по донорно-акцепторному механизму.

Впервые свойства и строение комплексных соединений были объяснены в рамках координационной теории, предложенной в 1893 г. швейцарским химиком А. Вернером. Согласно этой теории центральный атом, в большинстве случаев в форме катиона, координирует вокруг себя некоторое число анионов или молекул, которые называются *лигандами*. Центральный атом вместе с координированными лигандами образует внутреннюю координационную сферу, которую при записи формулы заключают в квадратные скобки.

Так, в первом из приведенных примеров внутренней координационной сферой является анион $[Al(OH)_4]^-$. Заряд аниона в этом случае компенсируют катионы $K^+$, находящиеся во внешней координационной сфере. Во втором примере внутренняя координационная сфера —

катион $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, а во внешней координационной сфере находятся ионы $OH^-$.

Существуют и такие комплексные соединения, в которых внешняя координационная сфера отсутствует, например $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

В общем случае строение комплексного соединения можно представить следующим образом: $[M(L)_n]^{z-nx}$, где $M^{z+}$ — атом-комплексообразователь; $L^{x-}$ — лиганд; $n$ — число лигандов. Величина $z$ может принимать значение 0, как, например, в комплексном соединении $[Fe(CO)_5]$. Для всех электронейтральных лигандов (в приведенных примерах $NH_3$ и CO) $x = 0$. Если $z - nx > 0$, то комплексная частица называется *катионным комплексом*, если же $z - nx < 0$ — комплексная частица называется *анионным комплексом*; для молекулярных комплексов соблюдается условие $z = nx$. Комплексные соединения часто называют координационными. Эти термины в современной химии равнозначны. В некоторых случаях для комплексных соединений и комплексных ионов используется термин *комплекс*.

В ходе реакций комплексообразования происходит перенос электронной пары, т. е. образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:

$$M^{z+} + nL^{x-} \leftrightarrows [M(L)_n]^{z-nx}$$

В реакции комплексообразования лиганды являются основаниями Льюиса, а центральный атом — кислотой Льюиса. Такая трактовка принята относительно так называемых классических комплексных соединений, однако в некоторых случаях это не соблюдается. Например, в ионе гидроксония $H_3O^+$ акцептор электронной пары — ион водорода, но центральное положение занимает атом кислорода, для которого и соблюдается условие превышения числа ковалентных связей (3) над абсолютным значением степени окисления (–2). Аналогичными являются рассуждения относительно строения иона аммония $NH_4^+$ (центральный атом — азот — донор электронной пары). Вопрос заключается в том, стоит ли такие частицы считать комплексными.

Четкого общепринятого определения комплексных соединений в настоящее время не существует.

## 10.2.2. Номенклатура комплексных соединений

Для составления названия комплексной частицы (катиона, аниона, молекулы) указывают в следующем порядке: число лигандов, названия лигандов, центральный атом.

Для указания числа лигандов используют греческие числовые приставки: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д. При наличии одного лиганда приставка моно- обычно опускается. Если в названии лиганда уже имеется числовая приставка, например этилендиамин, триметиламин и др., то перед названиями таких лигандов используют умножающие приставки бис- вместо ди-, трис- вместо три-, тетракис- вместо тетра- и т. д.

К названиям анионных лигандов добавляется гласная -о-: $S_2O_3^{2-}$ — тиосульфато-, $SO_3^{2-}$ — сульфито-, $C_2O_4^{2-}$ — оксалато-. Аналогично для анионов органических кислот: салицилато-, цитрато-, тартрато- и т. д. Суффикс –ид в названиях анионов заменяется на гласную -о-: $F^-$ — фторо-, $Cl^-$ — хлоро-, $Br^-$ — бромо-, $I^-$ — иодо-, $CN^-$ – циано-, $OH^-$ — гидроксо-. Для гидросульфид-иона $HS^-$ применяется название меркапто-, для сульфид-иона $S^{2-}$ — тио-. Некоторые ионы, такие, как тиоцианат $SCN^-$, нитрит $NO_2^-$ и др., имеют по два разных донорных атома, их названия как лигандов зависят от способа координации и будут приведены ниже. Для нейтральных лигандов используются немодифицированные названия: пиридин, метиламин, мочевина и др. Исключения составляют: вода — аква- и аммиак — аммин. Группы CO и NO, если они связаны непосредственно с атомом металла, называются соответственно карбонил- и нитрозил-. В том случае если во внутренней координационной сфере находятся несколько лигандов, их перечисляют в алфавитном порядке, но сначала анионные, а затем — нейтральные.

Центральный атом в катионных и молекулярных комплексах называется так, как называется данный элемент в периодической системе и не имеет отличительного суффикса. Название центрального атома в анионных комплексах производят от латинского корня с добавлением суффикса — ат, например: Fe — феррат, Cu — купрат, Ag — аргентат, Au — аурат, Pb — плюмбат, Ni — никколат, Sn — станнат, Mn — манганат, Hg — гидраргират. После названия комплексообразователя в круглых скобках римской цифрой указывают степень его окисления. Для элементов с постоянной степенью окисления в соединениях (магний, цинк, алюминий и др.) этого не требуется.

Используем приведенные номенклатурные правила, чтобы назвать уже приведенные выше комплексные соединения: $K[Al(OH)_4]$ — тетрагидроксоалюминат калия; $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ — гидроксид тетраамминцинка; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлородиамминплатина (платина имеет переменную степень окисления, однако в данном случае она однозначно определяется как +2 из электронейтральности комплекса); $[Fe(CO)_5]$ — пентакарбонилжелезо.

### 10.2.3. Типичные комплексообразователи

Комплексообразователем в той или иной степени может быть практически любой элемент. Например, в гидрофторид-ионе $HF_2^-$ ион водорода формально можно рассматривать как центральный атом, поскольку он является акцептором электронных пар двух фторид-ионов, и число его ковалентных связей (2) превышает степень окисления (+1). Роль неметалла как комплексообразователя ограничена тем, что донорным атомом в лиганде должен быть атом более электроотрицательного элемента, поэтому неметаллы образуют преимущественно комплексные анионы, например $Cs_2[XeF_8]$ — октафтороксенат(VI) цезия, $Na_3[PS_4]$ — тетратиофосфат(V) натрия.

У типичных металлов комплексообразующая способность выражена слабо. Щелочные металлы образуют практически только катионные комплексы. Например, в водных растворах катионы щелочных металлов существуют в виде неустойчивых аквакомплексов, например $[Li(H_2O)_4]^+$ — тетрааквалитий-ион, $[K(H_2O)_6]^+$ — гексааквакалий-ион. Гидраты многих солей натрия выделяются из водных растворов в виде устойчивых кристаллогидратов, которые также рассматриваются как комплексные соли. Однако ионы большего радиуса ($K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$) не способны удерживать молекулы воды и кристаллизуются в безводном виде. Двухзарядные ионы щелочно-земельных металлов ($Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$) сильнее удерживают молекулы воды, поэтому их некоторые соли выделяются из растворов в виде кристаллогидратов, например $[Sr(H_2O)_4](NO_3)_2$ — нитрат тетрааквастронция, $[Ba(H_2O)_3](ClO_4)_2$ — перхлорат триаквабария. Выделен в твердом виде относительно устойчивый аммиакат кальция: $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$ — хлорид тетраамминкальция.

Наибольшая способность к образованию комплексов выражена у *d*-металлов. Они в большинстве своем способны образовывать катионные, молекулярные и анионные комплексы. На примере никеля: $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ — хлорид гексаамминникеля(II) — катионный комплекс, $[(Ni(CO)_4]$ — тетракарбонилникель — молекулярный комплекс, $K_2[Ni(CN)_4]$ — тетрацианоникколат(II) калия — анионный комплекс.

В большинстве случаев атом комплексообразователя имеет положительный заряд, поэтому в качестве лигандов преимущественно выступают отрицательно заряженные ионы или полярные молекулы. Лиганды, как правило, имеют одну или несколько неподеленных пар электронов. В некоторых случаях молекулы лигандов не содержат неподеленные пары электронов, но имеют электроны, образующие π-связи (бензол и его гомологи, этилен и его гомологи и др.).

Одной из важнейших характеристик комплексных соединений является координационное число. Его можно осмыслить как число σ-связей, образующихся между атомом-комплексообразователем и лигандами. Между центральным атомом и лигандами действуют силы притяжения, между лигандами — силы отталкивания. Баланс противоположно направленных сил наступает при определенном значении координационного числа.

### 10.2.4. Основы теории ЖМКО

Сродство ионов к различным лигандам в первом приближении можно оценить с помощью концепции ЖМКО — жестких и мягких кислот и оснований. В основе этой концепции лежит электронная теория кислот и оснований Г. Льюиса. Кислотами по Льюису являются частицы, содержащие атомы-акцепторы электронов, а основаниями — атомы-доноры электронов. В соответствии с этим ионы металлов ($Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Pb^{2+}$ и др.) являются кислотами. Оксид- и сульфид-ионы рассматриваются как основания. По Р. Пирсону, предложившему концепцию ЖМКО (1963 г.), мягкие частицы характеризуются наличием достаточно большого радиуса и низкого заряда. Сочетание этих факторов обусловливает большую поляризуемость частицы. Для жестких частиц, наоборот, характерен достаточно высокий заряд при небольшом радиусе. Жесткие частицы трудно поляризуются. Внутри группы по мере продвижения вниз по периодической системе для ионов одинаковых зарядов наблюдается переход от жестких частиц к мягким (оксид-ион — жесткое основание, а сульфид-ион — мягкое; ион алюминия — жесткая кислота, ион таллия — мягкая кислота и т.д.). Мягкие кислоты предпочтительней координируют мягкие основания, а жесткие кислоты — жесткие основания. Таким образом, мягкие кислоты (ионы свинца, ртути, таллия) имеют большее сродство к серосодержащим лигандам, а жесткие (ионы магния, кальция) — к кислород- и азотсодержащим лигандам.

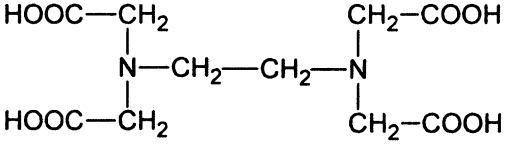
### 10.2.5. Дентатность лигандов

Лиганды, образующие только одну σ-связь с атомом-комплексообразователем, называются *монодентатными*. К ним относятся галогенид-ионы, цианид-ион, гидроксид-ион, молекулы $NH_3$, CO, $H_2O$ и др. Термин дентатность происходит от лат. *dentalus* — имеющий зубы. Монодентатные лиганды могут «укусить» комплексообразователь только

одним «зубом», т. е. образовать только одну σ-связь. Координационное число комплексообразователя равно числу лигандов только в том случае, если все лиганды в координационной сфере являются монодентатными.

Лиганды, образующие по две σ-связи с комплексообразователем, т.е. занимающие по два места во внутренней координационной сфере, называются *бидентатными* («двузубыми») лигандами. К ним относятся двухзарядные анионы: $C_2O_4^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $S^{2-}$ и др., однозарядные анионы с двумя донорными атомами: $NH_2–CH_2–COO^-$, молекулы с двумя донорными атомами: $NH_2–CH_2–CH_2–NH_2$. Координационное число меди равно 4 в каждом из приведенных ниже примеров ее комплексных соединений, хотя во внутренней координационной сфере каждого из них находятся только по два лиганда: $[Cu(NH_2–CH_2–CH_2–NH_2)_2]Cl_2$ — хлорид бис (этилендиамин) меди(II) — катионный комплекс, $[Cu(NH_2–CH_2–COO^-)_2]$ — диглицинатомедь(II) — молекулярный комплекс, $K_2[Cu(S_2O_3)_2]^{2-}$ — дитиосульфатокупрат(II) калия — анионный комплекс.

Лиганды могут быть также тридентатными, тетрадентатными и т. д. Общее название таких лигандов — полидентатные. Среди них особое значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота — гексадентатный лиганд.

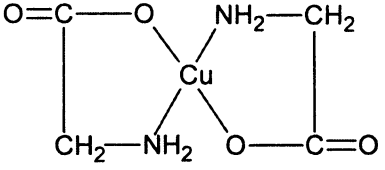


Этилендиаминтетрауксусная кислота

Донорными атомами в приведенном соединении являются оба атома азота и по одному атому кислорода в каждой из четырех карбоксильных групп. Для написания формулы этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее анионов (этилендиаминтетраацетатов — ЭДТА) нередко используют обозначения $H_4Y$, $H_3Y^-$, $H_2Y^{2-}$ и т. д. В лабораторной практике часто используют натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — $Na_2$ЭДТА, формулу которой можно записать как $Na_2H_2Y$. В медицине используют комплексную кальциевую соль — CaЭДТА. ЭДТА образуют прочные комплексы почти со всеми металлами (кроме щелочных). Особенностью их взаимодействия является независимость величины молярного соотношения металл/ЭДТА от заряда иона металла, которое почти всегда равно 1:1.

## 10.2.6. Классификация комплексных соединений

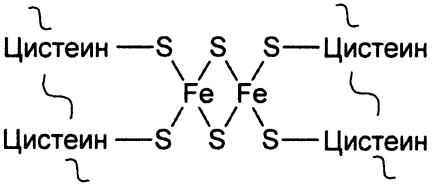
Полидентатные лиганды с двумя и более донорными атомами образуют хелатные комплексы. Название происходит от греческого слова *chelate* — клешня. В хелатных комплексах лиганд образует с атомом — комплексообразователем один или несколько циклов, в результате чего комплексообразователь оказывается как бы захваченным клешней рака. Примером хелатного комплекса является соединение меди (II) с глицином ярко-синего цвета. В этом комплексе образуются два пятичленных цикла, каждый из которых включает атом меди.




Диглицинатомедь(II)

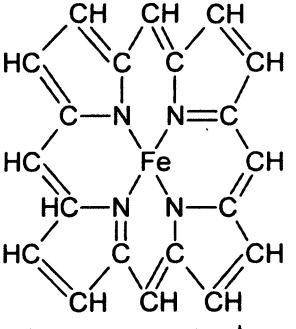
Другим важным классом комплексных соединений являются полиядерные комплексы. Для них характерно наличие нескольких координационных центров, т. е. центральных атомов с координированными лигандами. Связи между отдельными координационными центрами осуществляются за счет мостиковых лигандов. Мостиковым лигандом может быть любой бидентатный лиганд. Железосеросодержащие белки (ЖСБ) являются, по-видимому, наиболее ранними в эволюционном отношении белками, содержащими атомы металлов. Они относятся к природным полиядерным комплексам, содержащим от 2 до 8 координационных центров, — атомов железа, соединенных атомами серы.

Мостиковым лигандом является сульфид-ион, имеющий четыре пары электронов, из которых для связывания используются две: по одной паре на каждый из двух ионов железа (II):



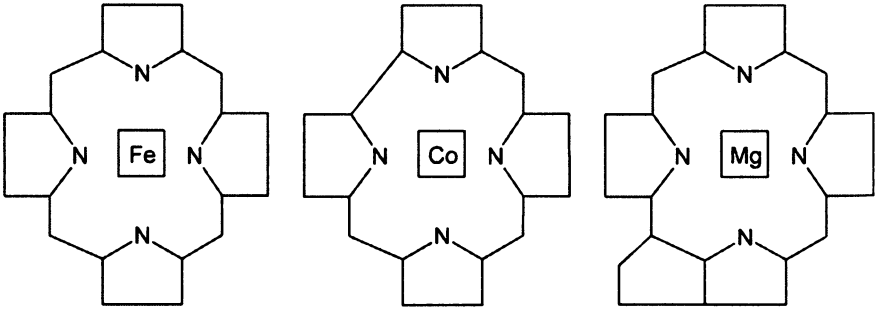

Еще один важный класс комплексных соединений образуют макроциклические комплексы. Они образованы полидентатными циклическими лигандами, внутри которых размещается центральный атом.

Лиганд называется в этом случае *хозяином*, а центральный атом — *гостем*. «Гость», размещенный во внутренней полости «хозяина», в какой-то степени изолирован от окружающей среды. Принцип макроциклического связывания широко распространен в природе. Родоначальной структурой многих макроциклических соединений является порфин — соединение, содержащее четыре пиррольных кольца, соединенных метиленовыми мостиками, и сопряженную систему двойных связей. Порфин образует комплексы со многими металлами: железом, кобальтом, медью, ванадием и др.




Комплекс железа с порфином

К макроциклическим соединениям относятся, например, хлорофилл, гемоглобин, цианокобаламин. Они отличаются в деталях строением углеродного скелета. Ниже приведены упрощенные формулы σ-скелета (без атомов водорода) порфина (основы гема), коррина (основы цианокобаламина) и хлорина (основы хлорофилла).




Порфин Коррин Хлорин

Как видно из представленных формул, в коррине в отличие от порфина два пиррольных кольца соединены не через атом углерода, а не-

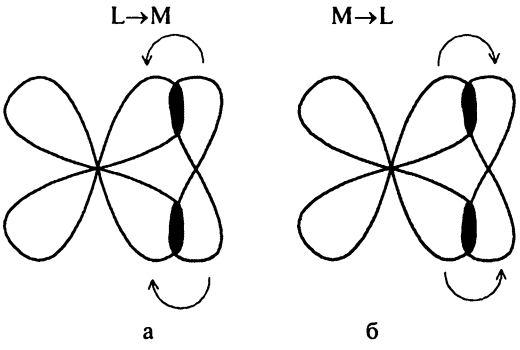
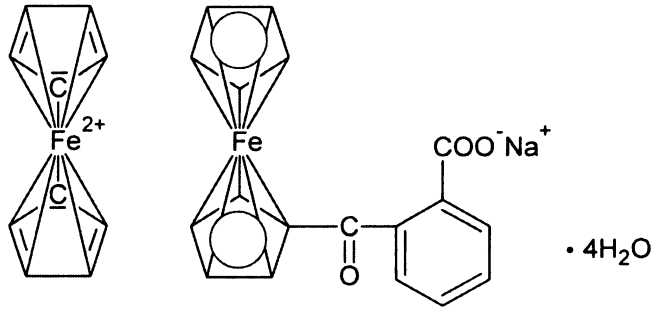



**Рис. 10.5.** Сравнение донорно-акцепторного (а) и дативного (б) механизмов образования связи

посредственно друг с другом. Хлорин отличается от порфина дополнительным циклопентановым кольцом.

Металлоцены представляют собой особый класс комплексных соединений, в которых лигандами являются циклические ненасыщенные частицы: бензол $C_6H_6$, циклопентадиенил-ион $C_5H_5^+$ и др. В молекуле дибензолхрома $Cr(C_6H_6)_2$ атом хрома находится между двумя молекулами бензола. По шесть электронов делокализованной π-связи каждой молекулы бензола акцептируются на шесть вакантных гибридных орбиталей атома хрома (в гибридизацию вовлечены две $3d$, одна $4s$ и три $4p$ орбитали — $d^2sp^3$-гибридизация). Такое взаимодействие (L → M) является примером образования связи по донорно-акцепторному механизму. В то же время спаренные электроны валентного уровня атома хрома акцептируются на вакантных орбиталях атомов углерода бензола (при образовании π-связи за счет перекрывания чистых $p$-орбиталей атомов углерода из шести атомных орбиталей образуются шесть молекулярных орбиталей, из которых только три заняты). Передача электронной плотности от атома комплексообразователя к лиганду (M → L) приводит к образованию связи по дативному механизму (рис. 10.5).

Таким образом, за счет донорно-акцепторного и дативного взаимодействий в молекуле дибензолхрома возникает сложная структура из 18 электронов, взаимодействующих одновременно с 13 ядрами. Молекула ферроцена — циклопентадиенилжелеза $Fe(C_5H_5)_2$ также образуется за счет донорно-акцепторного и дативного взаимодействия. В медицине используется в качестве лекарственного средства при дефиците железа ферроцерон — производное ферроцена.




Ферроцен Ферроцерон

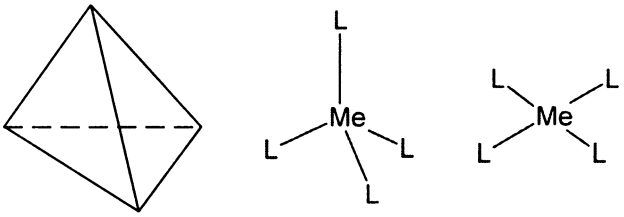
Расположение атомов металлов между двумя циклическими структурами внешне напоминает бутерброд, поэтому другое название металлоценов — *сэндвичевые соединения.*

## 10.2.7. Пространственное строение комплексов

Геометрическая форма комплексных молекул и ионов в большинстве случаев удовлетворительно описывается с помощью метода валентных связей. Пространственное строение комплекса определяется типом гибридизации атомных орбиталей центрального атома.

Рассмотрим пространственное строение иона $[Ag(NH_3)_2]^+$. Электронная конфигурация атома серебра может быть представлена так: [Kr] $4d^{10}5s^1$. При образовании иона $Ag^+$ атом теряет *s*-электрон внешнего уровня. Электронная конфигурация иона серебра [Kr] $4d^{10}5s^0$. Для акцептирования двух неподеленных пар двух атомов азота ион серебра должен предоставить две вакантные орбитали. Если бы в образовании ковалентных связей (по донорно-акцепторному механизму) принимали участие чистые *s*- и *p*-орбитали, связи Ag–N были бы неравноценными, т. е. различались бы по длине и энергии, однако это находится в противоречии с экспериментальными данными. Для объяснения равноценности связей используется модель *sp*-гибридизации: при акцептировании электронных пар атомов азота одна 5*s*-орбиталь и одна 5*p*-орбиталь выравниваются по энергии и форме. Таким образом, координационному числу 2 соответствует *sp*-гибридизация атомных орбиталей центрального атома; геометрия таких молекул или ионов линейная: $[NH_3–Ag–NH_3]^+$.

Комплексные соединения с координационным числом 2 встречаются сравнительно редко. Наиболее распространены комплексы с ко-




а б в

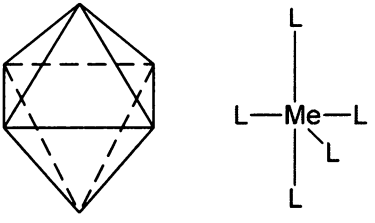
**Рис. 10.6.** Конфигурации, соответствующие координационному числу 4: а — тетраэдр; б — тетраэдрическое расположение лигандов вокруг центрального атома; в — плоскоквадратное расположение лигандов вокруг центрального атома

ординационными числами 4 и 6. Более 90 % известных в настоящее время комплексных соединений имеют в своем составе комплексообразователь с этими координационными числами.

Для описания геометрии комплексных соединений пользуются понятием *координационных полиэдров* (многогранников). Координационным полиэдром называют молекулярный многогранник, вершинами которого служат лиганды, непосредственно связанные с центральным атомом-комплексообразователем. Число вершин полиэдра равно координационному числу центрального атома, а его ребрами являются отрезки прямых, попарно соединяющих лиганды.

Комплексы с координационным числом 4 могут быть как тетраэдрическими, так и плоскоквадратными. Тетраэдрической конфигурации соответствует $sp^3$-гибридизация: одна *ns*-орбиталь и три *np*-орбитали образуют четыре $sp^3$-гибридные орбитали, ориентированные к четырем вершинам тетраэдра. Примером такого комплекса является ион тетраамминцинка $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Планарная квадратная форма комплекса объясняется $dsp^2$-гибридизацией: одна $(n-1)d$-орбиталь, одна *ns*-орбиталь и две *np*-орбитали образуют четыре $dsp^2$-гибридные орбитали, которые ориентированы в одной плоскости под углом 180° (рис. 10.6). Такое строение имеет, в частности, ион тетраамминплатины $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. Плоский квадрат — вырожденный случай тетраэдра.

Практически все комплексы с координационным числом 6 имеют октаэдрическую конфигурацию, объясняемую $d^2sp^3$-гибридизацией. Две $(n-1)d$- или *nd*-орбитали, одна *ns*-орбиталь и три *np*-орбитали образуют шесть $d^2sp^3$-гибридных орбиталей, ориентированных к шести вершинам октаэдра (рис. 10.7). Пример октаэдрического комплекса — ион гексаамминникеля $[Ni(NH_3)_6]^{3+}$.

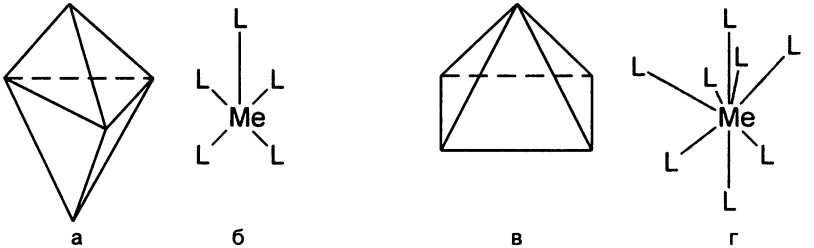



а б

**Рис. 10.7.** Конфигурация, соответствующая координационному числу 6: а — октаэдр; б — октаэдрическое расположение лигандов вокруг центрального атома

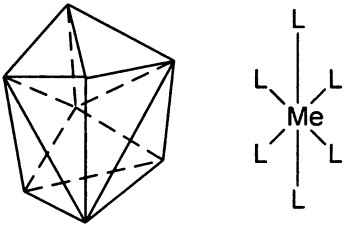
Реже встречаются комплексы с координационным числом 5. В этом случае одна $(n-1)d$- или $nd$-орбиталь, одна $ns$-орбиталь и три $np$-орбитали образуют пять $dsp^3$-гибридных орбиталей. Они образуют тригональную бипирамиду, пример — пентахлорокадмиат-ион $[CdCl_5]^{3-}$, или квадратную пирамиду, пример — пентацианоникколат(II)-ион $[Ni(CN)_5]^{3-}$ (рис. 10.8). Многие комплексы с координационным числом 5, особенно образованные разными лигандами, имеют промежуточную конфигурацию между двумя указанными типами.

Переходные элементы 5-го и 6-го периодов могут иметь координационные числа больше 6. Например, четыре $(n-1)d$- или $nd$-орбитали, одна $ns$-орбиталь и три $np$-орбитали образуют восемь $d^4sp^3$-гибридных орбиталей. Одним из правильных многогранников с восемью вершинами является куб. Однако при расположении лигандов в вершинах куба значительным становится отталкивание между лигандами. Силы отталкивания уменьшаются, если восемь гибридных орбиталей ориен-




а б в г

**Рис. 10.8.** Конфигурации, соответствующие координационному числу 5: а — тригональная бипирамида; б — тригонально-бипирамидальное расположение лигандов вокруг центрального атома; в — квадратная пирамида; г — квадратно-пирамидальное расположение лигандов вокруг центрального атома




а б

**Рис. 10.9.** Конфигурация, соответствующая координационному числу 8: а — додекаэдр; б — додекаэдрическое расположение лигандов вокруг центрального атома

тируются к вершинам додекаэдра. Пример — октафторомолибдат(VI)-ион $[MoF_8]^{2-}$ (рис. 10.9).

Описанные формы координационных полиэдров часто подвергаются искажению, особенно в тех случаях, когда в координационной сфере находятся, по крайней мере, два разных типа лигандов.

Координационному числу 12 (очень редкий случай) соответствует *икосаэдр*.

Тетраэдр, куб, октаэдр, додекаэдр и икосаэдр — правильные многогранники. Они были известны еще в Древней Греции и назывались платоновыми телами. По Платону, они олицетворяли четыре стихии: тетраэдр — огонь, куб — землю, икосаэдр — воду и октаэдр — воздух. Додекаэдр символизировал все мироздание и получил название *пятой сущности* (лат. *quinta* essential, квинтэссенция).

## 10.2.8. Элементы теории поля лигандов

Некоторые важные свойства комплексных соединений, в первую очередь спектральные и магнитные, не могут быть объяснены исходя из теории валентных связей. Известно, что комплекс диамагнитен (выталкивается из магнитного поля), если в его структуре отсутствуют неспаренные электроны. При наличии неспаренных электронов комплекс обладает парамагнитными свойствами (втягивается в магнитное поле).

Наличие или отсутствие спаренных электронов может быть объяснено с помощью теории поля лигандов. Основная идея этой теории заключается в том, что лиганды, окружающие центральный атом, искажают взаимную ориентацию *d*-орбиталей, вызывая тем самым расщепление *d*-подуровня по энергии.

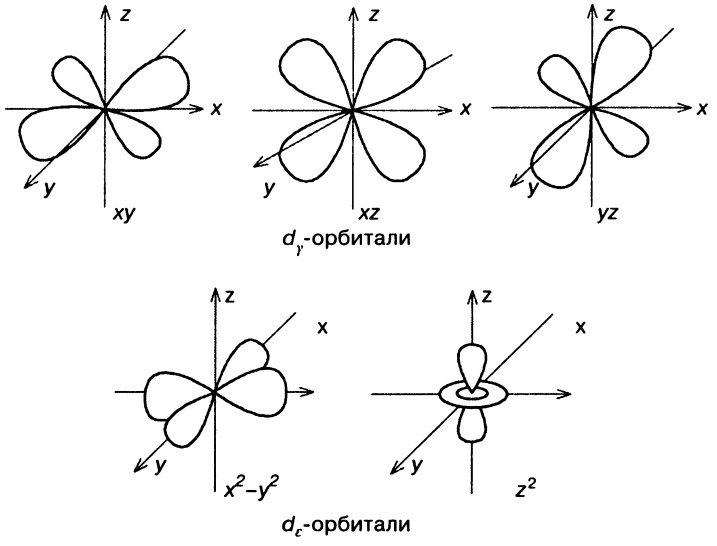



**Рис. 10.10.** Взаимная ориентация *d*-орбиталей

Рассмотрим это явление более подробно. Орбитали *d*-подуровня имеют четырехлепестковую форму. В трехмерной системе координат пять *d*-орбиталей ориентируются двумя разными способами. Электронная плотность трех орбиталей концентрируется по биссектрисам в промежутках между осями. Такие орбитали обозначаются $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$. Общее обозначение этой группы орбиталей — $d_\gamma$. Электронная плотность двух других орбиталей ориентирована вдоль осей, одной — вдоль оси z ($d_{z2}$), а другой — вдоль осей x и y ($d_{x2-y2}$). Общее обозначение этой группы орбиталей — $d_\varepsilon$ (рис. 10.10).

В изолированном атоме орбитали *d*-подуровня имеют одинаковую энергию. При образовании октаэдрического комплекса к центральному атому, находящемуся условно в нулевой точке трехмерной системы координат, по обеим сторонам каждой из осей должны приближаться шесть лигандов. Более сильное взаимодействие лигандов будет происходить с такими орбиталями, электронная плотность которых сосредоточена вдоль осей, т. е. орбиталями группы $d_\varepsilon$. Их энергия увеличится по сравнению с энергией в изолированном атоме. Энергия орбиталей группы $d_\gamma$, наоборот, понизится вследствие более слабого их взаимодействия с лигандами. Это явление и называется расщеплением *d*-подуровня в поле лигандов (рис. 10.11).

Разница в энергии между орбиталями группы $d_\varepsilon$ и орбиталями группы $d_\gamma$ называется *энергией расщепления* $\Delta E$. Величина энергии расщепления зависит от природы лигандов. По способности к расщеплению $d$-подуровня лиганды располагаются в следующий ряд:

$$CO \approx CN^-,$$
$$NO_2^- > en > pyr > NH_3 > NCS^- > H_2O > C_2O_4^{2-} > OH^- > F^- > SCN^- > Cl^- > Br^- > I^-,$$

где en = этилендиамин; pyr = пиридин.

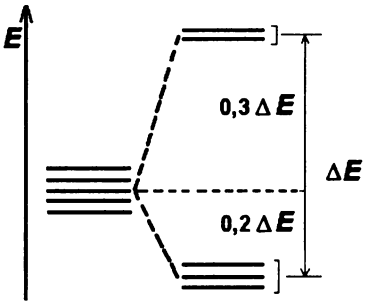



**Рис. 10.11.** Расщепление $d$-подуровня в октаэдрическом поле лигандов

Величина энергии расщепления зависит также от степени окисления центрального атома (чем больше степень окисления, тем ближе к центральному атому могут подойти лиганды и вызвать большее расщепление) и размера его $d$-орбиталей (4$d$ по сравнению с 3$d$, а 5$d$ по сравнению с 3$d$ и 4$d$ вследствие большего размера оказываются ближе к лигандам и расщепляются в большей степени).

Слабое поле лигандов расщепляет $d$-подуровень незначительно, а сильное — значительно.

Порядок заполнения орбиталей незначительно расщепленного $d$-подуровня совпадает с порядком заполнения нерасщепленного $d$-подуровня: сначала орбитали заполняются по одному электрону (мультиплетность увеличивается), после чего на каждую орбиталь начинает поступать по второму электрону (мультиплетность уменьшается). При значительном расщеплении $d$-подуровня сначала полностью заполняются три орбитали группы $d_\gamma$ (по одному электрону, затем по второму электрону) и только после этого начинается заполнение орбиталей группы $d_\varepsilon$ (рис. 10.12).

Как видно из представленных на рис. 10.12 электронных конфигураций, мультиплетность центрального атома в слабом поле лигандов выше, чем в сильном поле, поэтому комплексы с сильным расщеплением $d$-подуровня называют *низкоспиновыми*, а с слабым расщеплением — *высокоспиновыми*. Например, низкоспиновый комплекс с электронной конфигурацией $d^6$ обладает диамагнитными свойствами (нет неспаренных электронов), в то время как высокоспиновый комплекс с аналогичной конфигурацией парамагнитен (4 неспаренных электрона). Как правило, низкоспиновые атомы меньше по размерам. Рассмотренный феномен имеет чрезвычайно важное значение, так как

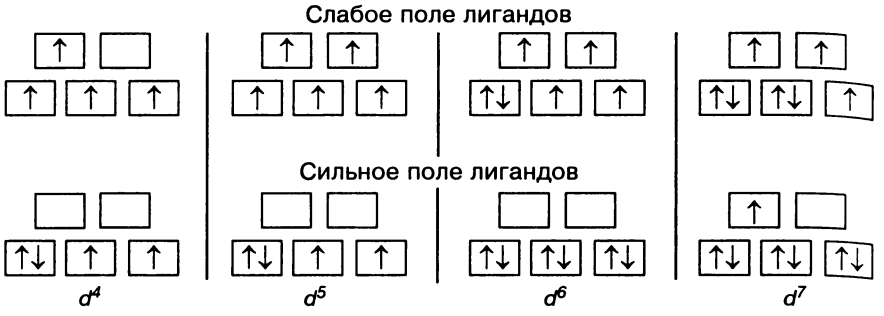



**Рис. 10.12.** Электронная конфигурация ионов $d^4$—$d^7$ в октаэдрических комплексах в сильном и слабом поле лигандов

обусловливает важнейшую биологическую функцию — транспорт кислорода гемоглобином, в состав которого входит ион $Fe^{2+}$, имеющий электронную конфигурацию $d^6$.

В тетраэдрическом поле лигандов также происходит расщепление *d*-подуровня, однако при этом образуется группа из двух орбиталей с низкой энергией и группа из трех орбиталей с высокой энергией. Расщепление в тетраэдрических комплексах менее выражено, чем в октаэдрических: при прочих равных условиях энергия расщепления в тетраэдрическом комплексе составляет $^4/_9$ от энергии расщепления в октаэдрическом комплексе, поэтому практически всегда распределение электронов в тетраэдрических комплексах совпадает с таковым в изолированном атоме, т. е. образуются преимущественно высокоспиновые комплексы.

Окраска многих соединений *d*-элементов также объясняется расщеплением *d*-подуровня под действием лигандов. Возбуждение атома, сопровождающееся переходом электрона с одного энергетического подуровня на другой, требует поглощения энергии, соответствующего УФ-диапазону электромагнитного излучения. Поглощение в этой части спектра не фиксируется человеческим глазом (оно может быть зарегистрировано с помощью спектрофотометра). Энергия, необходимая для перехода электрона с низкоэнергетической орбитали на высокоэнергетическую в пределах расщепленного *d*-подуровня, будет меньше. Такой переход соответствует излучению с большей длиной волны, т. е. видимой части спектра.

Рассмотренное положение можно проиллюстрировать следующим примером. Известно, что соединения меди(II) в большинстве своем имеют окраску, а соединения меди(I) — нет. Электронная конфигурация иона $Cu^+$ — [Ar] $3d^{10}$, а иона $Cu^{2+}$ — [Ar] $3d^9$. Очевидно, что для $Cu^+$

переход электрона с низкоэнергетической орбитали на высокоэнергетическую в пределах расщепленного *d*-подуровня невозможен, так как подуровень полностью заполнен, а для иона $Cu^{2+}$ такая возможность имеется. Электронная конфигурация валентного уровня, аналогичная таковой $Cu^{+}$, характерна для ионов цинка и кадмия, большинство соединений которых также не окрашено.

## 10.2.9. Структурная изомерия комплексных соединений

Для комплексных соединений характерны следующие виды структурной изомерии.

1. ***Изомерия связей***. Некоторые лиганды имеют два и более разных донорных атома. Лиганды, способные к образованию связей с центральным атомом с помощью разных атомов, называются *амбидентатными*. К ним относятся, в частности, нитрит-ион (координация через азот или кислород), тиоцианат-ион (координация через азот или серу), сульфит-ион (координация через кислород и серу) и некоторые другие. Например, вещество с молекулярной формулой $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ существует в виде пары структурных изомеров: хлорида нитритопентаамминкобальта(III) красного цвета (нитрит ион координирован через атом кислорода) и хлорида нитропентаамминкобальта(III) желтого цвета (нитрит ион координирован через атом азота).

2. ***Ионная изомерия***. Анионные лиганды могут находиться как во внешней, так и во внутренней координационной сфере. Например, сульфат бромопентаамминкобальта(III) $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ и бромид сульфатопентаамминкобальта(III) $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ различаются спектральными характеристиками и качественными реакциями: в растворе первого комплекса с помощью аналитических реакций обнаруживаются сульфат-ионы, а в растворе второго — бромид-ионы.

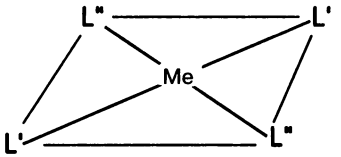
3. ***Гидратная изомерия***. Возможно разное сочетание анионных лигандов и молекул воды во внутренней и внешней координационной сферах. Например, существуют три разных вещества, состав которых можно передать общей формулой: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Они различаются числом молекул воды и хлорид-ионов как во внутренней координационной сфере, так и во внешней: хлорид гексааквахрома(III) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; хлорид хлоропентааквахрома(III) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$ и хлорид дихлоротетрааквахрома(III) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$. Они также различаются спектральными характеристиками, цвет комплексов в приведенном порядке формул меняется так: сине-фиолетовый → светло-зеленый → темно-зеленый.

Кроме того, полное осаждение хлорид-ионов из водных растворов этих комплексов характеризуется разным стехиометрическим отношением $n(Ag^+)/n$(комплекс).

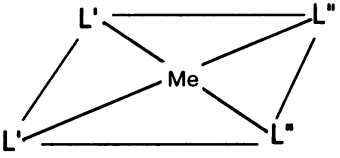
4. ***Координационная изомерия***. Такой тип изомерии характерен для комплексных соединений, в которых и катион, и анион представлены комплексными частицами с разными атомами-комплексообразователями. Изомеры этого типа различаются разным положением атомов-комплексообразователей — в катионе или анионе. Изомерами, например, являются тетрахлороплатинат(II) тетраамминмеди(II) $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ фиолетового цвета и тетрахлорокупрат(II) тетраамминплатины(II) $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$ зеленого цвета.

## 10.2.10. Стереоизомерия комплексных соединений

Плоскоквадратные комплексы с двумя парами разных лигандов существуют в виде *цис-транс*-изомеров:




*Транс*-изомер




*Цис*-изомер

В виде пары *цис-транс*-изомеров существует дихлородиамминплатина $[(Pt(NH_3)_2Cl_2]$. В онкологической практике применяется препарат платин, *цис*-изомер этого соединения (*цис*-ДДП), обладающий цитотоксическим действием.

Для октаэдрических комплексов с разными лигандами также возможна геометрическая изомерия.

Комплексы с разным набором лигандов, а также хелатные комплексы с тремя циклами могут существовать в виде оптических изомеров.

## 10.3. Принципы качественного анализа неорганических веществ

В настоящее время для обнаружения и количественной оценки содержания тех или иных элементов используют различные физико-химические методы анализа, которые постоянно совершенствуются, однако традиционные методы качественного и количественного химического

анализа и сейчас не теряют своей актуальности. По этой причине в данной главе внимание будет уделено методам анализа катионных и анионных форм эссенциальных, примесных и токсичных элементов, а также некоторых элементов, соединения которых применяются в медицине.

## 10.3.1. Дробный и систематический анализ ионов

Традиционно анализ неорганических веществ сводится к анализу ионного состава интересующих объектов (биологические материалы, лекарственные препараты и их подделки, продукты питания и их суррогаты, средства бытовой химии, объекты окружающей среды и т. д.).

Катионы образуют преимущественно металлы в низших и промежуточных степенях окисления: $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$,$Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Ag^+$). К полиатомным катионам относится, например, ион аммония $NH_4^+$.

Анионы образуют преимущественно неметаллы: $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $CN^-$, $SCN^-$, $S^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$,$SO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $B_4O_7^{2-}$, $CO_3^{2-}$, $CH_3COO^-$, $NO_3^-$, $NO_2^-$ или отдельные металлы в высших степенях окисления, из которых наиболее важное значение имеют перманганат $MnO_4^-$, хромат $CrO_4^{2-}$ и дихромат $Cr_2O_7^{2-}$.

Элементы, которым соответствуют амфотерные оксиды и гидроксиды, образуют как катионы, так и анионы, например $Pb^{2+}$ и $[Pb(OH)_3]^-$; $Zn^{2+}$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$; $Al^{3+}$ и $[Al(OH)_4]^-$, $Cr^{3+}$ и $[Cr(OH)_4]^-$.

В качественном анализе используют не все реакции, возможные между теми или иными ионами, а только те, которые сопровождаются отчетливым аналитическим эффектом. Наиболее часто встречающиеся аналитические эффекты: появление новой окраски; выделение газа; образование осадка.

Существуют два принципиально разных подхода к качественному анализу: дробный и систематический. В систематическом анализе обязательно используются групповые реагенты, позволяющие разделить присутствующие ионы на отдельные группы, а в некоторых случаях и на подгруппы. Для этого часть ионов переводят в состав нерастворимых соединений, а часть ионов оставляют в растворе. После отделения осадка от раствора анализ их проводят раздельно. Например, в растворе имеются ионы $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$ и $Ni^{2+}$. Если на этот раствор подействовать избытком щелочи, то выпадет осадок $Fe(OH)_3$ и $Ni(OH)_2$, а в растворе останутся ионы $[Al(OH)_4]^-$. Осадок, содержащий гидроксиды железа и никеля, при обработке аммиаком частично растворится за счет пере-

хода в раствор $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$. Таким образом, с помощью двух реагентов — щелочи и аммиака — были получены один осадок, содержащий $(Fe(OH)_3$, и два раствора, в одном из которых содержатся ионы $[Al(OH)_4]^-$, в другом — ионы $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$.

После разделения с помощью характерных реакций доказывается наличие тех или иных ионов в растворах и в осадке, который предварительно нужно растворить. Щелочь и аммиак являются в данном случае групповыми реагентами, потому что аналогично этим ионам в реакциях с аммиаком и щелочью ведут себя и другие ионы.

Существует несколько разновидностей систематического хода анализа: сероводородный, кислотно-основной, аммиачно-фосфатный. Очевидно, что деление ионов на группы в каждом случае является относительным, так как зависит от выбора групповых реагентов.

Для проведения дробного анализа используют только характерные реакции. Из аналитической практики известно, что присутствие тех или иных ионов может в значительной степени искажать аналитический эффект реакций вследствие наложения окрасок друг на друга, выпадения нежелательных осадков и множества других причин. Во избежание этого в дробном анализе используют достаточно специфические реакции, дающие отчетливый аналитический эффект с наименее возможным числом ионов. Для успешного проведения реакций очень важно поддерживать определенные условия, в частности pH. Весьма часто в дробном анализе прибегают к маскировке, т. е. к переводу ионов в соединения, не способные давать аналитический эффект с выбранным реактивом. Например, для обнаружения иона никеля используется диметилглиоксим. Сходный аналитический эффект с этим реагентом дает и ион $Fe^{2+}$. Для обнаружения $Ni^{2+}$ ион $Fe^{2+}$ переводят в прочный фторидный комплекс $[FeF_6]^{4-}$ или же окисляют до $Fe^{3+}$, например пероксидом водорода.

Систематический анализ используют в основном для обнаружения ионов в сложных многокомпонентных смесях. Он очень трудоемок, однако преимущество его заключается в легкой формализации всех действий, укладывающихся в четкую схему.

Дробный анализ используют для обнаружения ионов в более простых смесях. Время анализа значительно сокращается, однако при этом от экспериментатора требуется более глубокое знание закономерностей протекания химических реакций, так как учесть в одной конкретной методике все возможные случаи взаимного влияния ионов на характер наблюдаемых аналитических эффектов достаточно сложно.

В дробно-систематическом методе анализа используется минимальное число групповых реактивов, что позволяет наметить тактику анализа в общих чертах, который затем осуществляется дробным методом.

## 10.3.2. Аналитические реакции

Одним из требований, которые предъявляются к аналитическим реакциям, является высокая чувствительность, которую характеризуют открываемым минимумом и предельным разбавлением. Открываемый минимум — это наименьшая масса (в микрограммах) вещества или иона, которую можно обнаружить данной реакцией. Предельное разбавление показывает, до какого максимального объема (в миллилитрах) можно разбавить раствор, содержащий 1 г открываемого вещества или иона при условии сохранения аналитического эффекта. Например, открываемый минимум для ионов $Cu^{2+}$ реакцией с раствором аммиака составляет 0,2 мкг. Предельное разбавление для $Cu^{2+}$ при реакции с аммиаком равно 250 000. Это означает, что для того чтобы аналитический эффект данной реакции был еще заметен, 0,2 мкг ионов меди(II) должно содержаться в объеме не большем, чем 0,05 мл.

При проведении осадочных реакций обязательно отмечают цвет и характер осадка (кристаллический, аморфный) и при необходимости проводят дополнительные испытания: проверяют осадок на растворимость в сильных и слабых кислотах, щелочах и аммиаке, избытке реактива. Если такие испытания не позволяют точно идентифицировать осадок, то реакцию проводят в микрокристаллоскопическом варианте. Осадок получают на стеклянной пластинке и под микроскопом изучают форму кристаллов. Следует иметь в виду, что в зависимости от концентрации веществ и времени экспозиции (от момента получения осадка до наблюдения формы кристаллов) могут получаться разные результаты.

При проведении реакций, сопровождающихся выделением газа, отмечают его цвет и запах. В некоторых случаях проводят дополнительные испытания. Например, если предполагают, что выделяющийся газ — оксид углерода(IV), его пропускают через избыток известковой воды.

Для открытия ионов часто используются реакции, в ходе которых появляется новая окраска, чаще всего это реакции комплексообразования или окислительно-восстановительные. Для усиления окраски иногда применяют экстракцию в органический растворитель. В отдельных случаях реакции, сопровождающиеся появлением характерной окраски, удобно проводить на бумаге (капельные реакции). Реак-

тивы, не подвергающиеся разложению в обычных условиях, наносят на бумагу заранее. Характерный пример — индикаторная бумага. Часто используют также бумагу, пропитанную нитратом свинца(II). В присутствии сероводорода или сульфид-ионов она чернеет за счет образования сульфида свинца(II). Для обнаружения окислителей применяют иод-крахмальную бумагу, которая пропитана растворами иодида калия и крахмала. В присутствии окислителей (хлор, озон, нитрит-ион и др.) появляется синее окрашивание.

### 10.3.3. Классификации катионов и анионов

В основе деления катионов на группы лежат реакции с кислотами и основаниями. При последовательной обработке испытуемой смеси: а) соляной кислотой; б) серной кислотой; в) избытком щелочи в присутствии пероксида водорода; г) раствором аммиака — выделяют следующие группы катионов:

1. Катионы, не образующие осадки ни с одним из перечисленных выше реактивов ($Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$).

2. Катионы, образующие нерастворимые хлориды ($Pb^{2+}$, $Hg_2^{2+}$, $Ag^+$). Если раствор, содержащий ионы $Pb^{2+}$, был очень разбавленным, осадок $PbCl_2$ мог и не образоваться.

3. Катионы, образующие нерастворимые сульфаты ($Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$). Вместе с осадками сульфатов этих ионов образуется также $PbSO_4$, что лишний раз доказывает условность любой классификации.

4. Катионы, образующие гидроксиды, растворимые в избытке щелочи ($Al^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Zn^{2+}$).

5. Катионы, образующие гидроксиды, не растворимые ни в избытке щелочи, ни в аммиаке ($Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Bi^{3+}$).

6. Катионы, образующие гидроксиды, растворимые в аммиаке ($Co^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Cd^{2+}$). В этой группе может оказаться также и ион магния, поскольку гидроксид магния растворяется в присутствии хлорида аммония.

Анионы делят на группы 2 способами:

а) с использованием реакций осаждения;

б) с использованием окислительно-восстановительных реакций.

В первом случае выделяют:

1. Анионы, образующие осадки с нитратом серебра в присутствии $HNO_3$: $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $SCN^-$, $S^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$.

2. Анионы, образующие осадки с хлоридом бария в нейтральной среде: $SO_4^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $B_4O_7^{2-}$, $CO_3^{2-}$.

3. Анионы, не образующие осадки ни с одним из перечисленных реактивов: $CH_3COO^-$, $NO_3^-$, $NO_2^-$.

Анионы некоторых кислот при обработке сильными кислотами выделяют газообразные продукты: $NO_2^-$ (выделяется бурый газ $NO_2$), $CO_3^{2-}$, $S^{2-}$, $SO_3^{2-}$ (только из концентрированных растворов), $S_2O_3^{2-}$ (одновременно выпадает в осадок сера).

По возможности протекания окислительно-восстановительных реакций выделяют:

1. Анионы-окислители, реагирующие в кислой среде с иодидом калия с образованием иода: $NO_3^-$ и $NO_2^-$.

2. Анионы-восстановители, реагирующие с подкисленным раствором перманганата калия: $SO_3^{2-}$, $S^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $NO_2^-$, $SCN^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$. Серосодержащие анионы $SO_3^{2-}$, $S^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ — более сильные восстановители по сравнению с остальными, поэтому они способны вступать в реакцию с иодом — менее сильным, чем перманганат калия, окислителем.

3. Анионы, не проявляющие окислительно-восстановительные свойства в водных растворах, т. е. не вступающие в реакции ни с перманганатом калия, ни с иодидом калия: $CO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$, $CH_3COO^-$.

## *Вопросы и упражнения*

10.1. Какие элементы концентрируются живыми организмами по сравнению со средой обитания?

10.2. Что является критерием отнесения элементов к эссенциальным?

10.3. Что называют биосферой?

10.4. Как классифицируются эссенциальные элементы?

10.5. Какие элементы, эссенциальные для человека, не являются абсолютно эссенциальными элементами (необходимыми для всех форм жизни)?

10.6. В состав каких соединений в организме человека входят сера, кальций, фосфор, селен, иод, кобальт?

10.7. Масса какого эссенциального элемента минимальна в организме человека?

10.8. Масса какого условно-эссенциального элемента максимальна в организме человека?

10.9. Какой эссенциальный для организма человека элемент имеет максимальный порядковый номер в периодической системе?

10.10. В чем в общем заключается разница в значении марганца и магния для организма человека?

10.11. Приведите примеры эндемичных микроэлементозов, связанных с избытком и недостатком эссенциальных элементов.

10.12. Приведите примеры комплексных соединений, являющихся неэлектролитами, солями, в состав которых входят комплексный анион, комплексный катион.

10.13. Приведите примеры макроциклических комплексных соединений, образованных ионами щелочных металлов; ионами *d*-элементов.

10.14. По какому признаку комплексное соединение относят к хелатным? Приведите примеры хелатных и нехелатных комплексных соединений.

10.15. Приведите схематично структурный фрагмент какого-либо полиядерного комплекса.

10.16. Приведите примеры комплексных соединений, относящихся к классу металлоценов.

10.17. Назовите перечисленные ниже соединения, укажите центральный атом, лиганды, внутреннюю координационную сферу, внешнюю сферу:

а) $K_3[Cu(CN)_4]$;
б) $Na_2[Pb(OH)_4]$;
в) $[Co(NH_3)_6]Cl_2$;
г) $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$;
д) $Na_3[AlF_6]$;
е) $(NH_4)_3[Co(CN)_6]$;
ж) $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$;
з) $K_3[BiI_6]$;
и) $[Hg(NH_3)_6]Br_2$;
к) $Na_2[Zn(CN)_4]$;
л) $[Ni(H_2O)_6](NO_3)_2$;
м) $Na_2[Sn(OH)_4]$;
н) $[Cr(H_2O)_5OH]Cl_2$;
о) $[Au(NH_3)_2]Cl$;
п) $K_3[FeF_6]$;
р) $(NH_4)_2[Pb(CH_3COO)_4]$;
с) $Na_2[Fe(SCN)_5H_2O]$;
т) $NH_4[Fe(H_2O)_2(SCN)_4]$;
у) $Na_2[Cd(CN)_3Cl]$;
ф) $Na_3[FeF_4Cl_2]$;
х) $K_3[Ag(CN)_4]$;
ц) $K_2[Co(SCN)_4]$;
ч) $K_6[Pb(S_2O_3)_4]$;
ш) $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$;
э) $K_2[HgI_4]$;
ю) $K_2[Pt(OH)_5Cl]$.

10.18. По приведенным ниже названиям комплексных соединений составьте их формулы. Укажите центральный атом, лиганды, внутреннюю координационную сферу, внешнюю сферу:

а) дитиоцианатодицианокупрат(II) бария;
б) тринитротриамминкобальт;
в) нитрат тиоцианатопентамминкобальта(III);
г) гексацианоферрат(III) калия;

д) бромопентанитроплатинат(IV) калия;
е) гексацианокобальтат(III) гексаамминкобальта(III);
ж) тетрахлороплатинат(II) дигидроксотетрааминплатины(IV);
з) хлорид дихлороакватриамминкобальта(III);
и) гексацианохромат(III) натрия;
к) фосфатотетрааммин хром;
л) тетрахлородиамминплатина;
м) октацианомолибдат(IV) калия;
н) тригидроксоплюмбат(II) натрия;
о) тетрафтороаргентат(III) калия;
п) тетрацианоаурат(III) калия.

10.19. Бромид калия используется в медицине как успокаивающее средство. Опишите аналитические эффекты, которые будут наблюдаться при добавлении к этому веществу:
а) нитрата серебра;
б) перманганата калия в кислой среде.
Напишите уравнения химических реакций.

10.20. Сульфат меди применяется в медицине как рвотное средство. Опишите аналитические эффекты, которые будут наблюдаться при добавлении к этому веществу: а) избытка раствора концентрированного аммиака; б) раствора хлорида бария в слабощелочной среде. Напишите уравнения химических реакций.

10.21. Иодид калия применяется в качестве лекарственного препарата при гипертиреозе. Опишите аналитические эффекты, которые будут наблюдаться при добавлении к этому веществу: а) нитрата серебра; б) перманганата калия в кислой среде. Напишите уравнения химических реакций.

10.22. Хлорид кальция применяется в качестве лекарственного препарата при многих заболеваниях. Опишите аналитические эффекты, которые будут наблюдаться при добавлении к этому веществу: а) оксалата аммония; б) нитрата серебра.
Напишите уравнения химических реакций.

10.23. Нитрит натрия используется в медицине как спазмолитическое средство. Опишите аналитические эффекты, которые будут наблюдаться при добавлении к этому веществу: а) разбавленной серной кислоты; б) перманганата калия в кислой среде. Напишите уравнения реакций.

10.24. Сульфат магния применяется в медицине как слабительное средство. Опишите аналитические эффекты, которые будут наблюдаться при добавлении к этому веществу: а) концентриро-

ванного раствора аммиака в избытке; б) раствора карбоната натрия. Напишите уравнения химических реакций.

10.25. К бесцветному раствору соли добавили избыток раствора гидроксида калия, при этом образовавшийся сначала осадок полностью растворился. При добавлении к этому же раствору избытка концентрированного раствора аммиака наблюдался тот же эффект. При добавлении к раствору нитрата серебра образовался белый творожистый осадок, не растворимый в азотной кислоте. Какая соль находится в исходном растворе?

10.26. К бесцветному раствору соли добавили избыток раствора гидроксида натрия, при этом образовавшийся осадок полностью растворился. При добавлении к этому же раствору концентрированного раствора аммиака образовался осадок, не растворимый в избытке реактива. Какие катионы могут находиться в исходном растворе?

10.27. К бесцветному раствору соли добавили соляную кислоту, при этом образовался желтоватый осадок и выделился газ, который вызывает помутнение известковой воды и обесцвечивание кислого раствора перманганата калия. Какой анион входит в состав исследуемой соли?

10.28. К бесцветному раствору соли добавили концентрированный раствор гидроксида натрия и нагрели; выделившийся при этом газ вызвал посинение влажной красной лакмусовой бумажки. При добавлении к исходному раствору хлорида бария выделился осадок белого цвета, не растворимый в кислотах. Установите состав исследуемой соли.

# Глава 11

# ХИМИЯ *s*-ЭЛЕМЕНТОВ

К *s*-элементам относятся оба элемента первого периода: водород и гелий; щелочные металлы, образующие IA группу, и элементы IIA группы.

Электронная конфигурация внешнего (валентного) слоя атомов элементов IA группы — $ns^1$, а элементов IIA группы — $ns^2$. Элементы второго периода (литий и бериллий) несколько отличаются по свойствам от элементов третьего периода (натрия и магния), потому что катионы $Li^+$ и $Be^{2+}$ имеют законченную двухэлектронную оболочку, а катионы $Na^+$ и $Mg^{2+}$ — восьмиэлектронную. Элементы третьего периода, в свою очередь, отличаются от элементов нижележащих периодов. Это связано с тем, что атомы элементов, начиная с четвертого периода, имеют вакантные $(n - 1)d$-орбитали, близкие по энергии к $ns$-орбиталям. Различие в свойствах элементов IIA группы проявляется более акцентно, чем в свойствах элементов IA группы.

## 11.1. Химия водорода

### 11.1.1. Характеристика элемента

Первый элемент периодической системы — водород — вряд ли стоит относить к какой-то группе элементов. Он имеет в большинстве соединений степень окисления +1, но это единственное, что он имеет общего с щелочными металлами, образующими IA группу. В соединениях с щелочными и щелочно-земельными металлами степень окисления водорода равна −1, но это, пожалуй, тоже единственное свойство, которое сближает его с галогенами. Особые свойства водорода связаны с тем, что при ионизации атома водорода образуется элементарная частица — протон.

В земной коре кларк водорода составляет 3 %; по этому показателю водород находится на 4-й позиции среди всех элементов. Очевидно, что водород в огромных количествах находится в гидросфере. Кларк водорода в литосфере, гидросфере и атмосфере равен 17 %. Водород является наиболее распространенным элементом Вселенной.

Основным изотопом водорода является протий $^1H$. Его молярная доля равна 99,985 %. На дейтерий $^2H$, имеющий свой собственный химический символ — D, приходится 0,015 %. В ядре дейтерия помимо протона содержится один нейтрон. Оба изотопа стабильны. Радиоактивный изотоп водорода с массовым числом 3, т. е. с двумя нейтронами в ядре, называется тритием (T). Он находится в природном водороде в следовых количествах.

Основные характеристики атома водорода: первая энергия ионизации ($H - e^- \rightarrow H^+$) равна 1312 кДж/моль; энергия сродства к электрону ($H + e^- \rightarrow H^-$) равна –73 кДж/моль. Атом водорода образует катион $H^+$ значительно труднее, чем литий, имеющий среди всех щелочных металлов наибольшее значение первой энергии ионизации (520 кДж/моль). Атом водорода образует анион $H^-$ значительно труднее, чем иод, имеющий среди галогенов наименьшее значение энергии сродства к электрону (–295 кДж/моль). Электроотрицательность водорода по шкале Олреда–Рокоу равна 2,2. Таким образом, водород занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами. Водород образует соединений больше, чем любой другой элемент периодической системы.

## 11.1.2. Простое вещество

Простое вещество представлено двухатомной молекулой $H_2$, устойчивой во всех агрегатных состояниях водорода. Молекулы водорода удерживаются в твердом и жидком состояниях только за счет слабых дисперсионных взаимодействий, поэтому водород имеет очень низкие температуры плавления (–259,2 °C) и кипения (–252,9 °C). Считают, что в составе холодных звезд водород также находится в виде двухатомных молекул. В составе горячих звезд (температура выше 5 000 °C) водород атомизирован.

Небольшое количество водорода выделяется из земной коры в результате вулканических процессов. В земной атмосфере водорода очень мало; вблизи поверхности Земли его объемная доля составляет $5 \cdot 10^{-5}$ %. Содержание водорода незначительно повышается по мере удаления от поверхности, это свидетельствует о постоянной потере водорода нашей планетой. В верхнем слое атмосферы (ионосфере) часть водорода находится в атомизированном и ионизированном состоянии $H^+$, $H_2^+$. Наличие таких форм обусловлено действием космических лучей. Этим же объясняется и синтез небольшого количества трития в ионосфере.

Водород — бесцветный газ без запаха, самый легкий из всех газов. Водород среди всех газов характеризуется самой высокой теплопроводностью (в 7,3 раза больше теплопроводности воздуха) и наибольшей скоростью диффузии. Водород плохо растворяется в воде: при н.у. в 100 мл воды максимально может содержаться 2,15 мл водорода. Водород растворяется в некоторых металлах. Палладий и ванадий поглощают водород при комнатной температуре. Наибольшую поглощающую способность имеет палладий (в 1 объеме этого металла растворяется до 850 объемов водорода). Остальные металлы поглощают водород при нагревании. Растворенный в металлах водород находится в атомарном состоянии, поэтому мелкодисперсные платину и никель применяют в органическом синтезе в качестве катализаторов реакций гидрирования — дегидрирования.

Атомарный водород значительно более активен, чем молекулярный. Молекула водорода достаточно прочная, и атомизация ($H_2 \rightarrow 2H$) требует больших затрат энергии. Стандартная энтальпия атомизации $\Delta H°_a$ водорода равна 218 кДж/моль. Это значение сопоставимо с аналогичной величиной для кислорода и существенно выше аналогичных значений для галогенов, например $\Delta H°_a(Cl_2)$ = 121 кДж/моль.

Атомарный водород образуется в первый момент при действии кислотами на активные металлы, например соляной кислотой на цинк:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H; \quad 2H \rightarrow H_2$$

Время существования атомарного водорода мало: период полупревращения рекомбинации $2H \rightarrow H_2$ при обычных условиях равен ≈ 0,3 сек. Водород в момент выделения (*«in statu nascendi»*) является очень сильным восстановителем. Это используется в органическом синтезе, например для восстановления нитрогруппы в аминогруппу.

Водород реагирует со многими неметаллами, выступая в роли восстановителя. Водород горит в кислороде, смесь водорода с кислородом («гремучий газ») при поджигании взрывается:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Водород реагирует с галогенами при разных условиях. С фтором водород реагирует, уже начиная с температуры –250 °С, часто со взрывом даже в темноте; с хлором — при комнатной температуре на свету, тоже со взрывом; реакцию проводят также в регулируемом режиме, сжигая водород в темной камере в атмосфере хлора; реакции с бромом и иодом обратимы и протекают при повышенной температуре (400—500 °С).

Взаимодействие с серой — обратимый процесс; при температуре около 200 °С (водород пропускается в расплавленную серу) образуется преимущественно сероводород, при более высокой температуре идет заметное разложение сероводорода:

$$H_2 + S \leftrightarrows H_2S$$

Реакция водорода с азотом протекает достаточно быстро только при 500 °С и в присутствии катализатора на основе $Fe_3O_4$; для смещения равновесия используют повышение давления (20–30 МПа):

$$3H2 + N_2 \leftrightarrows 2NH_3$$

Эта реакция является единственной, используемой для фиксации атмосферного азота в промышленных масштабах. Мировое производство аммиака по этой реакции превышает 100 млн. т в год.

Водород является восстановителем и по отношению к сложным веществам. Он может восстанавливать не очень активные металлы из их оксидов, например:

$$Ag_2O + H_2 \rightarrow 2Ag + H_2O \ (150\ °C)$$
$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O \ (200\ °C)$$
$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O \ (600\ °C)$$

Водород способен проявлять и окислительные способности. При нагревании он реагирует с щелочными и щелочно-земельными металлами, образуя гидриды, например:

$$H_2 + 2Na \rightarrow 2NaH \ (300\ °C)$$
$$H_2 + Ca \rightarrow CaH_2 \ (600\ °C)$$

Гидриды активно реагируют с водой и кислотами, например:

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$
$$CaH_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2$$

Свободный водород не является токсичным, но организмы в его атмосфере существовать не могут.

### 11.1.3. Соединения водорода

Водород образует множество соединений, химия которых обычно рассматривается в разделах, посвященных элементам, образующим эти соединения. Одним из важнейших соединений водорода является вода, многие свойства которой рассматривались выше и будут рассмотрены ниже. Здесь остановимся только на факте существования

тяжелой воды $D_2O$ (открыта в 1932 г.). Тяжелая вода содержит в молекуле тяжелый стабильный изотоп и радиоактивностью не обладает вопреки бытующему у населения нелепому мнению. Тяжелая вода имеет схожие химические свойства с обычной водой, однако реакции с ее участием протекают медленнее. Тяжелая вода отличается важными физико-химическими параметрами: плотность 1,1 г/мл, температура плавления 3,8 °С, температура кипения 101,4 °С. Тяжелая вода применяется в ядерной технике как замедлитель нейтронов. Тяжелая вода считается ядовитым веществом, поскольку она замедляет все биологические процессы, снижая активность ферментных систем.

Ион водорода является носителем кислотных свойств в классической теории кислот и оснований. Ион водорода в обычных условиях не может существовать в свободном состоянии: обладая очень малым размером ($1 \cdot 10^{-15}$ м), он значительно возмущает электронные облака окружающих атомов, проникает в них и устанавливает связь с атомами, ионами или молекулами. Так, например, в воде он образует ион гидроксония $H_3O^+$. В общем, водород может образовать катион только в том случае, если растворитель, в котором проводится реакция, способен сольватировать $H^+$.

## 11.2. Химия элементов IA группы

### 11.2.1. Характеристика элементов и свойства простых веществ

Атомы щелочных металлов имеют наибольшие атомные радиусы и наименьшие значения первой энергии ионизации среди остальных элементов того же периода. В группе сверху вниз металлический радиус увеличивается, энергии ионизации уменьшаются, т. е. усиливаются металлические свойства.

Щелочные металлы — серебристо-белого цвета: в тонком слое натрий и калий имеют фиолетовый, а цезий — светло-желтый оттенок. В газообразном состоянии щелочные металлы имеют разнообразную окраску, например натрий — пурпурно-красную, калий — сине-зеленую. Все щелочные металлы — мягкие: литий имеет твердость меньше, чем тальк, а цезий похож на воск. Щелочные металлы имеют небольшую плотность: литий, натрий и калий — легче воды. Основные физико-химические характеристики щелочных металлов приведены в табл. 11.1.

**Таблица 11.1.** Физико-химические характеристики щелочных металлов

| Свойства | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| Температура плавления, °С | 197 | 97,8 | 63,5 | 39,0 | 28,5 |
| Температура кипения, °С | 1340 | 880 | 760 | 696 | 708 |
| Плотность г/см$^3$ при 25 °С | 0,54 | 0,97 | 0,86 | 1,52 | 1,90 |
| Первая энергия ионизации, кДж/моль | 520,2 | 495,8 | 418,8 | 403,0 | 375,7 |
| Электроотрицательность по Олреду–Рокоу | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| Металлический радиус, пм | 152 | 186 | 227 | 248 | 265 |
| Ионный радиус, пм | 76 | 102 | 138 | 149 | 170 |
| Стандартная энергия Гиббса гидратации иона $M^+$, кДж/моль | –477 | –371 | –300 | –275 | –253 |
| Радиус гидратированного иона, пм | 340 | 276 | 232 | 228 | 228 |

Естественный изотопический состав калия включает наряду со стабильными изотопами $^{39}K$ и $^{41}K$ радиоактивный $^{40}K$ (β-излучатель с периодом полураспада $1{,}25 \cdot 10^9$ лет). Молярная доля этого изотопа составляет 0,012 %. Принимая во внимание, что масса калия достаточно велика (140 г), можно отметить, что в организме находится 16,8 мг этого изотопа. Он обусловливает естественный радиоактивный фон организма (20 мбэр в год).

В свободном виде щелочные металлы — очень активные вещества. Их реакционная способность возрастает от лития к цезию. Они бурно реагируют с водой, образуя щелочь и водород, при этом выделяется значительное количество теплоты.

$$2Me + 2H_2O \rightarrow 2MeOH + H_2\uparrow$$

При взаимодействии с водой даже небольшого количества калия происходит воспламенение водорода. При попадании в воду больших количеств щелочных металлов происходит взрыв; воспламенившиеся кусочки щелочных металлов вызывают тяжелые, долго не заживающие ожоги.

Щелочные металлы бурно реагируют со многими неметаллами: галогенами, кислородом, серой, например:

$$2K + Br_2 \rightarrow 2KBr$$
$$2Li + S \rightarrow Li_2S$$

На воздухе щелочные металлы быстро реагируют с парами воды, образуя гидроксиды, которые под действием углекислого газа переходят в карбонаты. Для предохранения от окисления щелочные металлы, кроме лития, хранят под слоем керосина. Литий легче керосина и

плавает на его поверхности. Изменение активности щелочных металлов можно проследить на примере реакции горения. Литий образует оксид:

$$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$$

При горении натрия образуется пероксид (степень окисления кислорода −1):

$$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$$

Продукт реакции горения калия — надпероксид (степень окисления кислорода — $^1/_2$):

$$K + O_2 \rightarrow KO_2$$

Литий, натрий и калий горят в сухом кислороде только после предварительного нагревания. Рубидий и цезий самовоспламеняются при комнатной температуре.

Пероксиды и надпероксиды диспропорционируют в присутствии углекислого газа:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2$$
$$4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$$

Эти реакции используют для регенерации воздуха в замкнутых контурах (например, подводные лодки, космические станции). Порознь эти реакции не используют, так как в ходе первой из них общее давление уменьшается, а в ходе второй — увеличивается. Для поддержания общего давления постоянным используют смесь пероксида и надпероксида в молярном соотношении 1:2.

Литий при комнатной температуре реагирует с азотом, образуя нитрид:

$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$$

Нитриды других щелочных металлов не известны.

При нагревании щелочные металлы реагируют с аммиаком, образуя амиды, и с водородом, образуя гидриды, например:

$$2Li + NH_3 \rightarrow Li_2NH + H_2$$
$$2Na + H_2 \rightarrow 2NaH$$

Температуры, необходимые для проведения этих реакций, закономерно понижаются по мере увеличения активности металлов.

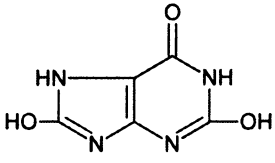
## 11.2.2. Соединения щелочных металлов

Многие соединения металлов IA группы имеют ярко выраженный ионный характер. Ион лития имеет наименьший размер среди всех ионов щелочных металлов, т. е. самую высокую плотность заряда. Этим объясняется, что ион $Li^+$ имеет самую большую гидратную оболочку. Ион $Li^+$ может поляризовать анионы, поэтому его соединения имеют отчасти ковалентный характер.

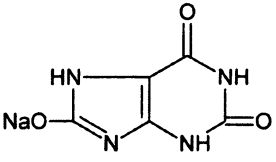
В организме человека элементы IA группы присутствуют исключительно в виде ионов $M^+$. Радиусы гидратированных ионов закономерно уменьшаются от Li к Cs (см. табл. 11.1). Гидратные оболочки ионов щелочных металлов лабильны: молекулы воды из гидратных оболочек быстро переходят в объем раствора и обратно. Время существования молекулы воды в гидратной оболочке ионов щелочных металлов составляет миллиардные доли секунды (от $2 \cdot 10^{-9}$ сек у лития до $3 \cdot 10^{-10}$ сек у цезия).

Поскольку степень окисления щелочных металлов в соединениях постоянна (+1), то окислительно-восстановительные реакции в живых системах им не свойственны.

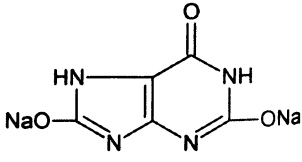
Катионы всех щелочных металлов протолитически неактивны, их соли с сильными кислотами в водных растворах не гидролизуются. Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде, малорастворимы — фосфат и карбонат лития, гексагидроксостибат натрия $Na[Sb(OH)_6]$, перхлорат калия $KClO_4$. Реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых соединений натрия и калия в условиях живых систем, для них также не характерны. Исключение составляют малорастворимые соли натрия с мочевой кислотой — ураты.



Мочевая кислота



Кислый урат

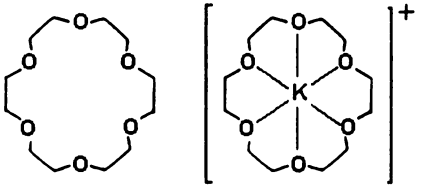


Средний урат

Ураты натрия откладываются в суставах, фасциях, хрящах, вызывая подагру (более подробно см. главу 15).

Ионы щелочных металлов — очень слабые комплексообразователи. Относительно устойчивые комплексные соединения они образуют практически только с макроциклическими лигандами — коронандами (краун-эфирами) и криптандами. Краун-эфиры были впервые синте-

зированы в 1967 г. в США (Ч. Педерсен). Они представляют собой полидентатные лиганды, содержащие в цикле не менее 11 атомов, из которых, по крайней мере, 4 должны быть гетероатомами. Катион попадает во внутримолекулярную полость коронанда и удерживается там за счет ион-дипольных взаимодействий со всеми атомами. Устойчивость образующихся коронатов зависит от соотношения ионного радиуса и диаметра внутренней полости. Для коронатов существует зависимость между числом атомов кислорода в молекуле и прочностью образующегося комплекса. Ион калия образует наиболее прочный комплекс с коронандом, имеющим 6 атомов кислорода, для ионов натрия оптимальное число атомов кислорода равно 5, а для ионов цезия — 8.




коронанд (краун-эфир) коронат

В структуре криптандов имеется внутримолекулярная полость — своеобразная «пещера» (от греч. *krypte* — подземное помещение), в которую может «спрятаться» ион. Криптанды впервые были синтезированы в 1969 г. во Франции (Ж. М. Лен).

Комплексы металлов с криптандами называются *криптатами*. Правильный подбор макроциклических лигандов позволяет проводить селективное связывание ионов (рис. 11.1). Комплексообразование ионов щелочных металлов — интенсивно разрабатываемая область современной химии, имеющая прикладное значение для медицины.

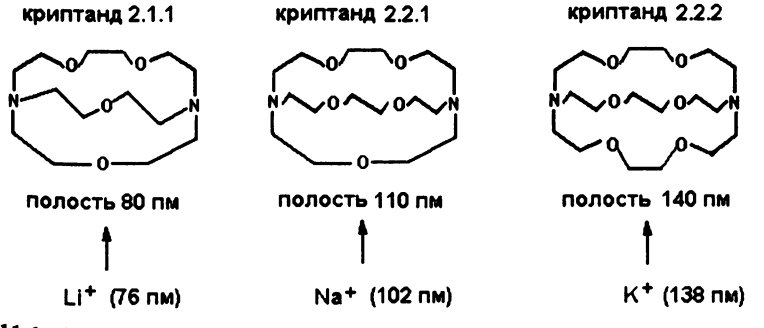
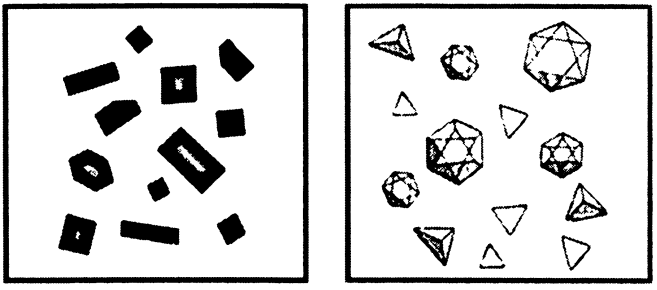



**Рис. 11.1.** Селективное связывание ионов щелочных металлов криптандами



а б

**Рис. 11.2.** Формы кристаллов: а — гексанитрокупрата калия — свинца; б — ацетата натрия — уранила — цинка

### 11.2.3. Аналитические реакции ионов натрия и калия

В лабораторной практике для обнаружения ионов калия и натрия используют микрокристаллоскопические реакции. Для обнаружения иона $K^+$ используют гексанитрокупрат(II) натрия — свинца:

$$2K^+ + Na_2Pb[Cu(NO_2)_6] \rightarrow K_2Pb[Cu(NO_2)_6] + 2Na^+$$

В результате реакции образуются черные кубические кристаллы (рис. 11.2, а).

Для обнаружение иона $Na^+$ используют ацетат уранила — цинка:

$$Na^+ + Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 + CH_3COO^- \rightarrow NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$$

Образуются желтые тетраэдрические кристаллы (рис.11.2, б).

## 11.3. Распространение в природе, применение и медико-биологическое значение элементов IA группы

### 11.3.1. Литий

Литий — относительно распространенный элемент, его кларк в земной коре сопоставим с кларком азота (0,019 %, 18-я позиция среди всех элементов). Литий образует небольшое число минералов, обычно вместе с магнием и железом. Наиболее ценный литийсодержащий минерал — амблигонит $LiAl[PO_4F]$.

Литий и его соединения находят разнообразное применение, их значение в последнее время значительно возросло за счет вошедших в широкий обиход литиевых аккумуляторов, используемых в ноутбуках, мобильных телефонах, видеокамерах. Действие аккумулятора основано на следующей реакции:

$$LiCoO_2 + 6C \underset{\text{Разрядка}}{\overset{\text{Зарядка}}{\rightleftarrows}} LiC_6 + CoO_2$$

На свойстве лития поглощать газы (кислород, азот, водород) и реагировать с серой основано его использование для повышения прочности стали, увеличения электрической проводимости меди, очистки благородных газов перед заполнением баллонов ламп накаливания.

В организме человека литий — примесный элемент, находящийся преимущественно в межклеточной жидкости. Масса лития в условном человеке оценивается на уровне 0,67 мг. Частично ковалентный характер связей, которые образует литий, обусловливает частичное растворение его соединений в фосфолипидах клеточных мембран, вследствие чего он может конкурировать с ионами натрия на уровне клеточных мембран. Биологическая роль лития в настоящее время не установлена. Соли лития (карбонат, цитрат, оксибутират) применяют как нормотимические препараты; они способны купировать острое маниакальное возбуждение. Бензоат лития входит в состав препарата «Уродан», применяемого для лечения подагры и мочекаменной болезни. Литиевая соль никотиновой кислоты (литонит) применяется для уменьшения влечения к алкоголю, ослабления явлений абстиненции и при острой алкогольной интоксикации.

Ионы лития — биологические антагонисты ионов натрия. Токсичная доза лития составляет 0,2 г. Токсическое действие лития усиливается при недостатке ионов натрия.

Ион лития очень легко открывается в различных смесях по характерному малиновому окрашиванию пламени.

## 11.3.2. Натрий и калий

Как уже указывалось в главе 10, натрий и калий входят в десятку наиболее распространенных элементов земной коры (кларк натрия 2,4 % — 5-я позиция среди всех элементов; кларк калия 1,4 % — 9-я позиция). Хлориды калия и натрия встречаются в природе в виде галита, или каменной соли (NaCl), сильвина (KCl), сильвинита (KCl и примесь NaCl), карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Натрий в природе встречается также в виде карбоната (трона, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$) и сульфата

(мирабилит, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Калий и натрий входят в состав достаточно большого числа силикатных минералов, таких, как полевые шпаты (ортоклаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), цеолиты (натролит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$) и др. Силикаты не являются, как правило, промышленными источниками для получения натрия, калия и их соединений, но играют огромную роль в распределении этих элементов в планетарном масштабе.

Силикаты подвергаются постепенному разложению под действием компонентов атмосферы: углекислого газа и воды. Например:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4SiO_2 + K_2CO_3$$
$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O + CO_2 \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + SiO_2 + Na_2CO_3$$

В результате выветривания силикатов образуются залежи глины (алюмосиликаты $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) и песка (кремнезем $SiO_2$), а щелочные металлы переходят в легко растворимую форму (карбонаты). Ионы калия $K^+$ удерживаются почвой, сформированной глиной, песком и продуктами разложения растительных и животных организмов. Из почвы ионы калия активно поглощаются растениями. При истощении почвы ионами калия в нее вносят калийные удобрения, например хлорид калия. Ионы натрия $Na^+$ остаются в водном растворе преимущественно вместе с хлорид-ионами $Cl^-$, откуда попадают в реки, а затем — в моря и океаны. Массовая доля хлорида натрия в воде океанов примерно постоянна и составляет $\approx 2{,}8$ %. В океанической воде калия содержится примерно в 40 раз меньше, чем натрия, а в растениях — примерно в 10 раз больше, чем натрия.

Таким образом, в неживой природе калий и натрий являются близкими соседями. После разрушения горных пород их пути значительно расходятся: ионы $Na^+$ мигрируют в водной среде, в то время как ионы $K^+$ остаются в почве, откуда попадают в растения. Ионы $K^+$ и $Na^+$ примерно в одинаковых количествах поступают в организм животных, в том числе и человека. Ионы натрия находятся преимущественно в межклеточной жидкости, а ионы калия — во внутриклеточной жидкости. Концентрации ионов в жидкостях организма человека приведены в табл. 11.2.

Для живых организмов характерна калий-натриевая ионная асимметрия. Диффузия гидрофильных частиц — ионов $Na^+$ и $K^+$ — через гидрофобные мембраны объясняется способностью ионов натрия и калия образовывать комплексы с ионофорами. Ионофоры-белки образуют в мембране специальные каналы с гидрофильной полостью, по которой проходит катион. Связывание ионофоров с ионами калия более

**Таблица 11.2.** Концентрация ионов натрия и калия в жидкостях организма

| Параметры | Натрий | Калий |
|---|---|---|
| Концентрация в межклеточной жидкости, ммоль/л | 145 | 10 |
| Концентрация во внутриклеточной жидкости, ммоль/л | 4 | 160 |
| Желчь | 145 | 5 |
| Женское молоко | 14 | 16 |
| Пот | 75 | 5 |
| Секрет поджелудочной железы | 148 | 7 |

прочное, чем с ионами натрия, поэтому клеточная мембрана проницаема для ионов калия в большей степени, чем для ионов натрия. Диффузия протекает по градиенту концентрации: для выравнивания концентраций по обе стороны мембраны ионы $Na^+$ стремятся проникнуть внутрь клетки, а ионы $K^+$ — в межклеточную жидкость. В биологической химии транспорт веществ через мембрану по градиенту концентрации называется *пассивным транспортом*.

Для поддержания более высокой концентрации ионов $Na^+$ с внешней стороны мембраны и ионов $K^+$ с внутренней стороны необходимо постоянное перемещение этих ионов против градиентов концентраций, так называемый *активный транспорт*. Такой процесс эндергоничен и может протекать только в сопряжении с высокоэкзергоническим процессом — гидролизом АТФ. Транспортную функцию выполняет фермент $Na^+,K^+$-АТФаза, которую открыл Йенс Скоу (1957 г.). Гидролиз одной молекулы АТФ обеспечивает транспорт через мембрану 3 ионов натрия из клетки в межклеточную жидкость и 2 ионов калия в противоположном направлении (рис. 11.3).

За одну секунду максимально может осуществиться до 100 оборотов цикла, представленного на рис. 11.3.

Неравноценный перенос заряженных частиц через мембрану приводит к появлению скачка электрического потенциала на границе клетки: внутренняя сторона клеточной мембраны заряжена отрицательно по отношению к внешней стороне, разность потенциалов составляет около 80 мВ. Разность потенциалов обеспечивает сокращение мышц и передачу нервных импульсов. Активный транспорт ионов $Na^+$ и $K^+$ через клеточную мембрану является чрезвычайно важным для функционирования живого организма. В организме человека на эти цели расходуется примерно $^1/_3$ молекул АТФ, расходуемых в состоянии покоя.

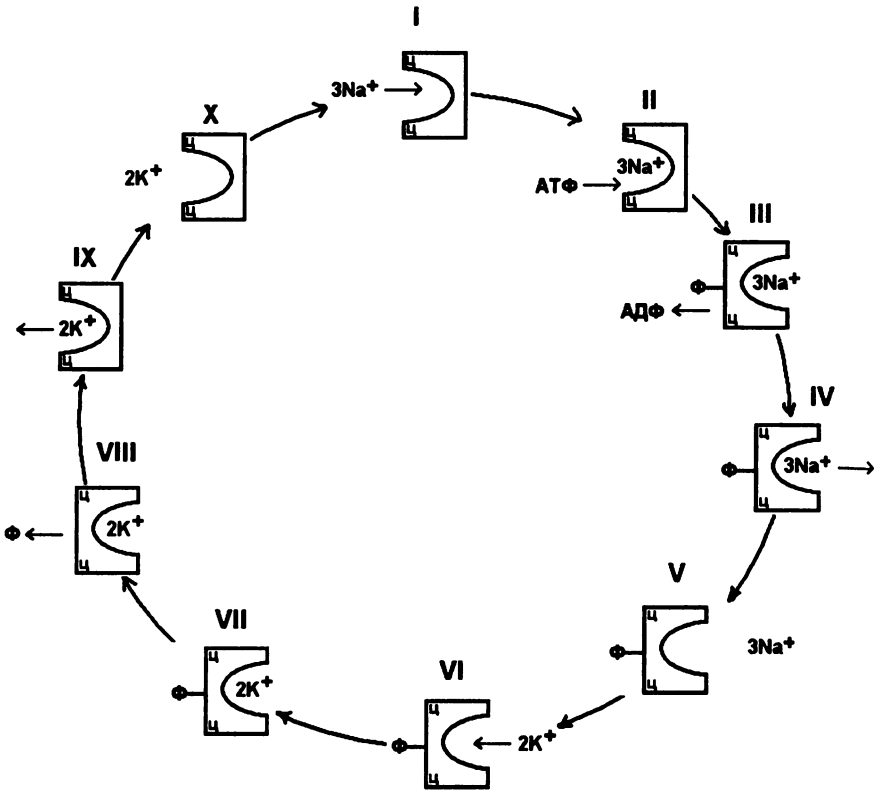



**Рис. 11.3.** Упрощенная схема активного транспорта ионов $Na^+$ и $K^+$ через клеточную мебрану (буквой «ц» обозначена поверхность фермента, обращенная к цитозолю): I — внутриклеточные ионы $Na^+$ связываются с ферментом; II–III — в результате экзергонической реакции гидролиза АТФ фермент присоединяет остаток фосфорной кислоты (Ф) и изменяет при этом конформацию; IV–V — ионы $Na^+$ высвобождаются в межклеточную жидкость из фосфорилированной формы фермента; VI–VII — фосфорилированная форма фермента связывает внеклеточные ионы $K^+$; VIII–IX — фермент дефосфорилируется и возвращается в прежнюю конформацию; X — ионы $K^+$ высвобождаются в цитозоль

Активность $Na^+,K^+$-АТФазы может увеличиваться или уменьшаться под действием различных природных и лекарственных веществ, а также ядов. Все эти вещества (сердечные гликозиды, соли меди и железа, адреналин и др.) влияют на функциональное состояние возбудимых тканей, так как изменяют электрохимический потенциал.

При охлаждении крови до 0 °С активность $Na^+,K^+$-АТФазы падает до нуля, градиент концентраций исчезает и клеточные мембраны форменных элементов крови полностью деполяризуются. При нагревании охлажденной крови активность фермента восстанавливается и как следствие восстанавливаются градиент концентраций ионов $Na^+$ и $K^+$ и потенциал мембраны. При гибели организма градиент концентраций ионов $Na^+$ и $K^+$ быстро исчезает.

Ионы калия селективно связываются с некоторыми ионофорами-переносчиками, например валиномицином. Валиномицин — циклический олигопептид, образующий с ионом калия искаженный октаэдрический комплекс за счет взаимодействия с шестью атомами кислорода шести сложноэфирных групп.




**Валиномицин**

В виде комплекса с валиномицином ион калия поступает внутрь митохондрий. Комплекс валиномицин–калий рассматривают как биологическую модель переносчиков ионов калия через мембраны.

Ионы натрия играют исключительную роль в гомеостазе. Около 30 % содержащегося в организме натрия депонировано в костной ткани, откуда он может при необходимости расходоваться. Объем внеклеточной воды в условном человеке составляет 14 л, из них 10,5 л — интерстициальная жидкость, 3,5 л — плазма. Содержание объема плазмы регулируется содержанием ионов натрия. За счет поддержания на постоянном уровне концентрации ионов $Na^+$ обеспечивается постоянство ионной силы и осмотического давления. Все без исключения кровезамещающие жидкости содержат ионы натрия.

**Таблица 11.3.** Примерное содержание натрия и калия в продуктах питания

| Продукты питания | Масса элемента на 100 г продукта, в мг | | Отношение K/Na |
|---|---|---|---|
| | натрий | калий | |
| Рыба | 80 | 300 | 3,75 |
| Мясо | 70 | 350 | 5,0 |
| Молоко | 50 | 150 | 3,0 |
| Хлеб | 400 | 200 | 0,5 |
| Картофель | 30 | 570 | 19,0 |
| Овощи | 20 | 200 | 10,0 |
| Фрукты | 25 | 250 | 10,0 |

Большинство продуктов питания богато калием и бедно натрием (табл. 11.3).

Молярное отношение K/Na в организме должно поддерживаться примерно постоянным. Известно, что при увеличении доли растительной пищи в рационе питания увеличивается потребность в поваренной соли. Травоядные животные нуждаются в хлориде натрия существенно больше, чем хищники.

Потребность организма человека в ионах калия (2,5–5 г) полностью удовлетворяется его содержанием в основных продуктах питания. Максимальное содержание калия находится в растениях семейства бобовых (в горохе 870 мг, в фасоли 1100 мг в 100 г продукта).

При потребности в ионах натрия около 1 г продукты питания (без добавления поваренной соли) обеспечивают примерно 0,8 г. Дефицит ионов натрия восполняется потреблением поваренной соли, однако поступление ионов натрия за счет добавления в пищу хлорида натрия в среднем достигает уровня 4–6 г. Поваренную соль стали добавлять в пищу только примерно 2000 лет назад в качестве вкусовой приправы; в древности люди соль в пищу не добавляли. Долгое время соль была дефицитной и дорогой. В Древнем Риме легионерам часто платили не деньгами, а солью. Это объясняет этимологию слова «солдат».

Оптимальному суточному потреблению натрия, составляющему 4 г (0,8 г с продуктами питания + 3,2 г с поваренной солью), соответствует масса хлорида натрия, равная примерно 8 г. Избыток натрия вызывает «синдром китайских ресторанов», заключающийся в головной боли, ощущении жжения, сокращении мышц лица и груди. Систематическое потребление с пищей больших количеств хлорида натрия (30–60 г) вызывает гипертонию.

В некоторых случаях в организме фиксируется недостаток калия — гипокалиемия. Для восполнения недостатка калия используют хлорид калия. В некоторых странах поваренная соль выпускается с добавлением хлорида калия с целью снижения негативного воздействия избытка ионов натрия. Такую соль рекомендуют использовать при выпечке хлеба и других изделий из теста для исправления соотношения K/Na в готовом продукте (см. табл. 11.3). Гипокалиемия может возникать при существенном избытке натрия в организме. Избыток ионов калия токсичен для организма: токсичная доза равна 6 г, а летальная — 14 г.

Ионы калия активируют некоторые внутриклеточные ферменты.

### 11.3.3. Рубидий и цезий

Рубидий (кларк $7{,}0 \cdot 10^{-3}$ % — 21-я позиция среди всех элементов) — среднераспространенный элемент, в то время как цезий — малораспространенный элемент (кларк $9{,}5 \cdot 10^{-9}$ %; 77-я позиция). Своих минералов они не образуют и в малых количествах сопутствуют натрию и калию. В промышленности они используются для изготовления фотоэлементов.

В организме рубидий и цезий — примесные элементы. По своим свойствам ионы $Rb^+$ и $Cs^+$ близки ионам $K^+$ и в организме находятся преимущественно внутри клетки. В эксперименте на животных было установлено, что оба иона могут функционально заменять ионы калия. Например, в присутствии ионов $Rb^+$ и $Cs^+$ при отсутствии ионов $K^+$ фермент $Na^+,K^+$-АТФаза практически не снижает своей активности, и на мембране генерируется электрохимический потенциал. Считают, что токсичность рубидия и цезия близка токсичности калия.

## 11.4. Химия элементов IIA группы

### 11.4.1. Характеристика элементов и свойства простых веществ

Во вторую группу входят бериллий, магний и щелочно-земельные металлы: кальций, стронций, барий, радий. Радий является редким радиоактивным элементом и в данном курсе не рассматривается.

Атомы элементов IIA группы имеют в основном состоянии электронную конфигурацию $ns^2$. При возбуждении один из электронов переходит на $np$-орбиталь, в результате чего возникает электронная конфигурация $ns^1np^1$, соответствующая двухвалентному состоянию и степени окисления +2.

Металлические свойства в периодах уменьшаются с увеличением порядкового номера, поэтому каждый элемент IIA группы обладает меньшей металличностью по сравнению с левым соседом по периодической системе. Однако в общежитейском смысле они в большей степени похожи на металлы, чем щелочные металлы: они тяжелее воды, тверже, а бериллий и магний можно держать в руках без ущерба для здоровья. Наиболее важные физико-химические параметры элементов IIA группы приведены в табл. 11.4.

Металлы IIA группы окисляются кислородом воздуха. На поверхности бериллия образуется прочная оксидная пленка, защищающая его от дальнейшего окисления. Оксидная пленка образуется и на поверхности магния, но она менее прочная. Все металлы IIA группы загораются на воздухе при накаливании (температура воспламенения уменьшается от бериллия до бария). Барий воспламеняется на воздухе при ударе. Параллельно во всех случаях образуется нитрид, так как при горении выделяется большое количество теплоты, то температура увеличивается и достигает значений, требуемых для инициации реакции с азотом воздуха.

Магний загорается при меньшей температуре (600 °C) и горит ослепительно-белым пламенем. На заре фотографии эта реакция использовалась для увеличения освещенности при съемках («магниевая вспышка»). При температуре около 800 °C начинается реакция с азотом:

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$
$$3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$$

**Таблица 11.4.** Физико-химические характеристики элементов IIA группы

| Свойства | Be | Mg | Ca | Sr | Ba |
|---|---|---|---|---|---|
| Температура плавления, °C | 1285 | 650 | 845 | 757 | 710 |
| Температура кипения, °C | 2970 | 1100 | 1439 | 1366 | 1696 |
| Плотность г/см$^3$ при 25 °C | 1,84 | 1,74 | 1,55 | 2,63 | 3,63 |
| Вторая энергия ионизации, кДж/моль | 1757 | 1451 | 1145 | 1064 | 965,2 |
| Электроотрицательность по Олреду–Рокоу | 1,5 | 1,2 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Металлический радиус, пм | 112 | 160 | 197 | 215 | 224 |
| Ионный радиус, пм | 27 | 72 | 100 | 126 | 142 |
| Стандартная энергия Гиббса гидратации иона $M^{2+}$, кДж/моль | −2410 | −1836 | −1517 | −1390 | −1256 |
| Радиус гидратированного иона, пм | 460 | 440 | 420 | 420 | 410 |

Только барий при сгорании образует смесь оксида (BaO) и пероксида ($BaO_2$).

Все металлы IIA группы реагируют со всеми галогенами, образуя галогениды $MX_2$, с серой, образуя сульфиды MS, графитом, образуя карбиды ($Be_2C$, $Mg_2C_3$, $CaC_2$, $SrC_2$, $BaC_2$). В большинстве случаев для реакций требуется первоначальное нагревание (кроме реакций с фтором и в некоторых случаях с хлором). Все металлы, кроме бериллия, реагируют с водородом, образуя гидриды $MH_2$.

Бериллий пассивируется в холодной воде; в кипящей воде медленно растворяется, образуя смесь оксида и гидроксида. Магний растворяется в горячей воде; скорость растворения магния увеличивается в присутствии солей аммония:

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$
$$Mg + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_3 + H_2\uparrow$$

Кальций, стронций и барий реагируют с холодной водой, образуя щелочи:

$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Все металлы IIA группы растворяются в разбавленных кислотах, например:

$$Be + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2\uparrow$$

Бериллий — единственный металл IIA группы, для соединений которого характерны амфотерные свойства. Он растворяется в концентрированных растворах щелочей:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$$

Бериллий и магний достаточно устойчивы к компонентам окружающей среды (кислород, вода, углекислый газ) и не требуют особых условий хранения. Кальций обычно хранят в герметически закрытых склянках без слоя изолирующей жидкости.

## 11.4.2. Соединения металлов IIA группы

Бериллий образует только ковалентные соединения. Его соединение с наиболее электроотрицательным элементом — фтором — $BeF_2$ имеет молекулярное строение. Остальные элементы образуют преимущественно ионные соединения, однако ковалентный вклад в ионные связи у магния больше, чем у натрия, у кальция больше, чем у калия, и т.д.

Основные свойства оксидов усиливаются в ряду: BeO < MgO < CaO < SrO < BaO.

Оксид бериллия — амфотерный оксид, с водой не реагирует, растворяется в кислотах и щелочах:

$$BeO + 2HNO_3 \rightarrow Be(NO_3)_2 + H_2O$$
$$BeO + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2[Be(OH)_4]$$

Соли бериллия гидролизуются по катиону, в результате чего их водные растворы имеют кислую реакцию среды:

$$Be^{2+} + H_2O \leftrightarrows Be(OH)^+ + H^+$$

Оксид магния — основный оксид, обратимо реагирующий с водой. Гидроксид магния является малорастворимым основанием средней силы, поэтому соли магния гидролизуются по катиону, но в очень незначительной степени, поэтому изменение концентрации ионов магния не сказывается существенно на величине pH. Во всяком случае водные растворы солей магния с сильными кислотами нейтральны по лакмусу.

Оксиды кальция CaO, стронция SrO и бария BaO обладают значительно более выраженными основными свойствами, чем оксид магния. Они реагируют с водой, образуя щелочи, например гидроксид кальция:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

Гидроксид кальция — малорастворимое соединение, растворимость которого уменьшается с увеличением температуры (в 100 г воды при 20 °C растворяется 165 мг, а при 90 °C — 85 мг гидроксида кальция). Насыщенный водный раствор гидроксида кальция называется известковой водой и используется в аналитической практике. Растворимость гидроксидов щелочно-земельных металлов увеличивается в ряду:

$$Ca(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ba(OH)_2$$

Ионы $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$ и $Ba^{2+}$, отвечающие сильным основаниям, с водой не реагируют, т. е. не гидролизуются, поэтому изменение концентрации этих ионов не влечет за собой изменения pH раствора, а водные растворы солей щелочно-земельных металлов с сильными кислотами нейтральны.

Степени окисления элементов IIA группы в соединениях постоянны (+2), следовательно, окислительно-восстановительные реакции в живых системах им не свойственны.

Ионы магния и щелочно-земельных металлов образуют достаточно большое количество малорастворимых солей: карбонаты $MCO_3$, оксалаты $MC_2O_4$, сульфиты $MSO_3$, фосфаты $M_3(PO_4)_2$, фториды $MF_2$. Перечисленные соли кальция менее растворимы, чем соли магния (с одним и тем же анионом). Растворимость фосфатов уменьшается в ряду $Mg_3(PO_4)_2 > Ca_3(PO_4)_2 > Sr_3(PO_4)_2 > Ba_3(PO_4)_2$. В других рядах такой четкой закономерности нет: среди карбонатов и сульфитов наименьшей растворимостью характеризуются соли стронция, а среди оксалатов и фторидов — соли кальция. Ионы магния и щелочно-земельных металлов образуют также нерастворимые соли с высшими карбоновыми кислотами, например стеариновой $M(C_{17}H_{35}COO)_2$.

В отличие от магния щелочно-земельные металлы образуют мало растворимые сульфаты $MSO_4$. Их растворимость также закономерно понижается в ряду:

$$CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4$$

Для металлов IIA группы комплексообразование характерно в большей степени по сравнению с щелочными металлами. Однако металлы IIA группы значительно более слабые комплексообразователи по сравнению с *d*- и *p*-металлами. Металлы IIA группы образуют, как и щелочные металлы, комплексы с краун-эфирами и криптандами. Для металлов IIA группы характерно также образование комплексов с ЭДТА, порфиринами, ионами полифосфорных кислот, например дифосфатами $P_2O_7^{4-}$, трифосфатами $P_3O_{10}^{5-}$.

Донорными атомами в комплексах, образованных магнием, предпочтительно являются атомы азота. В комплексах, образованных остальными металлами рассматриваемой группы, донорными атомами являются, как правило, атомы кислорода. Бериллий образует комплексы с координационным числом 4 и тетраэдрической координацией лигандов. Магний имеет, как правило, координационное число 6 и октаэдрическую координацию лигандов. Для кальция, стронция и бария наиболее характерным является координационное число 6, однако эти металлы могут образовывать комплексы и с более высокими координационными числами.

Для живых систем наиболее существенным является сравнение комплексов магния и кальция. Лиганды, содержащие атомы азота, доступные для координации, селективно связывают ионы $Mg^{2+}$. Лиганды, в которых для координации доступны только атомы кислорода, селективно связывают ионы кальция. Кальций, в отличие от магния, образует комплексы с координационными числами 7 и 8 несимметричного строения, проявляя приспособляемость в отношении биолигандов, имеющих, как правило, сложную конфигурацию центров связывания.

### 11.4.3. Аналитические реакции ионов магния, кальция, стронция и бария

Для обнаружения ионов $Mg^{2+}$ используют микрокристаллоскопическую реакцию образования фосфата аммония — магния:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \rightarrow NH_4MgPO_4\downarrow$$

Ионы магния идентифицируют по форме кристаллов, наблюдаемых под микроскопом. Форма кристаллов, полученных при медленной кристаллизации, значительно отличается от формы кристаллов, полученных при быстрой кристаллизации (рис. 11.4).

Для обнаружения ионов $Ca^{2+}$ используют осадочную реакцию с солями щавелевой кислоты — оксалатами:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$$

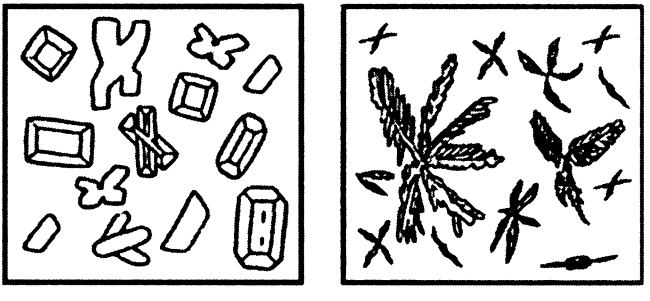
Образующийся белый осадок испытывают на растворимость в соляной и уксусной кислотах. В соляной кислоте осадок сразу растворяется, а в уксусной не растворяется даже при нагревании.

Используется также микрокристаллоскопическая реакция с разбавленной серной кислотой:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow$$

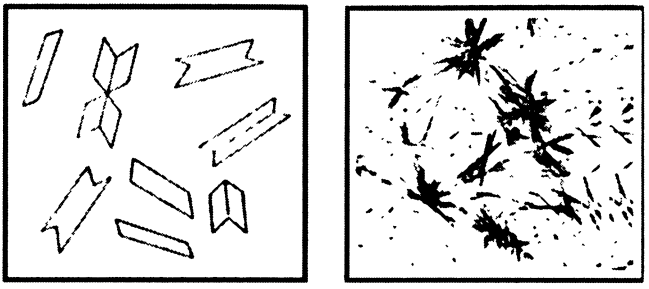
Форма кристаллов зависит от концентрации ионов кальция в испытуемом растворе (рис. 11.5).

В аналитической практике соли $Sr^{2+}$ и $Ba^{2+}$ можно открыть по характерному окрашиванию пламени (Sr — карминово-красный, Ba — желто-зеленый).



а б

**Рис. 11.4.** Форма кристаллов фосфата аммония — магния: а — при медленной кристаллизации; б — при быстрой кристаллизации



а б

**Рис. 11.5.** Форма кристаллов гипса, образовавшихся из: а — концентрированного раствора; б — разбавленного раствора

Для открытия иона $Ba^{2+}$ используется осадочная реакция образования малорастворимого хромата бария желтого цвета. Поскольку при действии хромата калия кальций и стронций также образуют нерастворимые соли, для осаждения используют дихромат калия.

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrows 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+$$

Для того чтобы образующийся осадок не растворялся в кислоте, реакцию проводят в присутствии ацетат-иона, который связывает протоны:

$$H^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH$$

Полное уравнение реакции:

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O + 2CH_3COO^- \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2CH_3COOH$$

Хромат бария не растворяется в уксусной кислоте, в то время как хроматы кальция и стронция растворяются, поэтому данная реакция характерна для иона бария.

## 11.5. Распространение в природе, применение и медико-биологическое значение элементов IIA группы

### 11.5.1. Бериллий

Бериллий — среднераспространенный элемент (кларк $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ % — 30-я позиция среди всех элементов). Наиболее распространенными минералами бериллия являются берилл $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (чистые формы — изумруд и аквамарин) и хризоберилл $BeO \cdot Al_2O_3$ (чистая форма — александрит).

Бериллий применяют в металлургии. Бронзы содержат до 0,5 % бериллия. Бериллий используется как добавка в легированных сталях и других сплавах. Бериллий используется для изготовления окон в рентгеновских трубках, так как он легко проницаем для γ-излучения.

В организме бериллий — примесный элемент, обладающий высокой токсичностью. Ионы бериллия угнетают активность многих важных ферментов, в основном катализирующих реакции с участием неорганических фосфатов. Бериллий является самым сильным из известных ингибиторов щелочной фосфатазы, в активном центре которой находится ион цинка. Бериллий ингибирует также многие ферменты, активируемые магнием, например енолазу (фермент гликолиза).

При поступлении в организм ионы бериллия образуют фосфат, существующий в межклеточной жидкости в коллоидно-дисперсном состоянии. Соединения бериллия в силу их ковалентности легко проникают во все клетки и их ядра, повреждая липидные компоненты мембраны. В ядрах клеток соединения бериллия снижают активность ДНК-полимеразы. Таким образом, соединения бериллия оказывают цитотоксическое действие. Соединения бериллия являются канцерогенами.

Бериллий депонируется преимущественно в скелете (в виде фосфата бериллия), в легких, лимфатических узлах, печени и миокарде. Отравления соединениями бериллия в основном носят производственный характер. Чаще всего они вызываются ингаляцией пыли, содержащей соединения бериллия. При остром отравлении возникает так называемая литейная лихорадка, хроническое отравление называется *бериллиозом*. В бытовых условиях опасным источником отравления бериллием могут быть перегоревшие люминесцентные лампы. Особая опасность бериллия заключается в том, что его токсичность носит латентный характер: клинические признаки хронического отравления бериллием могут проявиться через 10 лет после контакта с его соединениями.

К сожалению, эффективных способов выведения соединений бериллия из организма в настоящее время не известно.

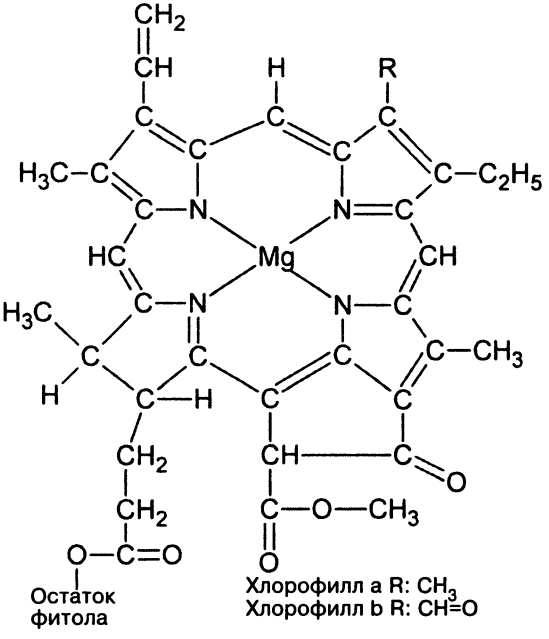
Летальной считается доза бериллия, составляющая одну миллионную часть от массы тела. Максимально допустимая концентрация соединений бериллия (в пересчете на элементный бериллий) в питьевой воде составляет 0,0002 мг/л.

## 11.5.2. Магний

Магний — распространенный элемент (кларк 2,0 %, 6–8-я позиция среди всех элементов). Наиболее распространенные минералы: оливин $Mg_2SiO_4$ и доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$; чистый карбонат магния $MgCO_3$ в виде магнезита встречается реже. В поверхностных слоях месторождений каменной соли встречаются смешанные сульфаты и хлориды магния, например полигалит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Сплавы электрон и магналий, содержащие магний, обладают очень ценными свойствами: они легкие, не подвергаются коррозии, прочные, не намагничиваются, не искрят при ударах. Сплавы магния широко используются для производства транспортных средств, особенно самолетов. Оксид магния входит в состав магнезиального цемента. В химической промышленности магний используют как восстановитель.

Магний — эссенциальный элемент абсолютно для всех известных форм жизни. Роль магния в живой природе уникальна. Он входит в состав хлорофилла. Хлорофилл — макроциклический комплекс, в котором магний находится в центральной полости, образуя связи с четырьмя атомами азота макроциклического лиганда.



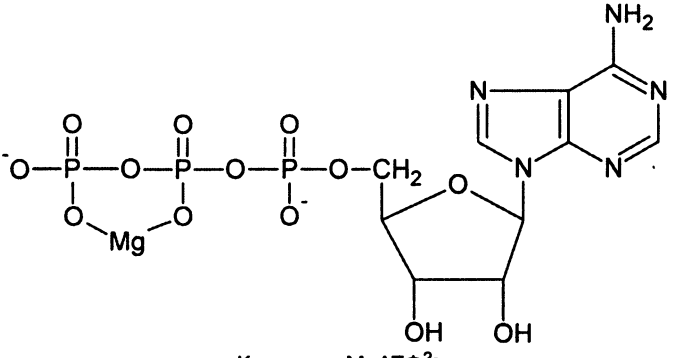
Атом магния координирует также атом азота остатка гистидина, входящего в состав молекулы белка. Остаток спирта фитола, имеющего 20 атомов углерода, представляет собой гидрофобную цепь, посредством которой осуществляются взаимодействия с липидами.

Хлорофилл — ключевое вещество фотосинтеза, в ходе которого оксид углерода(IV) и вода — конечные продукты метаболизма практически всех организмов — перерабатываются в кислород и углеводы. В результате фотосинтеза на Земле ежегодно из 200 млрд т углекислого газа образуется 145 млрд т кислорода и 100 млрд т углеводов. Фотосинтез — несамопроизвольный процесс ($\Delta G > 0$); для его протекания необходима солнечная энергия.

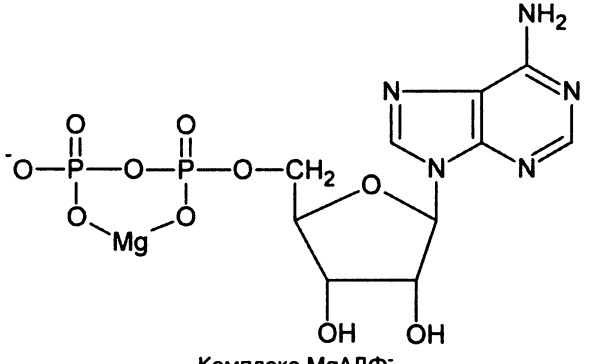
Магний — преимущественно внутриклеточный элемент. Уникальным является тот факт, что практически все клетки всех организмов гомеостатически поддерживают концентрацию свободных ионов магния на уровне 1 ммоль/л. Эту способность клетки сохраняют в среде как с повышенной концентрацией ионов магния (морская вода, 50 ммоль/л), так и с пониженной концентрацией вплоть до 0,001 ммоль/л. В многоклеточных организмах концентрация свободных ионов $Mg^{2+}$ вне клетки находится примерно на том же уровне: 1 ммоль/л. Обратим внимание, что в данном случае речь идет исключительно о концентрации свободных ионов магния, т. е. не связанных в комплексы. Бóльшая часть ионов магния внутри клетки находится в связанном состоянии. В организме человека суммарная концентрация магния внутри клетки в 10—15 раз превышает концентрацию ионов магния в плазме. Суммарная концентрация ионов магния в плазме подвержена колебаниям, нормальными считаются показатели 0,7—1,2 ммоль/л. Концентрация ионов $Mg^{2+}$ повышается при уремии и гипотиреозе, а понижается при тиреотоксикозе и хроническом алкоголизме.

Ионы магния являются активаторами абсолютно всех ферментов, ускоряющих перенос концевой фосфатной группы АТФ на субстрат. Иными словами, в энергетически сопряженных реакциях принимает участие не АТФ и АДФ, а их комплексы с ионом магния. Ион магния частично компенсирует заряд иона $АТФ^{4-}$, связывая атомы кислорода второго и третьего фосфатных остатков, считая от остатка рибозы (см. формулу комплекса $MgАТФ^{2-}$).

Такая координация предотвращает самопроизвольный гидролиз молекулы АТФ, точнее иона $АТФ^{4-}$. При ферментативном гидролизе АТФ ион магния «перемещается» по направлению к остатку рибозы, координируя атомы кислорода первого и второго фосфатных остатков (см. формулу комплекса $MgАДФ^{-}$).



Комплекс $MgATФ^{2-}$



Комплекс $MgADФ^{-}$

Ни один принципиальный метаболический путь не осуществляется без АТФ, следовательно, и без ионов магния.

Ионы магния образуют комплексы с аналогами АТФ и АДФ: с гуанозинтрифосфатом ГТФ, принимая участие в синтезе белка и полимеризации тубулина; уридиндифосфатом УДФ, регулируя реакции гликозилирования; цитидинтрифосфатом ЦТФ, с помощью которого синтезируется холин — составная часть лецитинов, обязательно входящих в клеточные мембраны.

Существует большое число ферментов, не связанных с переносом фосфата, но активируемых ионами магния. В этих случаях магний может как образовывать комплекс с субстратом, который подвергается превращению, так и входить в активный центр фермента.

Магний является обязательным компонентом всех ДНК-полимераз. Один ион магния связывается с белковой частью фермента, другой — с нуклеиновым основанием.

Ионы магния как и ионы натрия и калия необходимы для нервно-мышечной передачи. Ионы магния стабилизируют двойную спираль ДНК.

В медицинской практике соединения магния используют для снижения кислотности желудочного сока, в частности оксид магния $MgO$ и основной карбонат магния $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot H_2O$, известный под названием *белая магнезия*. Гептагидрат сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ при парентеральном введении снижает артериальное давление, а при внутреннем применении оказывает слабительный эффект.

### 11.5.3. Кальций

Кальций — один из наиболее распространенных элементов земной коры (кларк 2,0 %, 6–8-я позиция среди всех элементов). Помимо анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, основного кальцийсодержащего минерала земной коры, наиболее распространенные минералы являются различными формами карбоната кальция: известняк, мрамор, мел. Карбонат кальция содержит упоминавшийся в предыдущем разделе доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. В природе широко встречается сульфат кальция: гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; алебастр $2CaSO_4 \cdot H_2O$; ангидрит $CaSO_4$. Фосфаты кальция представлены апатитами и фосфоритами, а фторид — флюоритом.

В результате выветривания минералов соединения кальция и магния содержатся в большинстве природных вод, обусловливая их жесткость. Различают временную жесткость (карбонатную) и постоянную (некарбонатную). Временная жесткость обусловлена наличием в растворе ионов $Mg^{2+}$ и $Ca^{2+}$, заряд которых компенсирован гидрокарбонат-ионами. При кипячении образуется осадок карбонатов магния и кальция (накипи), в результате чего концентрации ионов $Mg^{2+}$ и $Ca^{2+}$ в воде уменьшается:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

$$2Mg^{2+} + 4HCO_3^- \rightarrow (MgOH)_2CO_3\downarrow + 3CO_2 + H_2O$$

Постоянная жесткость обусловлена содержанием сульфатов и хлоридов магния и кальция, реже — других солей. Постоянную жесткость устраняют добавлением карбоната натрия, в результате чего образуются осадки карбонатов:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Суммарная концентрация ионов $Mg^{2+}$ и $Ca^{2+}$ в жесткой воде больше 10 ммоль/л, а в мягкой — меньше 2 ммоль/л. Промежуточные значения отвечают воде средней жесткости.

Соединения кальция издавна применяются в качестве строительных материалов; они входят в состав цементов и бетонов. Большинство сортов стекла содержит кальций. Сплав свинца с кальцием используют для изготовления подшипников.

Из всех металлических элементов в организме человека наибольшую массу имеет кальций. До 99 % атомов кальция находится в составе неорганического вещества костной ткани. Примерно половина ионов кальция, находящихся в мягких тканях, находится в составе комплексов с белками и некоторыми анионами кислот. Другая половина находится в свободном ионизированном состоянии.

Кальций — внеклеточный элемент. Внеклеточная жидкость содержит 0,0225 моль ионов кальция, из них 0,009 моль в плазме крови. В организме человека концентрация свободных ионов кальция в межклеточной жидкости поддерживается на уровне 1,15–1,27 ммоль/л; суммарная концентрация связанного и свободного кальция (общий кальций) в плазме составляет 2,23–2,57 ммоль/л.

Пониженная (гипокальциемия) и повышенная концентрация ионов кальция (гиперкальциемия) часто являются первыми признаками самых разных патологических процессов. Гипокальциемия возникает при почечной недостаточности, при недостаточности паращитовидных желез и при нарушении концентрации магния. При гипокальциемии повышается возбудимость нервов и мышц, приводящая к судорогам. Гиперкальциемия возникает в результате повышенного поступления ионов кальция в межклеточную жидкость из резорбируемой костной ткани, что чаще всего наблюдается при повышенной активности паращитовидных желез и злокачественных новообразованиях.

Концентрация свободных ионов кальция в цитозоле клетки в состоянии покоя поддерживается на очень низком уровне: примерно $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Имеющиеся в литературе данные о более высокой концентрации кальция объясняются следующим. Во-первых, как и в случае магния, часть ионов кальция входит в состав комплексных соединений с белками, поэтому суммарная концентрация кальция будет несколько выше. Во-вторых, «внутриклеточный» кальций и кальций цитозоля — не одно и то же, потому что концентрация $Ca^{2+}$ в органеллах, например в митохондриях, в саркоплазматическом ретикулуме отличается от концентрации $Ca^{2+}$ в цитозоле.

Одной из важных функций ионов кальция в организме является передача сигнала внутрь клетки и запуск многих каскадных механизмов.

Сигнал, поступающий из окружающей среды в клетку (связывание гормона со специфическим рецептором, находящимся на внешней поверхности цитоплазматической мембраны), вызывает кратковременное ($10^{-2}$ сек) изменение состояния цитоплазматической мембраны на очень ограниченном пространстве, при этом открываются каналы для поступления ионов кальция в

клетку. В ограниченном объеме цитозоля увеличивается концентрация ионов кальция на два порядка, достигая значения $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Дополнительно поступившие ионы кальция связываются с так называемыми кальциевыми сенсорами — белками, к которым относятся кальмодулин (во всех тканях), тропонин С (в сердечной мышце и в скелетных мышцах), парвальбумины (в мышцах). Кальмодулин при связывании кальция переходит в активную форму, которая, в свою очередь, изменяет, т. е. модулирует активность ферментов и влияет на биохимические функции клетки. После диссоциации комплексов ионы $Ca^{2+}$ быстро выводятся из цитозоля в межклеточную жидкость против градиента концентрации ($\Delta G > 0$) с помощью Са-АТФазы. При быстро следующих сигналах концентрация ионов $Ca^{2+}$ не успевает уменьшиться до значения $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л (состояние покоя) и находится в пульсирующем режиме $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

При увеличении концентрации свободных ионов $Ca^{2+}$ до значения $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л они связываются с кальпаином — внутриклеточным ферментом, вызывающим гидролиз пептидных связей в белках; таким образом включается программа физиологической гибели клетки (апоптоз).

В настоящее время известно много кальцийсвязывающих белков, выполняющих разнообразные функции. Рековерин и визинин локализуются в палочках и колбочках сетчатки, отвечая за фоторецепцию; кальбиндины находятся в кишечнике и отвечают за всасывание ионов кальция из желудочно-кишечного тракта. При онкологических заболеваниях в опухолях и метастазирующих тканях избыточно синтезируются кальцийсвязывающие белки онкомодулин и метастазин. Они в известной степени являются биохимическими маркерами возникновения злокачественных новообразований.

В клетках мышечной ткани кальций депонируется в цистернах саркоплазматического ретикулума. Для запуска мышечного сокращения его концентрация в саркоплазматическом ретикулуме за несколько миллисекунд увеличивается в 100 раз.

Во многих случаях между соприкасающимися клетками высших организмов имеются щелевые контакты, с помощью которых клетки могут обмениваться большинством метаболитов. Ширина щелевых контактов контролируется ионами кальция, что определяет исключительную роль этого элемента в межклеточной коммуникации.

Особая роль кальция как медиатора сигналов объясняется с химических позиций. Это протолитически неактивный ион, не принимающий участия в окислительно-восстановительных процессах во внутренних средах организма. Имея больший по сравнению с ионом $Mg^{2+}$ радиус, ион $Ca^{2+}$ имеет менее прочную гидратную оболочку: время существования молекулы воды в гидратной оболочке равно для иона $Mg^{2+}$ — $10^{-6}$ сек, $Ca^{2+}$ — $10^{-9}$ сек. Очевидно, что для образования комплекса нужна хотя бы частичная дегидратация иона. Скорость этого процесса в случае иона $Mg^{2+}$ была бы слишком мала для обеспечения

нужных скоростей разнообразных клеточных ответов (мышечное сокращение, ускоренный синтез АТФ и т.д.).

Помимо указанных функций, ионы кальция участвуют в процессе свертывания крови.

Соединения кальция применяются в медицине. Полугидрат сульфата кальция $2CaSO_4 \cdot H_2O$ используется для изготовления фиксирующих повязок в хирургии. Поглощая воду, он переходит в быстро затвердевающий гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Некоторые соли кальция применяются как общеукрепляющие препараты, например глюконат кальция и глицерофосфат кальция. Хлорид кальция в виде водного раствора применяется как противоаллергическое средство.

## 11.5.4. Стронций

Стронций — достаточно распространенный элемент (кларк 0,01 % — 19-я позиция среди всех элементов). Стронций, как и другие щелочноземельные металлы, находится в природе преимущественно в виде карбоната $SrCO_3$ (стронцианит) и сульфата $SrSO_4$ (целестин).

Соединения стронция используют для изготовления стекол кинескопов цветных телевизоров, эмиссионных покрытий радиоламп; фторид стронция $SrF_2$ — лазерный материал; нитрат стронция $Sr(NO_3)_2$ является одним из компонентов состава для обезвреживания выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания; хромат стронция $SrCrO_4$ применяется как желтый пигмент в производстве художественных красок и лаков.

В организме человека стронций — примесный, относительно нетоксичный элемент, депонирующийся преимущественно в костной ткани. Избыточные концентрации ионов стронция угнетают оссификацию — образование костной ткани, поэтому в биогеохимических провинциях с повышенным содержанием стронция может возникнуть эндемическая остеодистрофия (стронциевый рахит).

## 11.5.5. Барий

Барий, как и стронций, — достаточно распространенный элемент (кларк $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ % — 23-я позиция). Основные минералы бария — витерит ($BaCO_3$) и барит ($BaSO_4$).

Барий и его соединения используются в самых разнообразных областях народного хозяйства. Сплав бария с алюминием является основой газопоглотителей; сплав бария с никелем используется для изготовления запальных свечей в двигателях внутреннего сгорания. Сульфат бария применяется как за-

полнитель для баритобетона, отличающегося от обычного бетона защитными свойствами по отношению к радиоактивному излучению, как наполнитель в производстве глянцевой бумаги и фотобумаги, линолеума, клеенки, керамики и т. д. Твердые растворы оксидов бария и стронция — материалы для изготовления катодов в электронно-вакуумных устройствах. Касселева зелень (манганат бария $BaMnO_4$) используется для фресковой живописи. Соли стронция и бария применяют для изготовления сигнальных ракет и фейерверков.

В организме человека барий — примесный элемент с ярко выраженными токсическими свойствами. До 65 % всосавшегося в желудочно-кишечном тракте бария депонируется в костной ткани. Барий является антагонистом калия, так как имеет сходный с ним ионный радиус. Ион бария — мускульный яд. Острый баритоз обусловлен интоксикацией водорастворимыми соединениями бария. Токсичной дозой считается 0,2 г бария, летальной — 3,7 г.

В медицине используется только нерастворимый сульфат бария как рентгеноконтрастное вещество при обследовании желудочно-кишечного тракта. Наличие в сульфате бария для рентгеноскопии примесей водорастворимых солей бария, а также не растворимых в воде, но растворимых в сильных кислотах солей бария, может привести к сильным отравлениям. Например, карбонат бария полностью растворяется в желудочном содержании за счет реакции с соляной кислотой:

$$BaCO_3 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2O + CO_2$$

## *Вопросы и упражнения*

11.1. В чем заключаются различия в электронных конфигурациях: а) лития и калия; б) магния и стронция; в) натрия и кальция?

11.2. В чем заключается уникальная роль водорода как элемента?

11.3. Составьте все формулы двухатомных молекул водорода с учетом его изотопного состава.

11.4. Используя данные табл. 1.6 найдите, какие атомы имеют меньшее сродство к электрону, а какие — большее по сравнению с атомом водорода.

11.5. Объясните, почему водород имеет очень низкие температуры кипения и плавления. Укажите значения этих параметров по термодинамической шкале температур (в K).

11.6. Объясните, почему водород способен растворяться в некоторых металлах.

11.7. Приведите примеры, подтверждающие окислительно-восстановительную двойственность водорода.

11.8. Наличием какого изотопа объясняется в основном естественный радиоактивный фон организма?
11.9. Объясните, почему для регенерации воздуха в закрытых пространствах реакции взаимодействия углекислого газа с пероксидом натрия и надпероксидом калия используются вместе и не могут использоваться по отдельности.
11.10. Какой металл реагирует с азотом при комнатной температуре?
11.11. Приведите примеры малорастворимых соединений *s*-металлов.
11.12. В чем заключается отличие криптандов от коронандов? Какую роль макроциклические комплексы щелочных металлов играют в живых системах?
11.13. Почему для обнаружения ионов натрия и калия в лабораторной практике используют преимущественно микрокристаллоскопические реакции?
11.14. Какой из металлов IA группы является наиболее распространенным элементом в земной коре, а какой — наименее распространенным?
11.15. В результате каких химических процессов атомы натрия и калия переходят из состава горных пород в растворимую форму? Приведите уравнения реакций.
11.16. В чем заключается калий-натриевая ионная асимметрия?
11.17. В каком направлении перенос иона $Na^+$ через мембрану является эндергоническим процессом?
11.18. Какие ионы: калия или натрия легче проникают через клеточную мембрану?
11.19. Почему соединения лития легче проникают через клеточную мембрану, чем соединения других щелочных металлов?
11.20. Какие соединения металлов IA и IIA групп применяются в медицине?
11.21. В чем заключается разница в свойствах бериллия и магния; магния и кальция?
11.22. Почему ионы щелочных металлов, а также ионы кальция, стронция и бария могут быть обнаружены по специфическому окрашиванию пламени?
11.23. В чем заключается общность биохимического поведения натрия и кальция; калия и магния?
11.24. Почему водный раствор хлорида бериллия кислый по лакмусу, а водный раствор хлорида бария — нейтральный?
11.25. Приведите примеры двух реакций, в одной из которых атом кальция является восстановителем, а в другой, ион кальция —

окислителем. Почему окислительно-восстановительные процессы с участием кальция не могут протекать в живых системах?

11.26. Почему для обнаружения иона $Ba^{2+}$ в виде хромата используют ион $Cr_2O_7^{2-}$, а не ион $CrO_4^{2-}$?

11.27. Почему для обнаружения иона $Ba^{2+}$ с помощью дихромат-иона в раствор добавляют ацетат натрия?

11.28. Охарактеризуйте значение фотосинтеза для жизнедеятельности животных организмов.

11.29. Почему магний считается эссенциальным элементом?

11.30. Чем обусловлена жесткость природных вод, как она устраняется?

11.31. В чем заключаются функции кальция в организме?

11.32. Какую роль играют ионы кальция в программируемой гибели клетки?

11.33. Известно, что первичный океан содержал преимущественно ионы $Mg^{2+}$ и $K^+$ и практически не содержал ионов $Na^+$ и $Ca^{2+}$. Объясните, используя этот факт, распределение упомянутых ионов в организме.

11.34. Какое медико-биологическое значение имеет тот факт, что молекулы воды прочнее удерживаются ионом магния по сравнению с ионом кальция?

11.35. Какие *s*-элементы имеют выраженное токсическое действие?

# Глава 12

# ХИМИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

## 12.1. Общая характеристика *p*-элементов

К *p*-элементам относятся последние шесть элементов каждого периода, начиная со второго. Группы, в которых располагаются *p*-элементы, имеют нумерацию IIIA–VIIIA. Строение валентного слоя *p*-элементов передается электронной формулой $ns^2np^m$, где $m$ может принимать значения от 1 до 6.

Для элементов *p*-блока в наиболее четкой форме выражена тенденция периодического изменения свойств. Во втором и третьем периодах *p*-элементы располагаются сразу после *s*-элементов. Блок *p*-элементов начинается с бора — неметаллического элемента, которому предшествуют два металлических элемента: литий и бериллий. От бора к фтору резко усиливаются неметаллические свойства; заканчивается период неоном — благородным газом. В третьем периоде первый *p*-элемент — алюминий, металлический элемент с амфотерными свойствами, затем в последовательности кремний — фосфор — сера — хлор также резко усиливаются неметаллические свойства. В четвертом периоде *p*-элементу галлию предшествуют два *s*-элемента с типичными металлическими свойствам (калий и кальций), затем десять *d*-элементов — все они имеют металлический характер, причем изменение их свойств при переходе от одной группы к другой происходит весьма плавно. Среди замыкающих этот период *p*-элементов находятся два металла: галлий и германий (с амфотерными свойствами), затем следуют: мышьяк, обладающий почти поровну металлическими и неметаллическими свойствами, неметаллические элементы селен и бром, благородный газ криптон. Резкое изменение свойств среди *p*-элементов одного периода находит отражение в значительном изменении электроотрицательности, значения которой по шкале Олреда–Рокоу приведены в табл. 12.1.

Все *s*-элементы (за исключением водорода и гелия) и абсолютно все *d*- и *f*-элементы являются металлическими элементами. В то же время среди *p*-элементов есть элементы с металлическими свойствами (например, алюминий, таллий, олово, свинец, висмут); элементы, отнесе-

**Таблица 12.1.** Электроотрицательности *p*-элементов по шкале Олреда–Рокоу

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Бор<br>2,01 | Углерод<br>2,50 | Азот<br>3,07 | Кислород<br>3,50 | Фтор<br>4,10 |
| Алюминий<br>1,47 | Кремний<br>1,74 | Фосфор<br>2,06 | Сера<br>2,44 | Хлор<br>2,83 |
| Галлий<br>1,82 | Германий<br>2,02 | Мышьяк<br>2,20 | Селен<br>2,48 | Бром<br>2,74 |
| Индий<br>1,49 | Олово<br>1,72 | Сурьма<br>1,82 | Теллур<br>2,01 | Иод<br>2,21 |
| Таллий<br>1,44 | Свинец<br>1,55 | Висмут<br>1,67 | Полоний<br>1,76 | Астат<br>1,96 |

ние которых к металлам или неметаллам затруднено (мышьяк, сурьма); типичные неметаллы (галогены); благородные газы.

Для многих *p*-элементов характерны не только положительные, но и отрицательные степени окисления. Положительные степени окисления характерны для соединений, в которых атомы *p*-элементов связаны с атомами более электроотрицательных элементов. Максимальная положительная степень окисления всех *p*-элементов, кроме кислорода, фтора и тех благородных газов, соединения которых неизвестны, равна номеру группы: у элементов группы бора — +3, группы углерода — +4, группы азота — +5, у серы и нижележащих в этой группе элементов — +6, у галогенов, за исключением фтора, — +7.

Отрицательные степени окисления не очень характерны для элементов IIIA группы. Для элементов IVA–VIIA групп минимальная отрицательная степень окисления равна разности: 8 — номер группы. Для элементов четных групп более характерны четные степени окисления, а для нечетных — нечетные. Максимальные и минимальные значения степеней окисления *p*-элементов II–IV периодов, а также примеры бинарных соединений, соответствующих этим значениям степеней окисления, приведены в табл. 12.2.

Как видно из приведенных в табл. 12.2 примеров, *p*-элементы образуют соединения между собой (например, $B_2S_3$, $Al_4C_3$, $N_2O_5$ и др.), с *s*-элементами (например, $Li_3N$, $Mg_2Si$, HCl и др.), с *d*-элементами (например, $Zn_3As_2$, CdS, $FeBr_3$). Учитывая то обстоятельство, что *s*-элементы практически не образуют между собой соединения, а соединения между *d*-элементами, а также между *s*- и *d*-элементами в природе не найдены, можно утверждать, что все природные соединения содержат в своем составе атомы *p*-элементов.

**Таблица 12.2.** Максимальные и минимальные значения степеней окисления *p*-элементов II–IV периодов с примерами бинарных соединений

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Бор<br>+3 $B_2S_3$<br>(–) бориды* | Углерод<br>+4 $CCl_4$<br>–4 $Al_4C_3$ | Азот<br>+5 $N_2O_5$<br>–3 $Li_3N$ | Кислород<br>+2 $F_2O$<br>–2 $XeO_3$ | Фтор<br>(+) нет<br>–1 $KrF_2$ |
| Алюминий<br>+3 $AlI_3$<br>(–)алюминиды* | Кремний<br>+4 $SiO_2$<br>–4 $Mg_2Si$ | Фосфор<br>+5 $PBr_5$<br>–3 AlP | Сера<br>+6 $SF_6$<br>–2 CdS | Хлор<br>+7 $Cl_2O_7$<br>–1 HCl |
| Галлий<br>+ 3 $GaCl_3$ | Германий<br>+4 $GeCl_4$<br>–4 $Mg_2Ge$ | Мышьяк<br>+5 $As_2S_5$<br>–3 $Zn_3As_2$ | Селен<br>+6 $SeO_3$<br>–2 $Na_2Se$ | Бром<br>+7 $BrF_7$<br>–1 $FeBr_3$ |

* Бориды (соединения с *d*-элементами и алюминием) и алюминиды (соединения с *d*-элементами) в большинстве своем являются нестехиометрическими соединениями.

В табл. 12.2 приведены примеры только *бинарных* соединений. Бинарными называются соединения, состоящие из атомов только двух разных элементов. Названия бинарных соединений образуются путем прибавления суффикса -ид к латинскому корню более электроотрицательного элемента, а название электроположительного элемента, принятое в русском языке, ставится в родительном падеже. Например, $F_2O$ — фторид кислорода, а $Cl_2O_7$ — оксид хлора(VII). Названия соединений, в которых встречаются связи типа –Э–Э– образуются аналогичным образом, но с добавлением префикса пер-. Например, H–O–O–H — пероксид водорода. Соединения, содержащие связь –N–N–, называются пернитридами, –S–S– — персульфидами, а –C–C– — перкарбидами. Практически все органические соединения являются производными перкарбидов.

Закономерности изменения у *p*-элементов строения электронных оболочек и, как следствие, изменение их поляризуемости, а также значений координационных чисел повторяют аналогичные закономерности *s*-элементов. Атомы элементов 2-го и 3-го периодов труднее поляризуются, поскольку имеют восьмиэлектронные оболочки; у элементов 4–5-го периодов подоболочки восемнадцатиэлектронные, их атомы поляризуются легче. При переходе в группах от элементов 3-го периода к элементам 4-го периода в ряде случаев наблюдаются отклонения от монотонного изменения ряда свойств, например энергии ионизации и атомного радиуса. В этом проявляется так называемое *d*-сжатие. Наличие дополнительного экрана (помимо 10 *d*-электронов в 4-м и 5-м периодах) из 14 *f*-электронов между *s*- и *p*-орбиталями у *p*-элементов 6-го периода приводит к тому, что *ns*-электроны у них в большинстве случаев перестают быть валентными (эффект инертной

*s*-пары). Отклонения от монотонного изменения ряда свойств при переходе в группах от элементов 5-го периода к элементам 6-го периода являются проявлением *f*-сжатия.

## 12.2. Элементы IIIA группы

### 12.2.1. Общая характеристика элементов группы

В IIIA группу входят бор, алюминий, галлий, индий и таллий. Среди этих элементов только алюминий является очень распространенным элементом, его кларк (молярная доля) в земной коре равен 6,6 % (3-я позиция среди всех элементов). Бор и галлий являются среднераспространенными элементами: их кларки равны соответственно $6 \cdot 10^{-4}$ % (32-я позиция) и $4 \cdot 10^{-4}$ % (34-я позиция). Таллий и индий содержатся в земной коре в меньшем количестве: их кларки равны соответственно $3 \cdot 10^{-5}$ % (52-я позиция) и $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ % (68-я позиция).

В целом легкие элементы являются более распространенными в земной коре, чем тяжелые. Бор — один из самых легких элементов, наименее распространен в земной коре среди элементов 1—3-го периодов (за исключением благородных газов). Такая аномалия объясняется тем, что ядра бора легко взаимодействуют с нейтронами, превращаясь в ядро лития и α-частицу:

$$^{10}_{5}B + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{7}_{3}Li + {}^{4}_{2}He$$

На этом свойстве основано использование соединений бора для биологической защиты от нейтронного излучения.

Наиболее важные физико-химические свойства простых веществ, образованных элементами IIIA группы, приведены в табл. 12.3.

Галлий является уникальным веществом: он имеет самый широкий интервал существования жидкой фазы (более 2370 °С).

**Таблица 12.3.** Физико-химические свойства простых веществ, образованных элементами IIIA группы

| Свойства | Бор | Алюминий | Галлий | Индий | Таллий |
|---|---|---|---|---|---|
| Внешний вид | Черные кристаллы | Серебристо-белые металлы | | | |
| Плотность, г/см$^3$ | 2,35–2,46* | 2,70 | 5,10 | 7,31 | 11,8 |
| Температура плавления, °С | 2075 | 660,4 | 29,8 | 156,8 | 303,6 |
| Температура кипения, °С | 3700 | 2500 | 2403 | 2024 | 1457 |

* В зависимости от модификации.

## 12.2.2. Химические свойства элементов IIIA группы

В группе от бора к таллию отчетливо обнаруживаются ослабление неметаллических и усиление металлических свойств.

Бор — неметаллический элемент. Кристаллическая модификация серо-черного цвета весьма пассивна. Аморфная модификация несколько более активна. Бор с большинством веществ вступает в реакции с трудом: для протекания многих реакций требуются достаточно высокие температуры. Бор при температуре около 700 °С окисляется кислородом и водяным паром, при этом образуется оксид бора, обладающий кислотными свойствами:

$$2B + 3H_2O \rightarrow B_2O_3 + 3H_2$$
$$4B + 3O_2 \rightarrow 2B_2O_3$$

Аморфный бор реагирует с концентрированным раствором щелочи:

$$2B + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[B(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

Бор устойчив к действию большинства кислот. Горячие кислоты, окислителем которых является анион, медленно окисляют бор до борной кислоты:

$$B + 3HNO_3 \rightarrow B(OH)_3 + 3NO_2\uparrow$$

Алюминий, галлий и индий — элементы со свойствами, переходными от неметаллов к металлам. Оксиды алюминия $Al_2O_3$, галлия $Ga_2O_3$ и индия $In_2O_3$, как и их гидроксиды, обладают амфотерными свойствами. Гидроксиды этих металлов легко растворяются как в кислотах, так и в щелочах. Алюминий и галлий растворяются в щелочах. Алюминий, галлий и индий покрыты тонкими оксидными пленками (толщина равна примерно $1 \cdot 10^{-5}$ мм). На воздухе они не окисляются. Алюминий, галлий и индий стоят в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода и поэтому легко растворяются в соляной кислоте и разбавленной серной кислоте, например:

$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$

Алюминий, лишенный оксидной пленки, реагирует с водой:

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

Концентрированные растворы серной и азотной кислот стабилизируют оксидную пленку алюминия, галлия и индия, несколько увеличивая ее толщину. В связи с чем эти металлы с концентрированными растворами $H_2SO_4$ и $HNO_3$ при комнатной температуре не реагируют:

происходит пассивирование. Алюминий не реагируют и с очень разбавленной азотной кислотой.

Таллий — типичный металлический элемент. Оксид таллия(III) обладает только основными свойствами. Оксиду таллия(I) соответствует сильное основание TlOH. Соли таллия(I) по катиону не гидролизуются. Оксидная пленка таллия не предохраняет его от медленного окисления. Во влажном воздухе при повышенной температуре (около 50 °C) таллий окисляется до гидроксида:

$$4Tl + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4TlOH$$

Для хранения таллий покрывают слоем лака или же его хранят под слоем парафина.

У таллия более устойчива степень окисления +1, поэтому при растворении в разбавленной серной кислоте образуется сульфат таллия(I):

$$2Tl + H_2SO_4 \rightarrow Tl_2SO_4 + H_2\uparrow$$

Как видно из данных, приведенных в табл. 12.1, наименьшее значение электроотрицательности в группе имеют алюминий и индий. Связи алюминия с наиболее электроотрицательными элементами имеют преимущественно ионный характер: степень ионности связей Al–F и Al–O составляет примерно 80 и 60 % соответственно. Бор образует преимущественно ковалентные связи: только для связи B–F степень ионности равна примерно 60 %. Степень ионности остальных связей бора составляет меньше 50 %, например, для связи B–O она равна примерно 40 %.

## 12.2.3. Бор

Бор образует несколько минералов, из которых наиболее важные представлены борной кислотой $B(OH)_3$ (сассолин) и ее натриевой солью — бурой $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. В морской воде массовая концентрация соединений бора, пересчитанная на элементный бор, составляет 0,2 г/м$^3$.

Ковалентные соединения бора содержат в валентной оболочке только шесть электронов; поскольку до устойчивого состояния (октета) не хватает двух электронов, соединения бора называются электронодефицитными. В силу этого молекулы соединений бора либо образуют связи с молекулами, содержащими неподеленные пары электронов, либо подвергаются димеризации.

В простом веществе атомы бора объединяются в группы по 12 атомов, образуя икосаэдры. Как в свободном состоянии, так и в составе

соединений, бор имеет сходство с кремнием. В этом проявляется так называемое диагональное сходство.

Как уже упоминалось, бор образует преимущественно соединения, в которых степень его окисления равна +3. Координационное число бора равно 3 или 4, что определяется типом гибридизации валентных орбиталей: $sp^2$ или $sp^3$.

Галогениды бора $BX_3$, а также борат-ион имеют тригональное расположение σ-связей. Тетрафтороборат-ион $BF_4^-$ и тетрагидроборат-ион $BH_4^-$ имеют тетраэдрическое строение.

Тетрагидроборат натрия $NaBH_4$ — сильный восстановитель, широко применяется в различных синтезах, например для восстановления карбонильной группы.

Оксид бора(III) $B_2O_3$ имеет полимерную структуру. Аморфный оксид бора реагирует с водой с образованием борной кислоты:

$$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2B(OH)_3.$$

Борная кислота — белый порошок, растворимость которого в воде значительно увеличивается с повышением температуры. Борная кислота — слабая кислота, кислотные свойства которой проявляются в способности присоединять гидроксид-ион $OH^-$ из воды, высвобождая протон:

$$B(OH)_3 + 2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + [B(OH)_4]^-$$

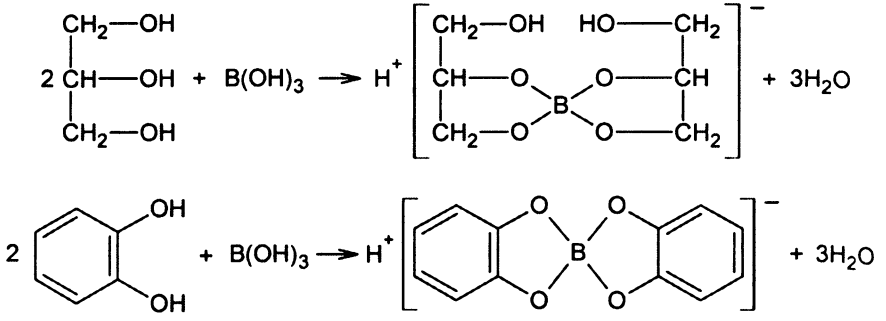
При нейтрализации борной кислоты раствором щелочи образуется соль — тетраборат натрия:

$$4B(OH)_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

Борная кислота образует комплексные соединения с многоатомными спиртами и полифенолами. В растворах преимущественно образуются комплексы, в которых одна молекула борной кислоты связывается с двумя молекулами многоатомного спирта (в приведенном ниже уравнении реакции — с глицерином) или двумя молекулами полифенола (см. уравнение реакции с пирокатехином).

Образующиеся комплексные соединения обладают более выраженными кислотными свойствами, чем сама борная кислота.

Бор является эссенциальным элементом для некоторых растений. Считают, что он предохраняет от избытка полифенольных соединений, однако механизм действия бора в растениях достоверно не известен. В настоящее время нет также достоверных сведений о необходимости бора для организма человека. По современным представлениям, бор для организма человека — примес-



Уравнение реакции с пирокатехином

ный элемент. Имеется гипотеза, что бор может регулировать активность паратгормона. Поскольку от активности этого гормона зависит обмен кальция, магния и фосфора, бор может опосредованно влиять на их обмен. Бородефицитные состояния для человека не описаны. Существуют биогеохимические провинции с избытком бора. Например, в Тоскане (Центральная Италия) на площади около 20 км$^2$ на поверхность выходят пары с температурой около 200 °С, содержащие борную кислоту. Ее концентрация аномально высока в озерах Тосканы. Аналогичная биогеохимическая провинция охватывает степные зоны Омской, Новосибирской областей и республики Алтай. Избыток бора является причиной так называемого борного энтерита — заболевания сельскохозяйственных животных, впервые описанное В. В. Ковальским в 1978 г. У человека при избыточном поступлении бора с пищей может возникнуть бороз.

В медицине используют борную кислоту и тетраборат натрия в качестве мягких антисептических средств для наружного применения. Борная кислота долгое время считалась абсолютно безвредным веществом и широко применялась в растворах, мазях, линиментах, в том числе и в педиатрической практике. Однако позднее было установлено, что борная кислота легко всасывается и затем концентрируется в мозге, печени и жировой ткани. После того как была установлена связь между возникающими осложнениями и применением борной кислоты, ее применение ограничили, но не запретили.

В бытовых условиях контакт человека с соединениями бора возможен при использовании некоторых средств борьбы с тараканами («Боракс», содержащий тетраборат натрия); моющих и отбеливающих средств, содержащих перборат натрия $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$; комплексных микроудобрений для растений. Следует иметь в виду, что смертельная доза борной кислоты или тетрабората натрия для взрослого человека составляет 15–30 г.

Некоторые соединения бора, применяемые в промышленности, являются очень ядовитыми и могут быть причиной острой интоксикации со смертельным исходом. К числу таких наиболее опасных соединений относятся бораны — соединения бора с водородом: диборан $B_2H_6$ (газ) и особенно пентаборан $B_5H_9$ (жидкость). Бораны обладают нервно-паралитическим действием.

Для обнаружения соединений бора часто используют реакцию образования борноэтилового эфира. Анализируемое вещество нагревают с этанолом и концентрированной серной кислотой, в результате реакции этерификации образуется сложный эфир:

$$B(OH)_3 + 3C_2H_5OH \leftrightarrows B(OC_2H_5)_3 + 3H_2O$$

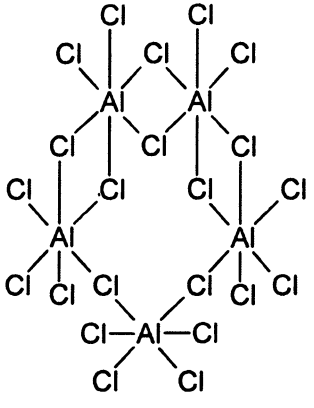
Борноэтиловый эфир горит пламенем с зеленой каемкой.

## 12.2.4. Алюминий

Алюминий является одним из важнейших металлов нашей цивилизации. Его совокупное мировое производство превышает 15 млн тонн в год. Несмотря на то что основная масса алюминия находится в составе различных алюмосиликатов, формулы которых были приведены в главе 11, минералами, имеющими промышленное значение, являются бокситы, содержащие метагидроксид алюминия AlO(OH). Месторождения высококачественных бокситов находятся в Австралии (до 50 % мировых запасов) и в Африке. При отсутствии бокситов для производства алюминия используют нефелин $(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ и алунит $KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3$.

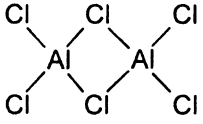
Для алюминия наиболее характерны координационные числа 6 и 4. Многие его соединения, передающиеся простейшими формулами, например $AlCl_3$, $Al_2O_3$, $Al(OH)_3$, являются на самом деле полимерами.

В хлориде алюминия, находящемся в кристаллическом состоянии, координационное число алюминия равно 6: в группах $AlCl_6$ атомы хлора находятся в вершинах октаэдра.




Кристаллический хлорид алюминия

При растворении хлорида алюминия в воде наряду с хлорид-ионами $Cl^-$ образуются октаэдрические аквакомплексы алюминия $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. При температуре около 180 °С кристаллический хлорид алюминия возгоняется, при этом в газообразной фазе будут находиться димерные молекулы $Al_2Cl_6$:

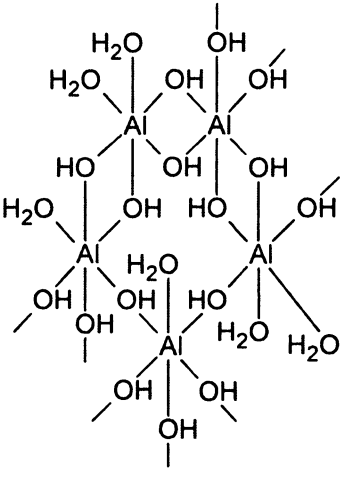



Только при температуре выше 440 °С в газообразной фазе появляются молекулы $AlCl_3$.

Гидроксид алюминия осаждается из водных растворов солей алюминия щелочью, взятой без избытка:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$

В образующемся полимерном продукте вокруг иона алюминия в вершинах октаэдра располагаются молекулы воды и гидроксид-ионы, образуя группы $Al(OH)_4(H_2O)_2$, $Al(OH)_5(H_2O)$, $Al(OH)_6$:




Осадок гидроксида алюминия представляет собой сильно сшитый многоядерный комплекс с гидроксид-ионами в качестве мостиковых лигандов. Образовавшийся студенистый осадок постепенно уплотняется и превращается в кристаллический осадок за счет потери воды. Такой процесс называется *старением осадка*. При образовании кристаллического осадка уменьшается доля гидроксид-ионов и увеличивается доля оксид-ионов в качестве мостиковых лигандов.

В настоящее время нет достоверных сведений о существовании каких-либо организмов, нуждающихся в алюминии. Таким образом, в настоящее время признается, что алюминий является примесным элементом для всех организмов. Содержание его может быть относительно большим, так как он очень распространен в окружающей среде. Так, средний кларк алюминия (молярная доля) в организме человека ($2 \cdot 10^{-5}$ %) сопоставим с кларком меди ($1 \cdot 10^{-5}$ %) и превышает кларки таких эссенциальных элементов, как селен ($1{,}4 \cdot 10^{-6}$ %), иод ($9 \cdot 10^{-7}$ %), молибден ($9 \cdot 10^{-7}$ %) и кобальт ($2{,}2 \cdot 10^{-7}$ %).

В последнее время выявилась тенденция относить алюминий к умеренно токсичным элементам. Алюминий с возрастом накапливается в головном мозге, особенно в сером веществе. Некоторые специалисты считают, что болезнь Альцгеймера (тяжелая форма старческого слабоумия) связана именно с алюминиевым нейротоксикозом. По другим данным, алюминий накапливается в уже нездоровом мозге. Однако нейротоксическое действие алюминия в настоящее время можно считать доказанным. Увеличение в крови пациента в ходе гемодиализа массовой концентрации алюминия до 0,18-0,50 мг/л приводит к развитию диализной энцефалопатии, характеризующейся симптомами слабоумия.

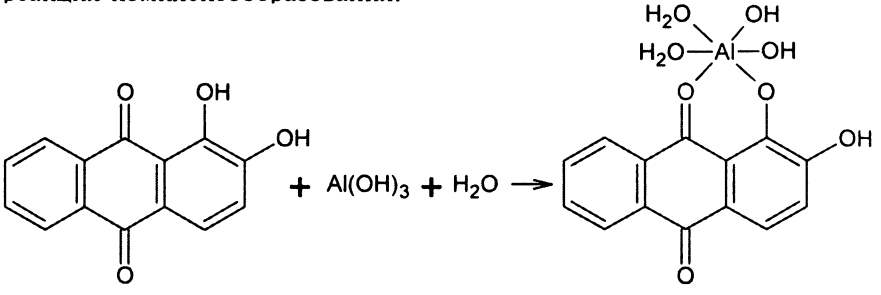
Лекарственные средства, содержащие алюминий, применяются не только наружно (алюминиево-калиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в качестве вяжущего средства для полосканий, промываний, спринцеваний и т. п.; ацетат алюминия $Al(CH_3COO)_3$ в составе жидкости Бурова), но и перорально (гидроксид алюминия — средство, снижающее кислотность желудочного сока). Кроме того, алюминий используется для изготовления кухонной посуды и, следовательно, постоянно поступает в организм с пищей. Ионы алюминия содержатся в водопроводной воде, поскольку на станциях водоочистки для коагуляции золей органических веществ (об этом подробнее в главе 20) применяют сульфат алюминия. Концентрация соединений алюминия увеличивается в природных водах за счет кислотных дождей: кислоты легко разрушают алюмосиликаты, переводя алюминий в растворимую форму.

Следует иметь в виду, что соединения алюминия достаточно широко используются в косметических средствах: стеарат и силикаты алюминия как наполнители при изготовлении пудр и паст, кристаллогидрат хлорида алюминия входит в состав практически всех дезодорантов.

Единой точки зрения по поводу ограничения поступления алюминия с лекарственными препаратами и пищей не существует. Считается, что у большинства людей имеются механизмы, препятствующие всасыванию избыточных количеств этого элемента.

Алюминий образует нерастворимый фосфат $AlPO_4$, который может накапливаться в миокарде, вызывая нарушения ритма сердечной деятельности. В настоящее время описан ряд патологических состояний, в основе которых лежит избыточное накопление алюминия в различных тканях, — алюминоз. Среднее суточное потребление алюминия составляет около 22 мг, а усваивается только 1 мг. Токсичной считается доза, соответствующая 5 г в пересчете на элементный алюминий.

Для обнаружения ионов алюминия в аналитической химии чаще всего используют характерную реакцию с ализарином. В основе лежит реакция комплексообразования:




Образующееся соединение ярко-красного цвета называется алюминиевым лаком. Реакцию проводят при pH ≈ 5. Для повышения достоверности обнаружения образовавшийся комплекс обрабатывают уксусной кислотой, к которой алюминиевый лак устойчив.

## 12.2.5. Галлий, индий и таллий

Галлий — первый из тех элементов, существование которых предсказал великий русский ученый Д. И. Менделеев на основе открытого им периодического закона. В 1871 г. он предсказал существование неизвестного элемента, назвав его экаалюминием, и описал его свойства. Уже в 1875 г. французский ученый Лекок де Буабодран открыл этот элемент, назвав в честь своей страны. Открытие галлия явилось блестящим подтверждением справедливости периодического закона.

Галлий и индий образуют очень редкие минералы; таллий собственных минералов не образует. Соединения галлия применяются в основном как полупроводники. Индий используется для нанесения покрытий на поверхность зеркал и рефлекторов, так как он наиболее равномерно отражает свет по всему спектру длин волн, а также как герметизирующий материал в вакуумных приборах. Галогениды таллия используются для изготовления линз в приборах инфракрасной техники, для заполнения газоразрядных ламп зеленого цвета, некоторые соединения таллия применяются как полупроводниковые материа-

лы. Сульфат, карбонат и ацетат таллия широко применялись как родентициды — яды для истребления грызунов (крысиный яд). После того как была установлена их токсичность для домашних животных, их применение резко ограничили. Карбонат таллия используется как фунгицид.

Галлий, индий и таллий — примесные элементы для всех организмов. Токсичность их увеличивается от галлия (малотоксичный элемент) к таллию (высокотоксичный элемент). Соединения галлия и индия с медицинскими целями не применяются. Для лечебной депиляции (удаления волос) в медицине используется таллиевый пластырь, содержащий ацетат таллия.

Таллий накапливается некоторыми растениями (свекла, шпинат, цикорий) и животными, преимущественно морскими (медузы, морские звезды, актинии).

Токсичность таллия была установлена еще в середине XIX в. Повышенная концентрация соединений наблюдается вокруг крупных металлургических предприятий. В районах месторождений полиметаллических руд часто регистрируется повышенная концентрация таллия в воде. Таллотоксикоз выражается в поражении ЦНС. Таллий медленно выводится из организма, поэтому при последовательном поступлении даже небольших его доз может наступить сильный кумулятивный токсический эффект.

Таллий в организме человека находится преимущественно в виде свободных ионов, потому что он не образует прочных комплексов с белками. Токсичность таллия связывают предположительно со способностью его ионов замещать близкие по ионному радиусу ионы калия и деполяризовать мембраны. Одним из симптомов отравления таллием является выпадение волос (алопеция). Описаны случаи использования соединений таллия в криминальных целях.

## 12.3. Элементы IVA группы

### 12.3.1. Общая характеристика элементов группы

Углерод в составе каменного угля был известен еще доисторическим людям, с оловом и свинцом были знакомы древнейшие цивилизации. Кремний, второй по распространенности элемент земной коры, образует много соединений, которые были, безусловно, также известны доисторическим людям. В свободном виде кремний был получен в 1822 г. шведским химиком Й. Берцелиусом. Существование германия (экакремния) и его свойства были предсказаны Д. И. Менделеевым за 15 лет до его открытия. Германий был открыт в 1886 г. немецким химиком К. Винклером.

Углерод существует в виде аллотропных модификаций, наиболее важными из которых являются графит и алмаз (простого вещества с названием углерод нет: это единственный случай несовпадения названия

**Таблица 12.4.** Физико-химические свойства простых веществ, образованных элементами IVA группы

| Свойства | Углерод | Кремний | Германий | Олово | Свинец |
|---|---|---|---|---|---|
| Внешний вид | Алмаз: бесцветные прозрачные кристаллы* Графит: серо-черный с металлическим блеском | Серебристо-белый с металлическим блеском | Серебристый с металлическим блеском | Серебристо-белый блестящий | Синевато-серого цвета |
| Плотность, г/см$^3$ | Алмаз 3,515 Графит 2,26 | 2,33 | 5,35 | α-олово 5,75 β-олово 7,28 | 11,34 |
| Температура плавления,°С | Графит 3857** | 1425 | 937 | 232 | 328 |
| Температура кипения, °С | Графит возгонка 3700 | 3250 | 2850 | ≈ 2600 | 1745 |

* Природные алмазы содержат примеси, поэтому могут быть окрашенными или непрозрачными;

** Под давлением.

элемента и простого вещества в периодической системе). Олово существует в двух модификациях. Наиболее важные физико-химические свойства простых веществ, образованных элементами IVA группы, приведены в табл. 12.4.

Наиболее устойчивая модификация углерода при обычных условиях — графит. Алмаз при высокой температуре переходит в графит без плавления. Графит при высоких значениях температуры и давления переходит в алмаз.

Серое олово (α-модификация) устойчиво при температуре ниже 13,2 °С. Выше этой температуры устойчиво белое олово (β-модификация). Образование серого олова при охлаждении белого олова ниже температуры 13,2 °С происходит очень медленно, но сопровождается резким увеличением объема (до 25 %), поэтому потеря формы оловянного изделия, т. е. его рассыпание в порошок, наблюдается не очень часто. Имеются исторические свидетельства о разрушении труб органов в неотапливаемых церквях Западной Европы. Существуют предания, что в холодном климате России оловянные пуговицы на мундирах армии Наполеона рассыпались в порошок (достоверно не подтверждено). Утрата формы оловянного изделия называется оловянной чумой, или музейной болезнью олова. Интересно, что переход β-модификация → α-модификация значительно ускоряется, если изделие из белого олова находилось в контакте с серым оловом, т. е. было «заражено».

## 12.3.2. Химические свойства элементов IVA группы

Электронная конфигурация атомов элементов IVA группы в основном состоянии — $ns^2np^2$, что отвечает двухвалентному состоянию. При возбуждении атомов элементов IVA группы происходит распаривание *s*-электронов с переходом одного из них на вакантную *p*-орбиталь, в результате чего электронная конфигурация принимает вид $ns^1np^3$, что отвечает четырехвалентному состоянию.

Как и в IIIA группе, в IVA группе отчетливо обнаруживается ослабление неметаллических и усиление металлических свойств по мере увеличения порядкового номера. Радиус атома от углерода к свинцу увеличивается, что приводит к ослаблению связи валентных электронов с ядром и как следствие — к уменьшению энергии ионизации и увеличению электрической проводимости. Например, германий является полупроводником, а олово и свинец — проводниками электричества.

Ослабление неметаллических и нарастание металлических свойств можно проследить на изменяющемся характере взаимодействия простых веществ, образованных элементами рассматриваемой группы, с кислотами и щелочами.

Графит, соответствующий элементу с типичными неметаллическими свойствами, устойчив к большинству кислот, а также щелочам. Реагируя с концентрированными серной и азотной кислотами при нагревании, графит образует неустойчивую угольную кислоту, тотчас же разлагающуюся на оксид углерода(IV) и воду:

$$C + 4HNO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$C + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Кремний, как и графит, устойчив к действию соляной кислоты. Концентрированная азотная кислота окисляет кремний с образованием прочной и инертной пленки оксида $SiO_2$. Оксид кремния растворяется практически только во фтороводородной кислоте, вот почему кремний может раствориться только в смеси концентрированных азотной и фтороводородной кислот:

$$Si + 4HNO_3 \rightarrow SiO_2 + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

или суммарно:

$$Si + 4HNO_3 + 6HF \rightarrow H_2[SiF_6] + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$$

В отличие от графита кремний растворяется в концентрированных растворах щелочей:

$$Si + 4NaOH \rightarrow Na_4SiO_4 + 2H_2\uparrow$$

Германий в ряду стандартных электродных потенциалов располагается за водородом (между медью и серебром), поэтому он, так же, как графит и кремний, не реагирует с соляной кислотой. С концентрированной азотной кислотой германий ведет себя аналогично графиту:

$$Ge + 4HNO_3 \rightarrow GeO_2 + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

В щелочи германий растворяется только в присутствии окислителей, например, пероксида водорода:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 \rightarrow Na_2[Ge(OH)_6]$$

Олово и свинец в ряду стандартных электродных потенциалов располагаются непосредственно перед водородом, поэтому олово растворяется в соляной кислоте:

$$Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2\uparrow$$

Свинец образует малорастворимый хлорид свинца(II), поэтому в соляной кислоте свинец быстро покрывается пленкой. Пленка хлорида свинца предотвращает его от дальнейшего окисления. Аналогично ведет себя свинец и в разбавленной серной кислоте (образуется пленка малорастворимого сульфата свинца $PbSO_4$).

Интересно отношение олова к разбавленной и концентрированной азотной кислоте. При взаимодействии с разбавленной азотной кислотой олово ведет себя как типичный металл, образуя катион:

$$3Sn + 8HNO_3\ (разб) \rightarrow 3Sn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Взаимодействие с концентрированной азотной кислотой показывает, что олово может вести себя и как неметалл:

$$Sn + 4HNO_3\ (конц) \rightarrow H_2SnO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

В ходе этой реакции образуется малорастворимая оловянная кислота, состав которой более точно передается формулой $xSnO_2 \cdot yH_2O$.

Свинец реагирует с азотной кислотой только как металл:

$$3Pb + 8HNO_3\ (разб) \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$Pb + 4HNO_3\ (конц) \rightarrow Pb(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Последняя реакция протекает лишь при нагревании, так как свинец пассивируется холодной азотной кислотой.

Олово и свинец растворяются в концентрированных растворах щелочей:

$$Sn + 2NaOH + 4H_2O \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2\uparrow$$
$$Pb + NaOH + 2H_2O \rightarrow Na[Pb(OH)_3] + H_2\uparrow$$

Обратим внимание, что олово при этом окисляется до +4, а свинец — только до +2.

Из приведенных реакций следует, что углерод и кремний — типичные неметаллы, а германий, олово и свинец — амфотерные элементы, причем у свинца металлические свойства выражены более полно, чем у двух других элементов.

Оксиды CO и SiO — несолеобразующие, а GeO, SnO и PbO — амфотерные. Оксиды $CO_2$ и $SiO_2$ — кислотные, а $GeO_2$, $SnO_2$ и $PbO_2$ — амфотерные.

От углерода к свинцу уменьшается устойчивость соединений в степени окисления +4 и увеличивается устойчивость соединений в степени окисления +2. В этом проявляется эффект инертной *s*-пары, рассмотренный в разделе 12.1.

Способность образовывать цепи, состоящие из атомов только одного элемента, называется *катенацией* (от лат. *catena* — цепь). Катенация характерна для всех элементов IVA группы, за исключением свинца. Прочность связей, как известно, можно оценивать по их молярной энтальпии: чем больше молярная энтальпия связи, тем она прочнее. Сравните эти величины для связи Э–Э: $\Delta H°$(C–C) = 346; $\Delta H°$(Si–Si) = = 226; $\Delta H°$(Ge–Ge) = 186; $\Delta H°$(Sn–Sn) = 151 кДж/моль. Как видно из приведенных данных, способность к катенации резко падает при переходе от углерода к кремнию. Углерод обладает исключительной способностью образовывать длинные цепи. Этим обусловливается его уникальная роль в природе.

## 12.3.3. Углерод

Углерод является распространенным элементом: его кларк в земной коре равен 0,15 % (10-я позиция среди всех элементов). Как уже упоминалось, углерод существует в виде аллотропных модификаций, имеющих полимерное строение.

В алмазе электронные орбитали атома углерода находятся в $sp^3$-гибридизации. Каждый атом углерода окружен четырьмя другими атомами углерода, находящимися в вершинах воображаемого тетраэдра (рис. 12.1).

В графите электронные орбитали атома углерода находятся в $sp^2$-гибридизации. Каждый атом углерода окружен тремя другими ато-

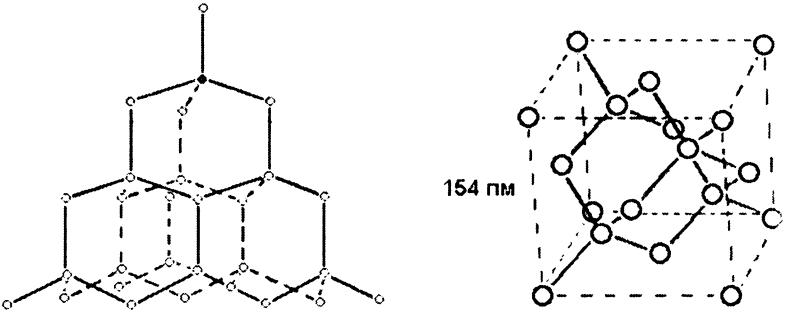



**Рис. 12.1.** Строение алмаза: а — тетраэдрическая направленность связей; б — элементарная ячейка кристаллической решетки алмаза

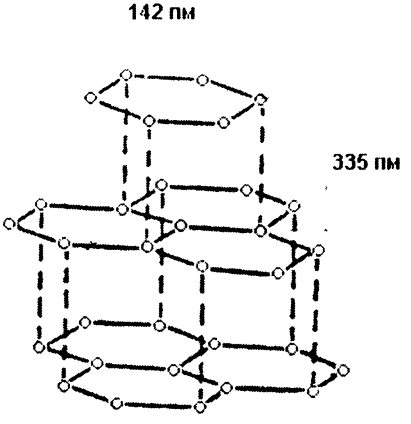



**Рис. 12.2.** Строение графита

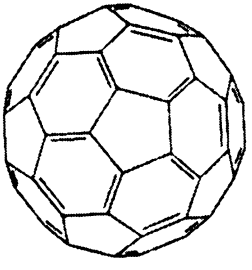


**Рис. 12.3.** Фуллерен $C_{60}$ (футболлен)

мами углерода. Графит имеет слоистую структуру. Электроны на орбиталях, не принимающих участие в гибридизации, делокализованы в пределах всего слоя. Слои связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами (рис. 12.2).

Помимо алмаза и графита, известны и другие аллотропные модификации углерода, например карбин и фуллерены. В карбине электронные орбитали атома углерода находятся в *sp*-гибридизации. В прямолинейных цепях каждый атом углерода образует четыре связи: две σ-связи и две π-связи:

$-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C$ или $=C=C=C=C=C=C=C=C=C=$.

Фуллерены — сферические молекулы $C_n$, в которых 12 пятиугольников и $(0{,}5n - 10)$ шестиугольников образуют сложные многогранники. На рис. 12.3 показано условное изображение связей C–C в молекуле одного из фуллеренов.

В реакциях графита с веществами, образованными менее элект-

роотрицательными элементами, чем сам углерод, образуются карбиды, в которых степень углерода отрицательна, например:

$$3C + 4Al \rightarrow Al_4C_3\ (C^{-4});\ 2C + Ca \rightarrow CaC_2\ (C^{-1})$$

Образование карбидов протекает при повышенных температурах.

В реакциях с веществами, образованными более электроотрицательными элементами, углерод образует бинарные соединения, в которых его степень окисления положительна. Из галогенов с графитом реагирует только фтор (при температуре выше 900 °С):

$$C + 2F_2 \rightarrow CF_4$$

Остальные галогениды углерода ($CCl_4$, $CBr_4$, $CI_4$) получают косвенно. Тетрафторид углерода и смешанные галогениды $CF_2Cl_2$ и $CF_3Cl$ применяются в качестве охлаждающих жидкостей (фреонов) в холодильных установках.

При повышенной температуре (около 800 °С) графит реагирует с серой, образуя сероуглерод — сульфид углерода(IV):

$$C + 2S \rightarrow CS_2$$

Сероуглерод является хорошим растворителем для многих неполярных веществ, поэтому применяется в некоторых производствах. На воздухе сероуглерод самовоспламеняется даже при небольшом нагревании:

$$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2$$

Сероуглерод относится к ядовитым веществам.

В электрическом разряде графит реагирует с азотом, образуя дициан N≡C–C≡N:

$$2C + N_2 \leftrightarrows C_2N_2$$

Это, по всей видимости, одна из важных реакций в общей последовательности процессов, приведших к синтезу веществ, имеющих важнейшее значение для происхождения жизни (аминокислоты и нуклеиновые основания).

Дициан является так называемым псевдогалогеном, поскольку его химические свойства напоминают свойства галогенов. Дициан, например, реагирует с водородом, образуя соединение — циановодород, обладающий свойствами кислоты:

$$H_2 + C_2N_2 \rightarrow 2HCN$$

Как и галогены, дициан диспропорционирует в растворах щелочей, например:

$$C_2N_2 + 2KOH \rightarrow KCN + KCNO + H_2O$$

Циановодород — один из немногих примеров соединений, содержащих углерод в степени окисления +2. Циановодород — бесцветная легко летучая жидкость ($t_{пл} = -13{,}3$ °C; $t_{кип} = 25{,}7$ °C), смешивающаяся с водой в любых отношениях. Водные растворы циановодорода называют *синильной кислотой*. Синильная кислота очень слабая, слабее угольной:

$$KCN + CO_2 + H_2O \rightarrow KHCO_3 + HCN$$

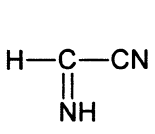
Соли синильной кислоты в водных растворах сильно гидролизуются:

$$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-$$

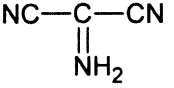
Циановодород и его соли — цианиды — чрезвычайно ядовиты. Цианид-ион $CN^-$ образует прочный комплекс с $Fe^{2+}$, что приводит к блокаде важнейших метаболических путей, связанных с дыханием. Циановодород проникает в организм через неповрежденную кожу. Предельно допустимая концентрация HCN в воздухе и воде равна 0,01 мг/м$^3$ и 0,1 мг/л соответственно. Циановодород образуется при сжигании некоторых полимеров (найлона, полиуретанов и др.); он является обязательным компонентом табачного дыма. Смертельной дозой, вызывающей гибель человека в течение нескольких секунд, считается 50 мг.

Цианид-ион — нормальный метаболит организма человека: он образуется при катаболизме гемсодержащих веществ. Концентрация цианид-ионов в крови в норме составляет 10 мкмоль/л.

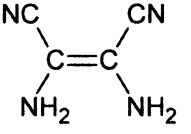
Циановодород является одним из ключевых соединений пребиотической химии (предшествующей возникновению жизни). В результате тетрамеризации циановодорода образуются *цис*- и *транс*-тетрамеры:



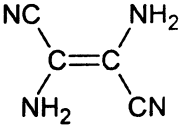
Димер



Тример



*Цис*-тетрамер



*Транс*-тетрамер

*Транс*-тетрамер является предшественником пуриновых оснований (аденина и гуанина), а *цис*-тетрамер — ряда аминокислот (глицина, аланина, треонина, серина и др.). Производное циановодорода — цианоацетилен HC≡C–C≡N — предшественник пиримидиновых оснований (цитозина, урацила, тимина).

Циановодород мог образоваться в результате следующих процессов:

$$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O$$
$$2CH_4 + 3O_2 + 2NH_3 \rightarrow 2HCN + 6H_2O$$

Цианиды проявляют восстановительные свойства: они окисляются при нагревании в водном растворе кислородом и серой:

$$2CN^- + O_2 \rightarrow 2CNO^-$$
$$CN^- + S \rightarrow NCS^-$$

В первой реакции образуется цианат-ион, соответствующий циановой кислоте HCNO, а во второй — его тиоаналог — тиоцианат-ион, соответствующий тиоциановой кислоте HNCS. Тиоциановая кислота значительно более сильная, чем циановая. Тиоциановая кислота в небольшом количестве содержится в соке лука, ее соли содержатся в слюне и желудочном соке млекопитающих. Раньше тиоциановая кислота называлась роданистоводородной, а соли — роданидами. В печени человека в присутствии фермента роданезы протекает реакция, обеспечивающая снижение концентрации цианидов-ионов, если она превысила норму:

$$CN^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow NCS^- + SO_3^{2-}$$

Галогенпроизводные циана CNCl, CNBr, CNI — слезоточивые отравляющие вещества.

Углерод образует два устойчивых оксида: CO и $CO_2$. Электронное строение их молекул рассматривалось в главе 1: в разделе 1.7 приведено строение молекулы CO с позиций теории молекулярных орбиталей (см. рис. 1.20), в разделе 1.6.3 — молекулы $CO_2$ с позиции метода валентных связей (см. рис. 1.11). Напомним, что в молекуле оксида углерода(II) имеется тройная связь (1 σ- и 1 π-связи образованы по обменному механизму, а 1 π-связь — по донорно-акцепторному): C≡O. Молекула оксида углерода(IV) имеет линейное строение, обусловленное *sp*-гибридным состоянием атомных орбиталей углерода: O=C=O.

Оксид углерода(IV) — углекислый газ — образуется при полном сжигании угля и горючих углеродсодержащих веществ, т. е. практически всех органических веществ:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Оксид углерода(II) — угарный газ — продукт неполного окисления при горении угля или органических веществ. Молярное соотношение

между образующимися CO и $CO_2$ зависит от молярного соотношения кислорода и окисляющегося вещества в зоне горения. В любом случае невозможно провести реакцию, описываемую стехиометрическим уравнением:

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$

Оксид углерода(IV) реагирует при высокой температуре с графитом (при сжигании топлива — с сажей, образующейся в результате термического разложения органических веществ топлива):

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

В избытке кислорода оксид углерода(II) горит синим пламенем с выделением большого количества тепла:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

Оксид углерода(II) — ядовитый газ, блокирующий перенос кислорода гемоглобином (подробнее см. в главе 16). Особая опасность оксида углерода(II) связана с его физическими свойствами: он не имеет запаха и цвета, поэтому органолептически не обнаруживается, а его плотность очень близка плотности воздуха, поэтому его концентрация в воздухе остается долго без изменений. Массовая доля CO в дымовых газах может достигать 4 %, а в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, особенно на холостом ходу, — 10 %.

Токсичность оксида углерода(II) зависит от времени экспозиции. Так, при концентрации CO в воздухе 7 мг/л смерть может наступить через 1–2 мин, а при концентрации 1,8 мг/л — через 2 ч.

Оксид углерода(II) в небольших количествах образуется в организме животных. Человек ежесуточно выделяет с выдыхаемым воздухом около 10 мл оксида углерода(II). Молекула оксида углерода(II) и цианид-ион являются электронными аналогами, так как содержат одинаковое число электронов. В последнее время появились гипотезы относительно биорегуляторной функции оксида углерода(II) и цианидионов. Уменьшение концентрации CO в атмосфере происходит за счет его ассимиляции микроорганизмами почвы и частично растениями. Полагают, что важную роль в этом процессе играет аминокислота серин. Время пребывания CO в атмосфере составляет примерно 0,1 года.

Оксид углерода(II) на свету или в присутствии катализатора реагирует с хлором, образуя высокотоксичное вещество фосген:

$$CO + Cl_2 \rightarrow CCl_2O$$

Фосген можно рассматривать как хлорангидрид угольной кислоты. В годы Первой мировой войны фосген использовался как отравляющее вещество удушающего действия; в настоящее время фосген используется как полупродукт синтеза в некоторых производствах. При нарушении технологических операций возможны его выброс в окружающую среду и отрицательное воздействие на организм человека. Смертельная концентрация фосгена в воздухе составляет от 0,1 до 0,3 мг/л.

Оксид углерода(IV) (углекислый газ) — бесцветный газ без запаха, при нормальном давлении существует только в твердом и газообразном состояниях; температура возгонки −78,5 °С; в 100 г воды при 0 °С растворяется 171,3 мл $CO_2$, а при 25 °С — 75,9 мл. Оксид углерода(IV) обратимо реагирует с водой с образованием слабой угольной кислоты:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$$

Угольная кислота, как и углекислый газ, реагирует со щелочами, образуя два ряда солей — средние и кислые, например:

$$H_2CO_3 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2H_2O \text{ и } H_2CO_3 + OH^- \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$
$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \text{ и } CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$$

Карбонаты в водном растворе при действии оксида углерода(IV) или постепенном, по каплям, добавлении сильной кислоты переходят в гидрокарбонаты:

$$CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \rightarrow 2HCO_3^- \quad \text{и} \quad CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$

Гидрокарбонаты при нагревании или добавлении щелочи переходят в карбонаты, например:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_2 + CO_2 + H_2O$$
$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_2 + H_2O$$

Объемная доля углекислого газа в воздухе равна 0,03 %.

Углекислый газ играет ключевую роль в глобальном цикле углерода (рис. 12.4).

По ориентировочным оценкам, в атмосфере содержится $2{,}45 \cdot 10^{12}$ т углекислого газа, что соответствует $6{,}7 \cdot 10^{11}$ т элементного углерода. Концентрация углекислого газа в морской воде равна примерно $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а концентрация гидрокарбонат-ионов — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Ориентировочная масса элементного углерода растворенного в морской воде гидрокарбоната составляет $3{,}9 \cdot 10^{13}$ т, что больше всего углерода атмосферы, биомассы растений ($\approx 9 \cdot 10^{11}$), органического вещества океана ($\approx 2{,}1 \cdot 10^{12}$ т), почв ($\approx 1{,}6 \cdot 10^{12}$ т), вместе взятых.

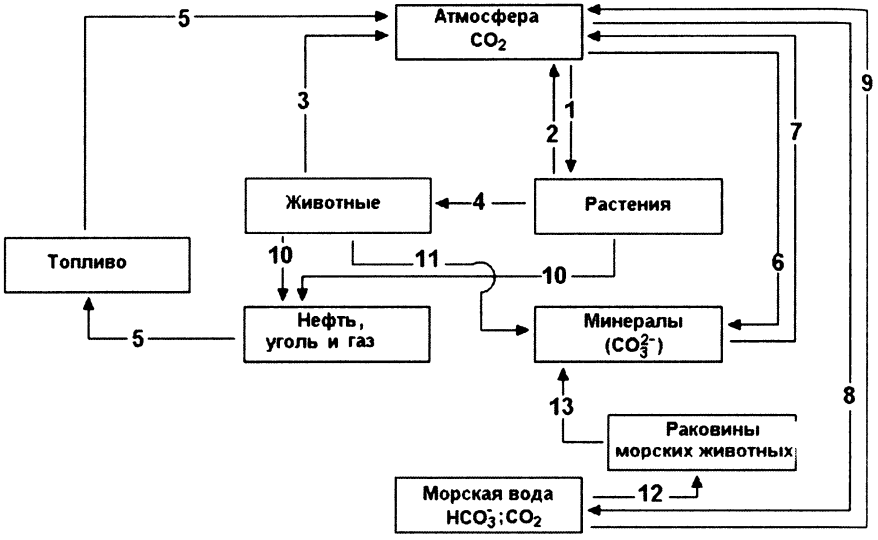



**Рис. 12.4.** Глобальный цикл углерода: 1 — фотосинтез; 2 — гниение растительных остатков и дыхание растений; 3 — дыхание животных и гниение трупов животных; 4 — пищевая цепь; 5 — переработка каустобиолитов в топливо с последующим его сжиганием; 6 — $CO_2$ реагирует с силикатами, образуя карбонаты; 7 — $CaCO_3$ и $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ выделяют $CO_2$ при термическом разложении или растворении под действием кислотных дождей; 8 — в приполярных областях холодная морская вода растворяет $CO_2$; 9 — в экваториальных областях теплая морская вода выделяет $CO_2$; 10 — образование каустобиолитов из органических остатков растений и животных; 11 — образование карбонатных минералов из неорганических остатков животных организмов; 12–13 — образование карбонатных минералов из ионов кальция и гидрокарбонат-ионов морской воды через стадию образования раковин моллюсков и скелетов кораллов

Морская вода и осадочный слой земной коры, содержащие по приблизительным оценкам $9{,}6 \cdot 10^{16}$ т углерода (преимущественно в виде карбонатов), представляют собой буферную систему, поддерживающую постоянной концентрацию углекислого газа в воздухе. Наиболее интенсивно протекающий процесс глобального цикла углерода — фотосинтез. Ассимиляция $CO_2$ оценивается на уровне $5 \cdot 10^{10}$ т в год. Возврат $CO_2$ в атмосферу обеспечивается преимущественно за счет гниения растительных остатков и, значительно меньше, за счет дыхания растений и животных (дыхание всех людей, живущих на Земле, обеспечивает возврат не более 2 % ассимилированного растениями углекислого газа). Время пребывания в атмосфере $CO_2$ составляет примерно 4 года.

Тревожным обстоятельством является постоянно увеличивающаяся антропогенная составляющая глобального цикла углерода. С одной стороны, неуклонно увеличивается поступление в атмосферу углекислого газа, образующегося при сжигании топлива, с другой, за счет уменьшения биомассы растений (вырубка лесов) уменьшается ассимиляция углекислого газа растениями. Это приводит к незначительному, но постоянно регистрируемому повышению концентрации углекислого газа в атмосфере. Молекулы углекислого газа поглощают часть инфракрасного излучения, с помощью которого Земля отдает в мировое пространство часть поглощенного тепла. Таким образом, повышение концентрации углекислого газа в атмосфере вызывает «парниковый эффект». Отдаленные последствия «парникового эффекта» в виде таяния ледников и подъема уровня Мирового океана в настоящее время имеют очень противоречивые оценки вследствие неполноты наших знаний обо всех звеньях глобального цикла углерода.

Углекислый газ не обладает непосредственным токсическим эффектом. Повышенное содержание $CO_2$ в воздухе вызывает возбуждение дыхательного центра. Если объемная доля $CO_2$ превышает 2,5 %, то возникает головная боль и раздражение верхних дыхательных путей. При более высокой объемной доле $CO_2$ в воздухе возникает головокружение, рвота и потеря сознания. При $\varphi(CO_2) > 20$ % наступает смерть от удушья в течение нескольких секунд.

Углекислый газ в опасных концентрациях может скапливаться в овощехранилищах и погребах, особенно с проросшим и гнилым картофелем, в городских технологических шахтах. Для хранения скоропортящихся продуктов часто применяют «сухой лед» — твердый оксид углерода(IV). Работа с ним требует определенной осторожности.

В анестезиологии для ингаляций применяют карбоген — газовую смесь, состоящую из 95 % кислорода и 5 % углекислого газа.

В аналитической химии для обнаружения карбонат-иона $CO_3^{2-}$ к анализируемому раствору добавляют разбавленную соляную кислоту, при этом выделяется газ без цвета и запаха:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

Газ затем пропускают через известковую воду (насыщенный раствор гидроксида кальция), при этом наблюдается образование белой мути:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

При дальнейшем пропускании газа раствор вновь становится прозрачным:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

## 12.3.4. Кремний

Кремний — второй по распространенности элемент земной коры (кларк — 20 %). Около 12 % массы земной коры приходится на оксид кремния(IV). Кремний является эссенциальным элементом для некоторых организмов; его необходимость для человека весьма вероятна, но не доказана, поэтому он считается условно эссенциальным для организма человека. В свое время В. И. Вернадский утверждал, что никакой живой организм не может существовать без кремния.

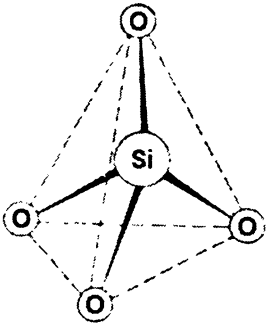
Кремний — один из важнейших полупроводниковых материалов: он используется для создания транзисторов, термисторов и фотоэлементов. Соединения кремния широко применяются в народном хозяйстве: они составляют необходимую основу стекол, изделий грубой (кирпичи, облицовочные плитки, черепица) и тонкой (фарфор и фаянс) керамики, цемента и бетона. Кварцевое стекло высокой степени чистоты используется в волоконной оптике для передачи телевизионных сигналов и компьютерной информации.

Кремний является достаточно реакционноспособным веществом и в природе в свободном состоянии не встречается. Свободный кремний может быть как восстановителем, так и окислителем (значительно реже).

Кремний при нагревании образует со многими металлами силициды, например:

$$Si + 2Mg \rightarrow Mg_2Si$$

В реакциях с металлами кремний выступает в роли окислителя. При обработке силицида магния соляной кислотой образуется смесь кремневодородов — силанов, формулы которых аналогичны формулам углеводородов ряда метана: $SiH_4$, $Si_2H_6$, $Si_3H_8$ и т. д. В отличие от углеводородов силаны являются очень реакционноспособными веществами: на воздухе они самовоспламеняются. Силаны имеют характерный запах и токсичны.

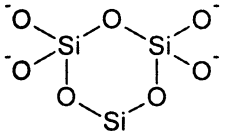



В природе кремний встречается исключительно в виде соединений с кислородом полимерного строения: оксид кремния(IV), представленный в основном кварцем, силикаты и поликремниевые кислоты. Структурной единицей этих соединений является кремнекислородный тетраэдр.

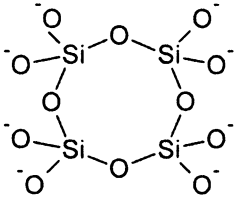
В центре воображаемого тетраэдра находится атом кремния, образующий четыре

связи с четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра. В полимерах каждый атом кислорода, в свою очередь, соединен с атомом кремния другого кремнекислородного тетраэдра. Различные способы сочетания кремнекислородных тетраэдров между собой, а также их число, определяет существование достаточно широкого спектра кремнийсодержащих соединений.

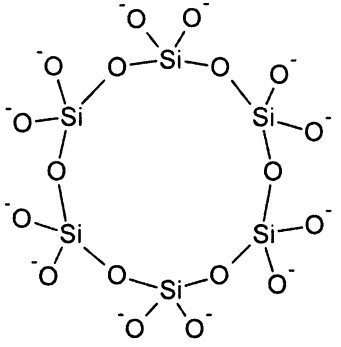
Кремнекислородные тетраэдры могут образовывать циклические полианионы:



$[Si_3O_9]^{6-}$



$[Si_4O_{12}]^{8-}$



$[Si_6O_{18}]^{12-}$

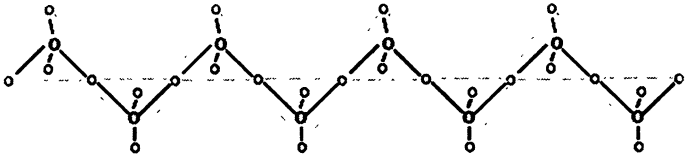
Примером минерала, содержащего цикл из шести атомов кремния и шести атомов кислорода, является берилл $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$.

При линейном соединении кремнекислородных тетраэдров (двумя вершинами) образуются цепные полианионы, содержащиеся в минералах класса пироксенов. На их долю приходится больше 15 % массы земной коры. В пироксенах повторяется фрагмент $[Si_2O_6]^{4-}$. В том случае если кремнекислородные тетраэдры соединяются тремя вершинами, образуются ленточные полианионы – основа минералов класса амфиболов. В амфиболах повторяется фрагмент $[Si_4O_{11}]^{6-}$ (см. рис. на стр. 396).

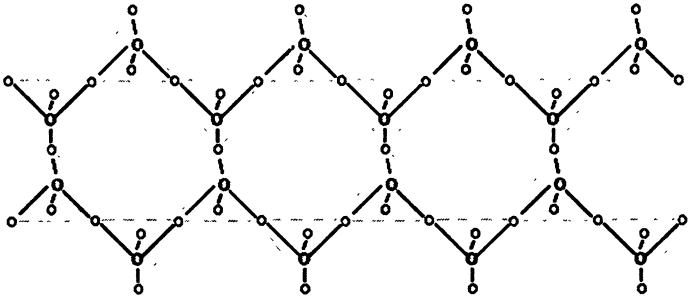
Среди неполимерных кислородсодержащих соединений кремния можно выделить оливин $Mg_2SiO_4$ (его разновидность хризолит — драгоценный камень) и ортокремниевую кислоту. В ортокремниевой кислоте каждый из атомов кислорода кремнекислородного тетраэдра образует связь с атомом водорода.

Оксид кремния $SiO_2$ существует в нескольких модификациях. Кристаллическая модификация (кварц) с водой не реагирует. Аморфная модификация медленно растворяется в воде с образованием ортокремниевой кислоты:

$$SiO_2 + 2H_2O \leftrightarrows H_4SiO_4$$



Цепной полианион (пироксен) $[SiO_3]_n^{2n-}$



Ленточный полианион (амфибол) $[Si_4O_{11}]_n^{6n-}$

○ Атом кислорода ● Атом кремния

В растворе сразу же начинаются процессы образования поликремниевых кислот:

$$2H_4SiO_4 \rightarrow H_6Si_2O_7 + H_2O \text{ и далее } H_6Si_2O_7 \rightarrow H_2Si_2O_5 + 2H_2O$$

В конечном счете образуется полимер состава $[H_2SiO_3]_n$, существующий преимущественно в виде коллоидного раствора. Ни одну из кремниевых кислот в индивидуальном виде выделить не удается.

При подкислении растворов силикатов щелочных металлов образуется смесь поликремниевых кислот $xSiO_2 \cdot yH_2O$. Формулы силикатов щелочных металлов ($M_2SiO_3$) и кремниевой кислоты ($H_2SiO_3$) являются условными, так как практически все силикаты имеют полимерное строение.

Все кремниевые кислоты — слабые. Они вытесняются из растворов силикатов угольной кислотой. Условная запись уравнения:

$$[Na_2SiO_3]_n + 2nCO_2 + 2nH_2O \rightarrow [H_2SiO_3]_n + 2nNaHCO_3$$

Смесь кремниевых кислот постепенно теряет воду даже при комнатной температуре; полученная при умеренном нагревании частично обезвоженная и высушенная смесь поликремниевых кислот называет-

ся *силикагелем*. Силикагель используется в качестве адсорбента. Он способен улавливать некоторые газы и пары воды. Пакетики с силикагелем (белый порошок) можно увидеть в упаковках с бытовой электронной аппаратурой и даже в коробках с дорогой обувью.

В водных растворах силикаты щелочных металлов сильно гидролизуются с образованием щелочного раствора.

Кремнийконцентрирующие организмы обитают преимущественно в морской воде. К ним относятся некоторые простейшие растения (диатомеи, силикофлагелляты) и животные (кремниевые губки, радиолярии, фораминиферы). Соединения кремния накапливаются в них преимущественно в твердых тканях, образуя кремнеземистые ткани.

Считают, что в организме человека кремний участвует в формировании хряща, кости и соединительной ткани. По всей видимости, присутствие кремния в белково-гликозаминогликановых комплексах увеличивает прочность и упругость соединительных тканей. Максимальная концентрация кремния зарегистрирована в гиалуроновой кислоте пуповины человека: в ней в 1 г содержится ≈ 1,5 мг свободного и ≈ 0,4 мг связанного кремния. Установлено, что у человека с возрастом, а также при развитии атеросклероза снижается концентрация кремния в соединительной ткани аорты.

Отмечена повышенная концентрация кремния в участках молодой костной ткани. Концентрация кремния увеличивается до тех пор, пока соотношение кальций/фосфор не достигнет значения, соответствующего зрелой костной ткани (1,67); после этого концентрация кремния снижается. Такое изменение концентраций объясняют участием соединений кремния в формировании органического матрикса кости на ранних этапах кальцификации.

Избыточное поступление кремния с пищей и водой отрицательно сказывается на функционировании организма. Накоплены наблюдения, что в биогеохимических провинциях, богатых кремнием, значительно чаще встречается мочекаменная болезнь. В настоящее время считают доказанным существование эндемического кремниевого уролитиаза.

Интересным является физиологический антагонизм кремния и молибдена. Увеличение в рационе массы одного из этих элементов влечет за собой снижение концентрации другого элемента в биосредах организма. Массовая концентрация кремния (в форме поликремниевых кислот) в плазме крови человека равна примерно 0,5 мг/л и не зависит от возраста и пола.

Поступление в организм человека пыли, содержащей оксид кремния(IV), вызывает диффузные склеротические изменения в легких. Такая патология получила название силикоз (термин введен в 1870 г. Висконти). Критической считается концентрация 150 мг оксида кремния(IV) на 100 мг сухой ткани легких.

## 12.3.5. Германий

Германий — среднераспространенный (кларк $2 \cdot 10^{-4}$ %, 38-я позиция), но рассеянный элемент, так как практически не образует собственных минералов. Как уже указывалось, германий обладает полупроводниковыми свойствами, поэтому его значение очень важно для электронной промышленности. Первые транзисторы и диоды (1948 г.) были созданы на основе высокочистого германия.

Для всех форм жизни германий — примесный элемент. В настоящее время нет никаких заслуживающих внимания предположений о его эссенциальности. Германий — малотоксичный элемент. Это отчасти объясняется тем, что многие его соединения хорошо растворимы, поэтому в организме он не аккумулируется и быстро выводится (период полувыведения из организма человека $\approx$ 1,5 сут). Соединения германия в российской медицине не применяются. В Японии и США запатентован ряд соединений германия в качестве противоопухолевых лекарственных средств и радиопротекторов.

## 12.3.6. Олово

Олово — среднераспространенный элемент (кларк $7 \cdot 10^{-4}$ % — 31-я позиция). Его биологическая функция вероятна, но не доказана, поэтому олово считается в настоящее время условно эссенциальным элементом. Олово найдено в ДНК, однако этот факт пока не интерпретирован. Олово известно человечеству с незапамятных времен. В IX в. до н.э. финикияне привозили оловянную руду с Британских островов. Древнее название Британских островов (Касситериды) закрепилось в названии наиболее важной оловянной руды: касситерита ($SnO_2$). Бронза — сплав меди и олова — является, по всей видимости, самым первым искусственным материалом, приготовленным человеком.

Олово широко применяется для покрытия металлов, подверженных коррозии, поскольку само олово устойчиво по отношению к воде и воздуху. Белая жесть — листовая сталь, покрытая слоем олова. На лужение (покрытие оловом) используется более половины всего производимого олова. Олово — дефицитный для нашей цивилизации элемент, поэтому очень важным является частичный возврат олова для повторного использования. В каждой консервной банке содержится примерно 500 мг олова. Для регенерации олова жесть обрабатывают сухим хлором. Железо реагирует с хлором только в присутствии следов воды, а олово — при обычных условиях:

$$Sn + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_4$$

Восстановлением хлорида олова(IV) получают металлическое олово.

Соединения олова(II) являются сильными восстановителями; они применяются в ряде органических синтезов. В водных растворах соли олова(II) быстро окисляются кислородом воздуха, поэтому для их сохранности на дно сосуда помещают кусочки металлического олова, действующего как восстановитель по отношению к получившимся в результате окисления солям олова(IV), например:

$$Sn + SnCl_4 \rightarrow 2SnCl_2$$

Соединения олова малотоксичны, поскольку ионы олова образуют много нерастворимых соединений и очень мало всасываются. Токсичными являются станнан $SnH_4$, тетраэтилолово $Sn(C_2H_5)_4$ и некоторые другие оловоорганические соединения; часть из них используются как фунгициды и инсектициды.

Для обнаружения ионов олова(II) используют обычно следующие реакции. Иодид калия образует красный осадок иодида олова(II) по уравнению:

$$Sn^{2+} + 2I^- \rightarrow SnI_2\downarrow$$

При добавлении к раствору соли олова(II) раствора нитрата ртути(II) образуется темно-бурый осадок металлической ртути вследствие окислительно-восстановительной реакции:

$$Sn^{2+} + Hg^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + Hg\downarrow$$

## 12.3.7. Свинец

Свинец — наименее распространенный элемент IVA группы: кларк $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ %, 40-я позиция. Свинец образует минералы, важнейшими из которых являются свинцовый блеск (PbS), англезит ($PbSO_4$) и церуссит ($PbCO_3$). Мировая добыча свинца оценивается на уровне 2,5 млн т в год.

В народном хозяйстве широко используется как сам свинец, так и его соединения. Свинец входит в состав различных сплавов. До 45 % производимого свинца расходуется на изготовление свинцовых аккумуляторов, в основе работы которых лежит следующая обратимая реакция:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{Разрядка}}{\overset{\text{Зарядка}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Из свинца изготовляют провода, кабели и покрытия к ним. Свинец сильно поглощает гамма-излучение, поэтому находит применение для защиты при работе с радиоактивными веществами и рентгеновским излучением. Оксид свинца(II) — обязательная составная часть хрустального стекла. Некоторые соедине-

ния свинца используют как пигменты для красок: основной карбонат свинца(II) $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (свинцовые белила), оксид свинца(II,IV) $Pb_3O_4$ или $PbO_2 \cdot 2PbO$ (сурик, красного цвета) и хромат свинца(II) $PbCrO_4$ (хромовый желтый). Из-за токсичности свинца краски, содержащие пигменты на его основе, в настоящее время используются преимущественно для наружных работ.

Для повышения октанового числа бензина используют тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$.

Для свинца характерны степени окисления +2 и +4, причем более устойчивой является +2 в отличие от вышележащих элементов IVA группы. Соединения свинца(IV) — сильные окислители. Оксид свинца(IV) способен окислять ионы марганца(II) до перманганат-ионов; это свидетельствует о том, что $PbO_2$ — более сильный окислитель, чем $KMnO_4$:

$$5PbO_2 + 2Mn^{2+} + 4H^+ \rightarrow 5Pb^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O$$

При растирании порошка оксида свинца(IV) с серой или фосфором происходит воспламенение.

Гидроксид свинца(II) обладает амфотерными свойствами:

$$Pb(OH)_2 + OH^- \rightarrow [Pb(OH)_3]^-$$
$$Pb(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$

Многие соли свинца(II) нерастворимы в воде; малорастворимыми солями являются $PbCl_2$ и $PbSO_4$. Растворимые соли подвергаются гидролизу, например раствор нитрата свинца имеет кислую реакцию среды вследствие протекающего гидролиза:

$$Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrows PbOH^+ + H^+$$

Оксид свинца(IV), обладающий амфотерными свойствами, при сплавлении с щелочами или оксидами щелочных и щелочноземельных металлов образует плюмбаты, например $Na_2PbO_4$ или $CaPbO_4$. Соли свинца(IV), например $Pb(SO_4)_2$, $PbCl_4$ в присутствии воды полностью гидролизуются:

$$Pb^{4+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+$$

В отличие от других соединений свинца(IV) тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ не подвергается гидролизу и не обладает свойствами окислителя.

Ионы свинца — хорошие комплексообразователи. Ионы $Pb^{2+}$ имеют сродство к лигандам, содержащим атомы серы, например в цистеине, но они образуют также прочные комплексы с O-содержащими (цитрат-ионы, тартрат-ионы и др.) и N-содержащими лигандами.

Токсическое действие свинца известно человечеству свыше 4000 лет, о чем упоминалось в главе 10. Соединения свинца поражают в основном кроветворные органы, подавляя синтез как глобина, так и гема, а также снижая продолжительность жизни эритроцитов. Соединения свинца вызывают изменения в нервной системе и нарушают функцию почек. Свинец относится к тиоловым ядам, так как он образует очень прочные комплексы с группами –SH, входящими в состав активных центров многих ферментов. Фермент, таким образом, теряет активность, что приводит к снижению скорости метаболических реакций. Доказано, что ионы свинца резко уменьшают активность порфобилиногенсинтазы (снижается скорость синтеза протопорфирина) и феррохелатазы (снижается скорость включения железа в молекулу протопорфирина). Свинец относится к кумулятивным ядам, так как он накапливается в костной ткани. Его высвобождение из костной ткани может вызвать эффект свинцового токсикоза без введения соединений свинца извне.

Известен антагонизм ионов свинца с ионами $Ca^{2+}$, $Fe^{2+}$ и $Zn^{2+}$. Высокое содержание соединений кальция и железа в пище значительно уменьшает всасывание ионов свинца. В то же время дефицит в рационе соединений кальция и железа, а также фосфатов увеличивает риск интоксикации соединениями свинца. Цинк индуцирует синтез белка металлотионеина (см. 16.2.3), способного связывать ионы многих металлов, в том числе ионы $Pb^{2+}$.

Свинец является одним из основных загрязнителей окружающей среды. Ежегодный выброс соединений свинца в атмосферу составляет свыше 400 000 т, в воду попадает до 6 000 000 т. Выхлопные газы автомобилей по-прежнему остаются основным источником свинцового загрязнения атмосферы, несмотря на введенные в ряде стран запреты или ограничения на применение моторного топлива с добавками тетраэтилсвинца. В моторное топливо добавляют также дихлорэтан для перевода нелетучих соединений свинца, которые загрязняли бы двигатель, в хлорид свинца, летучий при температуре горения бензина:

$$Pb(C_2H_5)_4 + C_2H_4Cl_2 + 16O_2 \rightarrow PbCl_2 + 10CO_2 + 12H_2O$$

Массовая концентрация галогенидов свинца (в пересчете на элементный свинец) в воздухе над автомагистралями достигает 50 мкг/м$^3$. Предельно допустимой концентрацией (ПДК) свинца в воздухе считается 3 мкг/м$^3$. Следует иметь в виду, что придорожная растительность накапливает большие массы свинца, поэтому лекарственные растения и грибы, собираемые в 50-метровой зоне (в некоторых случаях — даже в 500-метровой зоне) автомобильных дорог являются опасными. То же самое относится к овощам и фруктам, собранным с огородов, расположенных вдоль оживленных дорог. Замена бензина, содержащего тетраэтилсвинец, на бензин без свинца началась с 1985 г. В странах, где введен полный запрет на использование моторного топлива с присадками в виде тетраэтилсвинца, уровень загрязнения соединениями свинца снизился в несколько раз.

Источниками загрязнения окружающей среды соединениями свинца являются металлургические заводы и электростанции, работающие на каменном угле.

Массовая концентрация свинца в питьевой воде по международным соглашениям не должна превышать 0,05 мг/л (в России — до 0,03 мг/л). В незагрязненной воде концентрация свинца обычно не превышает 0,003 мг/л, однако в реках около крупных городов его концентрация может в сотни и тысячи раз превышать ПДК, особенно в период снеготаяния, поскольку снег очень активно поглощает соединения свинца. В речной и озерной воде ионы свинца находятся преимущественно в составе комплексных соединений с гуминовыми кислотами.

Соединения свинца в больших количествах накапливаются в почвах, так как он образует много соединений, нерастворимых даже при низких значениях pH. Содержание свинца в продуктах питания не превышает, как правило, 0,5–1,0 мг/кг. Высшие растения более устойчивы к соединениям свинца, чем животные, поэтому они могут накапливать свинец без видимых изменений (в листьях салата, например, содержание свинца может превышать 7,5 мг/кг). Мхи в отличие от высших растений очень чувствительны к содержанию соединений свинца в среде обитания. Свинец накапливают хищные рыбы, моллюски и ракообразные (до 10 мг/кг).

В бытовых условиях источниками поступления свинца могут быть предметы, окрашенные красками с использованием свинцовых пигментов, включая «глянцевые журналы» (красители для цветной печати содержат до 0,4 % свинца), консервированные продукты питания, хранившиеся длительное время в так называемой сборной жестяной таре (при некачественной пайке в контакт с продуктами могут попасть маленькие брызги припоя, содержащего свинец).

В целом проблема свинцовой интоксикации может иметь и социальное значение. В настоящее время все больше ученых считают, что повышенная концентрация соединений свинца в организме ослабляет способность к обучению и повышает агрессивность поведения.

Применение соединений свинца в медицине ограничено. Ацетат свинца(II) $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ применяется в виде растворов для примочек; его вяжущее действие объясняется способностью ионов свинца вступать в реакции комплексообразования с альбуминами. Применяется также оксид свинца(II), входящий в состав пластыря с антисептическим действием.

Для обнаружения ионов свинца(II) проводят реакцию с иодидом калия:

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow$$

Желтый осадок иодида свинца(II) растворяется в кипящей воде. После добавления уксусной кислоты при охлаждении полученного раствора выделяются блестящие золотисто-желтые кристаллы («золотой дождь»).

## 12.4. Элементы VA группы

### 12.4.1. Общая характеристика элементов группы

В VA группу элементов входят важнейшие биогенные элементы азот и фосфор. Остальные элементы этой группы интересны в основном с токсикологической точки зрения.

Электронная конфигурация внешнего уровня атомов элементов VA группы $ns^2np^3$.

У атома азота $[He]2s^22p^3$ отсутствует вакантный подуровень, близкий по энергии к валентному уровню, поэтому его $2s^2$ электроны при образовании связей с атомами других элементов не распариваются. Таким образом, азот может образовать максимум три связи по обменному механизму и еще одну связь по донорно-акцепторному механизму. Максимальное координационное число азота равно 4; пример — ион аммония $NH_4^+$. Максимальное координационное число по отношению к кислороду и галогенам равно 3: нет ни одного соединения, в котором бы на один атом азота приходилось более трех атомов галогена. Соединения типа $NX_5$ не существуют. Валентные орбитали атома азота могут находиться в состоянии $sp^3$-, $sp^2$- и $sp$-гибридизации, следовательно, атом азота может образовывать одну σ-связь и две π-связи.

В отличие от азота у атомов остальных элементов рассматриваемой группы существует возможность распаривания $ns^2$ электронов. Например, в атоме фосфора $[Ne]3s^23p^3$ имеется близкий по энергии $3d$-подуровень, поэтому при возбуждении возникает конфигурация с пятью неспаренными электронами: $[Ne]3s^13p^33d^1$. Фосфор образует фториды $PF_3$ и $PF_5$. Поскольку атом фосфора в возбужденном состоянии имеет четыре вакантные $3d$-орбитали, он может образовывать дополнительную связь по донорно-акцепторному механизму: пример — ион $PCl_6^-$. Таким образом, фосфор может образовывать соединения с координационным числом 6. Аналогичные рассуждения можно перенести и на мышьяк, сурьму и висмут. Максимальное координационное число по кислороду фосфора и мышьяка равно 4 (тетраэдрическая координация атомов кислорода вокруг центрального атома), сурьмы — 6 (октаэдрическая координация атомов кислорода вокруг центрального атома). Наиболее характерными типами гибридизации электронных орбиталей фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута являются $sp^3$, $sp^3d$, $sp^3d^2$. Гибридизация орбиталей атомов фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута по типу $sp$ и $sp^2$ отвечает неустойчивым

состояниям. Двойные связи с кислородом фосфор и другие элементы VA группы, за исключением азота, образуют за счет вовлечения *d*-орбитали, причем только при возникновении сопряженных систем.

Как и в других А группах периодической системы, с увеличением атомного номера увеличиваются размеры атомов и уменьшается энергия ионизации, что обусловливает ослабление неметаллических свойств и нарастание металлических свойств. Азот — типичный неметалл, фосфор — также неметалл, но с менее выраженными свойствами. Мышьяк и сурьма сочетают свойства неметаллов и металлов, причем у мышьяка преобладают в некоторой степени неметаллические свойства, а у сурьмы — металлические. Оба элемента существуют в виде неметаллических и металлических аллотропных модификаций. Желтый мышьяк (неметаллическая модификация) даже при незначительном нагревании или просто при освещении переходит в серый мышьяк (металлическая модификация). Желтая сурьма (неметаллическая модификация) очень неустойчива и при низких температурах превращается в металлическую сурьму. Металлические модификации мышьяка и сурьмы обладают электрической проводимостью, но она ниже, чем у типичных металлов. Металлическая модификация сурьмы очень хрупкая: сурьму можно растирать в порошок в ступке. Висмут — металл с некоторой долей неметаллических свойств; аллотропных модификаций не образует.

В обычном состоянии только азот образует двухатомную молекулу ($N_2$); фосфор, мышьяк и сурьма образуют молекулы $X_4$. Висмут молекул не образует.

Плотность и температуры фазовых переходов простых веществ, образованных элементами VA, приведены в табл. 12.5.

**Таблица 12.5.** Физико-химические свойства простых веществ, образованных элементами VA группы

| Свойства | Азот | Фосфор | Мышьяк | Сурьма | Висмут |
|---|---|---|---|---|---|
| Плотность, г/см$^3$ | 0,81 (при −196 °С) | Белый — 1,83<br>Красный — 2,31 | Серый 5,72 | 6,68 | 9,80 |
| Температура плавления, °С | −210 | Белый — 44 | 613 возгонка | 630 | 271 |
| Температура кипения, °С | −196 | 280 | — | 1750 | 1560 |

## 12.4.2. Химические свойства элементов VA группы

Минимальная степень окисления элементов VA группы равна −3 (с менее электроотрицательными атомами), максимальная — +5 (с более электроотрицательными атомами). Как и для других элементов VI периода ранее рассмотренных групп (таллий, свинец), для химии висмута существенное значение имеет эффект инертной *s*-пары, вследствие чего соединения Bi(V) менее устойчивы, чем соединения Bi(III). Например, фосфор, мышьяк и сурьма образуют два ряда сульфидов: $X_2S_3$ и $X_2S_5$. Висмут образует только один сульфид: $Bi_2S_3$.

Степени окисления −3 отвечают водородные соединения типа $XH_3$: $NH_3$ (аммиак), $PH_3$ (фосфин), $AsH_3$ (арсин), $SbH_3$ (стибин) и $BiH_3$ (висмутин). В молекуле аммиака $sp^3$-гибридизация орбиталей атома азота обусловливает тетраэдрическую конфигурацию, в одной из вершин воображаемого тетраэдра находится пара несвязывающих электронов ($2s^2$). Валентный угол в молекуле аммиака равен 107,3° и близок к тетраэдрическому (109,5°). Выраженная направленность несвязывающего электронного облака атома азота объясняет основные свойства аммиака. Атом фосфора имеет больший размер по сравнению с атомом азота, поэтому валентный угол в молекуле фосфина близок не к тетраэдрическому, а к прямому: угол HPH = 93,3°. Фосфин является существенно более слабым основанием, чем аммиак, потому что несвязывающее $3s^2$ электронное облако атома фосфора пространственно менее направленно, чем несвязывающее $2s^2$ электронное облако атома азота в аммиаке. Тенденция к уменьшению валентного угла HXH просматривается также в арсине, стибине и висмутине. Арсин практически уже не обладает основными свойствами. Увеличение размера атома в ряду N — P — As — Sb — Bi приводит к увеличению длины связи: $d$(N–H) = 102 пм против $d$(Sb–H) = 171 пм. Увеличение длины связи в ряду N — P — As — Sb — Bi объясняет снижение стабильности соединений в ряду $NH_3$ — $PH_3$ — $AsH_3$ — $SbH_3$ — $BiH_3$. Водородные соединения элементов VA группы обладают восстановительными свойствами; восстановительная способность увеличивается от $NH_3$ к $BiH_3$.

Высшая степень окисления +5 отвечает кислотным оксидам и их гидроксидам, обладающим кислотными свойствами. Сила кислот уменьшается по мере движения вниз по группе. Оксиду $N_2O_5$ соответствует сильная азотная кислота $HNO_3$, оксиду $P_2O_5$ — средняя по первой ступени ортофосфорная кислота $H_3PO_4$ и ряд полимерных кислот, каждая из которых слабее азотной кислоты, оксиду $As_2O_5$ — орто-

мышьяковая кислота $H_3AsO_4$, оксиду $Sb_2O_5$ отвечает условно кислота $H[Sb(OH)_6]$, а оксиду $Bi_2O_5$ — не полученная $HBiO_3$.

Оксиды $N_2O_5$ и $P_2O_5$ очень хорошо растворяются в воде, причем оксид фосфора(V) обладает исключительными гигроскопичными свойствами, связывая в некоторых случаях конституционную воду:

$$N_2O_5 + 2H_2O \rightarrow 2HNO_3$$
$$P_2O_5 + 3H_2O \text{ (избыток)} \rightarrow 2H_3PO_4$$
$$P_2O_5 \text{ (избыток)} + H_2O \rightarrow 2HPO_3 \text{ (метафосфорная кислота, полимер)};$$
$$P_2O_5 + 2HNO_3 \rightarrow 2HPO_3 + N_2O_5$$

Оксид мышьяка(V) взаимодействует с водой, образуя ортомышьяковую кислоту — твердое вещество. Ортомышьяковая кислота слабее ортофосфорной. При растворении оксида мышьяка(V) в щелочах образуются арсенаты, например:

$$As_2O_5 + 6KOH \rightarrow 2K_3AsO_4 + 3H_2O$$

Оксиды $Sb_2O_5$ и $Bi_2O_5$ в воде не растворяются. Попытки получения сурьмяной кислоты косвенным путем (через соли) заканчиваются образованием осадка полигидрата $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, состав которого зависит от условий получения. При растворении оксида сурьмы(V) в щелочах образуются гексагидроксостибаты, например:

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O \rightarrow 2K[Sb(OH)_6]$$

Соли гипотетической висмутовой кислоты — висмутаты, например висмутат натрия $NaBiO_3$, получаются только путем окисления соединений висмута(III), т. е. косвенно.

Интересно проследить изменение свойств элементов VA группы на примере соединений со степенью окисления +3. Оксиды азота и фосфора $N_2O_3$ и $P_2O_3$ — исключительно кислотные оксиды. При растворении в воде они образуют слабые азотистую и фосфористую кислоты:

$$N_2O_3 + 2H_2O \rightarrow 2HNO_2$$
$$P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$$

Фосфористая кислота несколько сильнее, чем азотистая. При растворении $P_2O_3$ или $H_3PO_3$ в щелочах образуются средние и кислые фосфиты:

$$H_3PO_3 + 2KOH \rightarrow K_2HPO_3 \text{ (фосфит калия)} + 2H_2O$$
$$H_3PO_3 + KOH \rightarrow KH_2PO_3 \text{ (гидрофосфит калия)} + H_2O$$

Обратите внимание, что фосфористая кислота — двухосновная кислота, так как один атом водорода образует связь с атомом фосфора; по этой причине средняя соль содержит в составе один атом водорода.

Оксид мышьяка(III) обладает слабыми амфотерными свойствами. Он растворяется в воде, при этом в растворе устанавливается равновесие:

$$As_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3AsO_3 \leftrightarrows 2HAsO_2 + 2H_2O$$

Ни ортомышьяковистую кислоту ($H_3AsO_3$), ни метамышьяковистую кислоту ($HAsO_2$) из раствора выделить в индивидуальном виде не удается. При взаимодействии оксида мышьяка(III) с щелочами образуются арсениты, например:

$$As_2O_3 + 6KOH \rightarrow 2K_3AsO_3 + 3H_2O$$

Приведенные реакции подтверждают кислотные свойства оксида мышьяка(III), однако в отличие от оксида фосфора(III) оксид мышьяка(III) может реагировать с концентрированной соляной кислотой:

$$As_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AsCl_3 + 3H_2O$$

Образующийся хлорид мышьяка(III) взаимодействует с избытком хлороводорода:

$$AsCl_3 + HCl \rightarrow H[AsCl_4]$$

Основные свойства оксида мышьяка(III) выражены слабо, поэтому он не образует соединений, содержащих катионную форму As(III), при действии разбавленной соляной кислотой и кислородсодержащими кислотами.

Оксид сурьмы(III) не растворяется в воде. Обладая амфотерными свойствами, он способен взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами:

$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$Sb_2O_3 + 2KOH + 3H_2O \rightarrow 2K[Sb(OH)_4]$$

Гидролиз соединений с анионной формой сурьмы(III) протекает полнее, чем гидролиз соединений с анионной формой сурьмы(III), — это означает, что основные свойства у оксида сурьмы(III) преобладают над кислотными.

При гидролизе соединений сурьмы(III) образуется неустойчивый катион $Sb(OH)_2^+$, отщепляющий воду с образованием кислородсодержащего катиона $SbO^+$ (стибил):

$$Sb^{3+} + 2H_2O \leftrightarrows Sb(OH)_2^+ + 2H^+$$
$$Sb(OH)_2^+ \rightarrow SbO^+ + H_2O$$

Гидроксид, соответствующий оксиду сурьмы(III), представляет собой полигидрат без определенного состава $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$, поэтому фор-

мулы $Sb(OH)_3$ (для основания) и $HSbO_2$ (для кислоты) носят условный характер. При сплавлении оксидов или гидроксидов щелочных металлов с оксидом сурьмы(III) или оксидом мышьяка(III) образуются полимерные метастибиты $XSbO_2$ и метаарсениты $XAsO_2$.

Оксид висмута(III) в воде не растворяется, соответствующий ему гидроксид $Bi(OH)_3$, получаемый косвенно, является слабым основанием. Соли висмута(III) в растворе сильно гидролизованы с образованием катиона висмутила $BiO^+$:

$$Bi^{3+} + H_2O \leftrightarrows BiO^+ + 2H^+$$

Гидролиз соединений $Sb^{3+}$ протекает более полно, чем соединений $Bi^{3+}$, — это означает, что оксид висмута(III) обладает более выраженными основными свойствами по сравнению с оксидом сурьмы(III).

В ряду P → As → Sb → Bi восстановительная способность соединений со степенью окисления +3 уменьшается.

Азот и фосфор образуют ковалентные соединения с хлором, необратимо гидролизующиеся. Поскольку азот — более электроотрицательный элемент, чем хлор, при гидролизе $NCl_3$ образуются соединения, содержащие азот в отрицательной степени (аммиак, −3), а хлор — в положительной (хлорноватистая кислота, +1):

$$NCl_3 + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3HClO$$

В хлориде фосфора(III) более электроотрицательным элементом является хлор, поэтому при гидролизе образуются соединения, содержащие хлор в отрицательной степени (хлороводород, −1), а фосфор — в положительной (фосфористая кислота, +3):

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

В ряду P → As → Sb → Bi увеличивается разница электроотрицательностей между элементом и хлором; в соответствии с этим увеличивается доля ионности и уменьшается доля ковалентности связи X–Cl. Хлорид мышьяка(III) подвергается обратимому гидролизу:

$$AsCl_3 + 2H_2O \leftrightarrows HAsO_2 + 3HCl$$

Гидролиз хлорида сурьмы $SbCl_3$ и особенно хлорида висмута $BiCl_3$ протекает менее полно, чем гидролиз хлорида мышьяка(III), при этом образуются не анионные формы электроположительного элемента, а катионные, например:

$$BiCl_3 + H_2O \leftrightarrows BiOCl + 2HCl$$

### 12.4.3. Азот

Азот является эссенциальным элементом для всех форм жизни. Являясь ключевым элементом всех аминокислот, он входит в состав абсолютно всех белков независимо от их функциональной роли. Азот входит в состав всех смешанных биополимеров, имеющих белковую составляющую (протеогликаны, липопротеины). Азот — неотъемлемая часть гетероциклических оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот, АТФ и родственных соединений. Многие гормоны являются производными белков или аминокислот. Практически все медиаторы нервной системы (ацетилхолин, норадреналин, γ-аминомасляная кислота и др.) – азотсодержащие вещества. Все витамины, образующие коферментные формы, также содержат азот (витамины группы В, витамин РР и др.). Интересно отметить, что все известные в настоящее время наркотические вещества – тоже азотсодержащие соединения.

Азот — достаточно распространенный элемент, основной компонент атмосферы. Большинство соединений азота растворимы в воде и термически неустойчивы, поэтому азотсодержащих минералов практически не существует. Исключением являются чилийская ($NaNO_3$) и индийская ($KNO_3$) селитра. В настоящее время их запасы истощены и практического значения не имеют. В связанном виде азот находится преимущественно в биомассе, а также ее остатках. Массовая доля связанного азота в нефти достигает 1,5 %, а в каменном угле — 2,5 %. Кларк азота в земной коре равен 0,025 % (17-я позиция).

Азот образует очень прочную молекулу. Большая энтальпия связи (945 кДж/моль) объясняется существованием тройной связи между атомами азота в молекуле: N≡N. Константа равновесия, рассчитанная для процесса $N_2 \rightarrow 2N$ при 298 K, имеет значение, практически не поддающееся осмыслению: $K = 1 \cdot 10^{-120}$. Степень диссоциации молекулы азота при 3000 K составляет всего 0,075 % (степень диссоциации при этой температуре молекулы $H_2$ составляет ≈ 15 %, а $O_2$ — ≈ 10 %. При температуре 5000 K степень диссоциации молекулы азота достигает только 26 %. Энергия фотонов видимой части электромагнитного излучения недостаточна для возбуждения молекулы азота, поэтому азот бесцветен во всех агрегатных состояниях.

Большая прочность молекулы обусловливает высокую инертность азота как простого вещества при обычных условиях (большей инертностью обладают только простые вещества элементов VIIIA группы — благородные газы). При комнатной температуре азот реагирует только с литием, образуя нитрид:

$$6Li + 3N_2 \rightarrow 2Li_3N$$

Молекулярный азот непосредственно вступает в реакцию с очень небольшим кругом веществ, преимущественно простых. Все реакции, за исключением приведенной реакции с литием, протекают при повышенных температурах. Важными являются реакции с кислородом и водородом. Обе реакции в той или иной степени обеспечивают фиксацию молекулярного азота, т. е. перевода его в различные соединения. Растения усваивают азот только в виде соединений, откуда он по пищевой цепи передается животным. Парадоксальность ситуации заключается в том, что все наземные растения и животные буквально «купаются» в океане из молекулярного азота, а основным ограничительным фактором развития растений и животных является дефицит азотистых веществ. С каждого гектара возделываемых сельскохозяйственных площадей ежегодно удаляются растениями от 100 до 200 кг азота (в пересчете на элементный азот). Для поддержания плодородия почвы в нее необходимо вносить азотные удобрения, большая часть которых синтезируется промышленным способом. Миллионы детей в странах Западной Африки страдают от кахексии, вызванной дефицитом белкового питания; возникающая при этом дистрофия называется *квашиоркором*.

Образование оксидов азота ($N_2O$, $N_2O_3$, $NO_2$, $N_2O_4$, $N_2O_5$) из простых веществ — эндотермический процесс, однако образование только оксида азота(II) сопровождается возрастанием энтропии. Поскольку энтальпийный фактор для этого процесса значительно превышает энтропийный, реакция самопроизвольно ($\Delta G^\circ < 0$) может протекать только при очень высоких температурах (около 3000 °C):

$$N_2 + O_2 \leftrightarrows 2NO$$

Для элементного синтеза остальных оксидов $\Delta G^\circ > 0$ при любых температурах, так как $\Delta H^\circ > 0$ $\Delta S^\circ < 0$.

В естественных условиях элементный синтез NO происходит в атмосфере при грозовых разрядах.

Взаимодействие азота с водородом — единственный в настоящее время экономически выгодный промышленный процесс фиксации атмосферного азота. Синтез аммиака был предложен немецким химиком Ф. Габером (1903–1908 гг.). Синтез аммиака из водорода и азота по реакции

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3$$

является экзотермическим процессом, поэтому смещению равновесия в сторону образования продуктов способствуют уменьшение

температуры и повышение давления, однако процесс в реальных условиях протекает при повышенных температурах ≈ 500 °С), поскольку при низких температурах молекулы азота чрезвычайно инертны. Реакция синтеза аммиака с достаточной скоростью протекает только в присутствии катализатора — железа, активированного оксидами алюминия, калия и кальция. Молекула азота активируется при взаимодействии с атомами железа: перераспределение электронной плотности приводит к ослаблению тройной связи между атомами азота.

Процесс Габера стал в дальнейшем основой синтеза многих азотных удобрений, решив одну из важных практических задач. Но у этого открытия была и другая сторона: с помощью этого процесса стало возможным синтезировать в большом количестве взрывчатые вещества, что было использовано Германией в Первую мировую войну. Габер был инициатором применения боевых отравляющих веществ. В 1919 г. он получил Нобелевскую премию за синтез аммиака.

В отличие от многих веществ азот вступает в реакцию с фтором только в искровом разряде. Азот не реагирует непосредственно с остальными галогенами, а также серой.

Азот реагирует с некоторыми сложными веществами, например с карбидом кальция при 900 °С в присутствии хлорида кальция как катализатора:

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$$

Образующийся цианамид кальция используется как удобрение. Цианамид кальция в смеси с лимонной кислотой (препарат циамид) применяют для лечения хронического алкоголизма. Раньше цианамид кальция синтезировался в больших количествах для получения аммиака по реакции:

$$CaCN_2 + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3$$

В настоящее время цианамидный способ получения аммиака промышленного значения не имеет.

Некоторые бактерии способны к азотфиксации. Цианобактерии (сине-зеленые водоросли) способны существовать только за счет воды, воздуха и солнечного света. Это наиболее автономно существующие организмы, в которых механизм синтеза азотсодержащих соединений из молекулярного азота не претерпел изменений в течение 1 млрд. лет. Большое значение имеют симбиотические механизмы азотфиксации: бактерии фиксируют азот совместно с растениями. Характерный пример — бактерии *Rhizobium*, связанные с клубеньками корней бобовых растений. Азотфиксация — АТФ-зависимый про-

цесс, катализируемый ферментом нитрогеназой. Нитрогеназа состоит из двух белков, один из которых содержит атомы железа, а другой — железа и молибдена. Молекулярный азот восстанавливается до $N^{-3}$ через промежуточные продукты, содержащие частично восстановленный азот. Азотфиксирующая функция присуща только прокариотам.

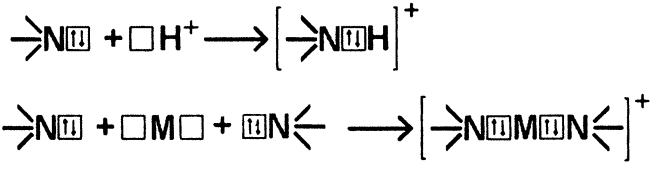
Промышленный синтез азотсодержащих соединений из молекулярного азота в мягких условиях, как это осуществляется в азотфиксирующих бактериях, уже в течение длительного времени остается одной из важнейших и, к сожалению, нерешенных химических проблем.

В промышленности азот получают из жидкого воздуха перегонкой: азот улетучивается раньше кислорода. Азот применяют в больших количествах для создания инертной газовой атмосферы. Жидкий азот используют как хладагент; в медицинских целях – для хранения банка спермы. Жидкий азот применяют в дерматологии для криодеструкции бородавок.

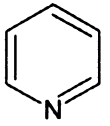
Азот существует в соединениях практически во всех степенях окисления от –3 до +5. Наиболее важными из них являются следующие:

–3 (аммиак $NH_3$, соли аммония $NH_4^+$, все соединения, содержащие аминогруппу, амиды, азотсодержащие гетероциклические соединения);
–2 (гидразин $N_2H_4$);
–1 (гидроксиламин $NH_2OH$);
+1 (оксид $N_2O$);
+2 (оксид $NO$);
+3 (оксид $N_2O_3$; азотистая кислота $HNO_2$; нитриты $NO_2^-$);
+4 (оксиды $NO_2$ и $N_2O_4$);
+5 (оксиды $N_2O_5$; азотная кислота $HNO_3$; нитраты $NO_3^-$).

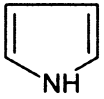
Все стабильные органические азотсодержащие соединения организма содержат азот в степени окисления –3. Атом азота $N^{-3}$ должен иметь неподеленную пару электронов. Ее наличие обусловливает основные свойства и способность к образованию комплексов в качестве лиганда многих соединений, содержащих атом азота $N^{-3}$:



В некоторых случаях неподеленная пара электронов может принимать участие в сопряжении с π-электронами двойной связи. Например, атом азота в молекуле пиридина имеет неподеленную пару электронов, поэтому пиридин проявляет основные свойства и склонен к образованию комплексов. В пирроле несвязывающая электронная пара атома участвует в $p$, π-сопряжении с двойными связями C=C цикла, за счет чего образуется ароматическая система, обладающая повышенной стабильностью. Пиррол практически не проявляет основных свойств и не склонен к образованию связи по донорно-акцепторному механизму.

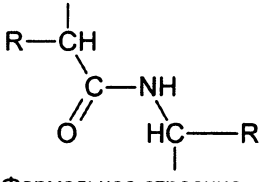


Пиридин

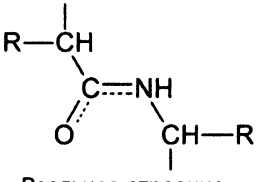


Пиррол

Все аминокислоты имеют в своем составе аминогруппу, обеспечивающую им основные свойства (наряду с кислотными свойствами). При образовании пептидной связи неподеленная пара электронов атома азота вступает в $p$, π-сопряжение с двойной связью C=O, за счет чего связь атома азота с атомом углерода карбонильной группы приобретает частично двойной характер.



Формальное строение пептидной связи



Реальное строение пептидной связи

Таким образом, электронная плотность неподеленной пары электронов на атоме азота пептидной связи существенно ослабевает и он утрачивает основные свойства. Атом азота пептидной группы, по существу атом азота в замещенном амиде, не протонируется.

Рассмотрим более подробно свойства аммиака, наиболее простого соединения азота (–3). Аммиак — бесцветный газ с резким запахом, температура плавления –78 °C, температура кипения –33 °C, хорошо растворим в воде (в 100 г воды растворяется при н.у. 115 л аммиака), при 20 °C массовая доля аммиака в насыщенном растворе составляет 33 %.

Являясь слабым основанием, аммиак образует соли со всеми сильными кислотами и многими слабыми кислотами.

Аммиак — вещество с двойственной окислительно-восстановительной функцией: восстановительные свойства обусловлены атомом азота ($N^{-3}$), а окислительные — атомом водорода ($H^{+1}$). Аммиак восстанавливает при нагревании малоактивные металлы и металлы средней активности из их оксидов и окисляет активные металлы с образованием нитридов или амидов, например:

$$2NH_3 + 3CuO \rightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$$
$$2NH_3 + 2Na \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

В присутствии платины в качестве катализатора аммиак окисляется кислородом до оксида азота(II):

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

Эта реакция — одна из стадий промышленного синтеза азотной кислоты.

Аммиак является раздражающим веществом: при его содержании в воздухе, отвечающем объемной доле 0,5 %, в первую очередь страдают слизистые оболочки дыхательных путей (кашель и одышка) и глаз (слезотечение и резкое раздражение). При отравлении аммиаком необходимо обильно промывать глаза, дышать свежим воздухом или водяным паром. В то же время 10 % водный раствор аммиака под названием *нашатырный спирт* используется в медицине для выведения больного из обморочного состояния. Аммиак входит в состав нашатырно-анисовых капель, которые используют в педиатрии как отхаркивающее и смягчающее дыхание средство.

Соли аммония — твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и термически нестойкие. При нагревании они все разлагаются, при этом образуются либо аммиак и летучая кислота, либо продукты окисления азота и восстановления аниона. Например,

$$NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 + H_2O + CO_2$$
$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

Первая из приведенных реакций используется в хлебопекарной промышленности для разрыхления теста: пористая структура хлеба обусловлена выделением газообразных продуктов разложения гидрокарбоната аммония. Вторая реакция используется для лабораторного получения оксида азота(I). При более высокой температуре нитрат аммония разлагается со взрывом, при этом образуется не оксид азота(I), а азот и кислород. Нитрат аммония используется для приготовления взрывчатых веществ (аммоналов).

В организме аммиак и ионы аммония образуются в результате дезаминирования аминокислот. Аммиак и ионы аммония токсичны для организма, их концентрация в тканях поддерживается постоянной на низком уровне (в крови, например, $c$ = 25–40 мкмоль/л; $\gamma$ = 0,4–0,7 мг/л) благодаря их связыванию в нетоксичные соединения. У большинства позвоночных животных и человека конечным продуктом обмена белков является мочевина. На первой стадии ионы аммония связываются с углекислым газом в АТФ-зависимом процессе с образованием карбамоилфосфата:

$$NH_4^+ + CO_2 + 2АТФ^{4-} + H_2O \rightarrow NH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}PO_3^{2-} + 2АДФ^{2-} + H_2PO_4^-$$

Карбамоилфосфат

При недостатке фермента этой реакции (карбамоилфосфатсинтетазы) развивается гипераммониемия, вызывающая нарушение умственного развития; в тяжелых случаях наступает смерть в результате развития комы. Карбамоилфосфат в последовательности реакций, которая называется *орнитиновым циклом*, в конечном счете превращается в мочевину (карбамид) — диамид угольной кислоты. Мочевина синтезируется в печени, а выводится с мочой через почки. Мочевина обладает слабыми основными свойствами:

$$\underset{\underset{O}{\|}}{NH_2{-}C{-}NH_2} + H^+ \rightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{NH_2{-}C^+{-}NH_2}$$

Мочевина

Аминокислоты, содержащие в боковой цепи амидную группу (глутамин, аспарагин), выполняют функции транспортных форм аммиака и его небольшого резерва. Гидролиз амидов в лабораторных условиях требует длительного кипячения в присутствии кислоты, в организме эта реакция протекает в мягких условиях под действием фермента, например:

$$HOOC{-}CH(NH_2){-}(CH_2)_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 + H_2O \rightarrow HOOC{-}CH(NH_2){-}(CH_2)_3{-}COO^- + NH_4^+$$

Мочевина под действием фермента уреазы гидролизуется до аммиака и углекислого газа:

$$NH_2{-}CO{-}NH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$$

Запах аммиака в плохо содержащихся туалетах обусловлен протеканием этой реакции.

Мочевина широко используется в качестве азотного удобрения. Мочевина является компонентом жевательной резинки.

Обнаружение солей аммония в аналитической практике основано на выделении аммиака в щелочной среде. Аммиак как более слабое основание вытесняется из солей щелочами:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

После добавления раствора щелочи к испытуемому раствору получившийся раствор нагревают, а к отверстию пробирки подносят влажную красную лакмусовую бумажку; в присутствии аммиака она должна посинеть.

Для обнаружения малых количеств аммиака и ионов аммония применяют реактив Несслера: щелочной раствор тетраиодогидраргирата(II) калия $K_2[HgI_4]$:

$$2K_2[HgI_4] + NH_3 + 3KOH \rightarrow [OHg_2NH_2]I\downarrow + 7KI + 2H_2O$$

В зависимости от концентрации аммиака или ионов аммония образуется бурый осадок или появляется желтое окрашивание раствора.

Среди других соединений азота с отрицательными степенями окисления наиболее важными являются гидразин $N_2H_4$ и гидроксиламин $NH_2OH$.

Гидразин — бесцветная жидкость ($t_{пл}$ = 2 °C, $t_{кип}$ = 114 °C), неограниченно растворимая в воде. Он является промежуточным веществом в ряде синтезов, а также используется как горючий компонент ракетного топлива. Гидразин — взрывоопасное и токсичное вещество. Гидразин по сравнению с аммиаком является более сильным восстановителем:

$$5N_2H_4 + 4MnO_4^- + 12H^+ \rightarrow 5N_2 + 4Mn^{2+} + 16H_2O$$

Окислительные свойства для гидразина практически не характерны.

Гидроксиламин — бесцветное кристаллическое вещество ($t_{пл}$ = 33–34 °C), неограниченно растворимое в воде. Гидроксиламин, как гидразин и аммиак, обладает основными свойствами. Основность падает в ряду:

$NH_3 \rightarrow N_2H_4$ (по первой ступени) $\rightarrow NH_2OH \rightarrow N_2H_4$ (по второй ступени).

Гидроксиламин образует соли только с сильными кислотами, например:

$$NH_2OH + HCl \rightarrow [NH_3OH]^+Cl^-$$

Гидроксиламин наряду с восстановительными свойствами, которые выражены у него слабее, чем у гидразина, проявляет слабые окислительные свойства:

$$2\,NH_2OH + I_2 + 2OH^- \rightarrow N_2 + 2I^- + 4H_2O$$

($N^{-1} - e^- \rightarrow N^0$; $NH_2OH$ — восстановитель)

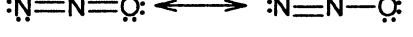
$$2NH_2OH + 4Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow 2NH_4^+ + 4Fe^{3+} + 2H_2O$$

($N^{-1} + 2e^- \rightarrow N^{-3}$; $NH_2OH$ — окислитель)

Соединения азота с промежуточными отрицательными степенями окисления (−2 и −1) привлекают к себе внимание как возможные метаболиты нитрогеназной системы азотфиксации.

К бинарным соединениям азота с кислородом относят шесть относительно стабильных соединений: $N_2O$, NO, $N_2O_3$, $NO_2$, $N_2O_4$, $N_2O_5$.

Оксид азота(I) $N_2O$ под названием закись азота используется в медицине как средство для ингаляционного наркоза и анестезии в основном в стоматологической хирургии и при обезболивании родов. Оксид азота(I) называют «веселящим газом», потому что в малых дозах он вызывает беспричинный смех. Строение молекулы $N_2O$ передается двумя резонансными формами:



Вследствие *sp*-гибридизации атомных орбиталей центрального атома азота молекула имеет линейную геометрию. Среди двух приведенных резонансных структур преобладает левая, с отрицательным зарядом на атоме азота.

Оксид азота(I) — бесцветный газ со сладковатым запахом ($t_{пл}$ = −91 °C, $t_{кип}$ = −88,5 °C), достаточно хорошо растворяется в воде. Как было указано выше, оксид азота(I) получается при медленном разложении нитрата аммония. Считается, что оксид азота(I) — несолеобразующий оксид, однако он образуется при разложении азотноватистой кислоты:

$$H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

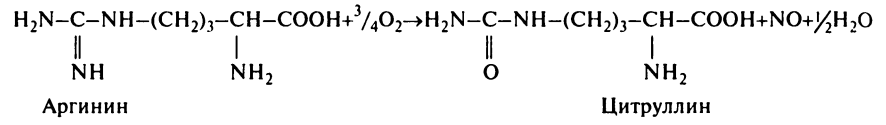
При температуре около 500 °C оксид азота(I) разлагается по уравнению:

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

Благодаря этому свойству оксид азота(I) поддерживает горение. Горение в оксиде азота(I) отличается от горения в кислороде выделением большей теплоты, так как при этом выделяется дополнительно теплота разложения эндотермического $N_2O$ ($\Delta H_f^\circ$ = +81,5 кДж/моль), а также более медленным протеканием из-за большей стабильности молекул $N_2O$ по сравнению с молекулами $O_2$.

Оксид азота(II) оказался одним из сенсационных соединений в медицине и биологии последних двух десятилетий. В 1987 г. было установлено, что оксид азота(II) принимает участие в механизме межклеточных взаимодействий (С. Монкада, Великобритания, и Л. Иньярро, США).

В организме оксид азота(II) синтезируется из аминокислоты в присутствии NO-синтетазы по уравнению:



Аргинин Цитруллин

Отметим, что и аргинин, и цитруллин являются метаболитами упоминавшегося выше орнитинового цикла — пути обезвреживания аммиака.

Оксид азота(II) регулирует кровяное давление, расслабляя гладкие мышцы сосудов. В ЦНС оксид азота(II) выполняет функцию медиатора, обеспечивая формирование памяти и сексуального поведения. По современным оценкам в организме ежесуточно образуется около 0,1 г оксида азота(II). Исследования в области биохимии оксида азота(II) продолжаются.

Оксид азота(II) — бесцветный газ ($t_{пл}$ = −164 °C, $t_{кип}$ = −152 °C), мало растворяется в воде. В присутствии воздуха оксид азота(II) немедленно окисляется кислородом с образованием оксида азота(IV) бурого цвета:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

По этой причине нельзя описать запах оксида азота(II), а при получении в лаборатории его собирают в сосуд методом вытеснения воды.

В молекуле NO имеется неспаренный электрон, поэтому оксид азота(II) можно рассматривать как молекулярный радикал: добавление оксида азота(II) ингибирует реакции, протекающие по свободнорадикальному механизму, так как вызывает обрыв цепи. Однако оксид азота(II) в обычных условиях не подвергается димеризации. В целом оксид азота(II) является весьма реакционноспособным соединением, склонным как к окислению, так и к восстановлению. Оксид азота(II) — несолеобразующий оксид.

В больших масштабах оксид азота(II) получают как промежуточный продукт синтеза азотной кислоты каталитическим окислением аммиака.

Выше отмечалось, что оксид азота(II) — единственный из оксидов азота, образующийся при прямом взаимодействии азота и кислорода, хотя и с большим трудом. Помимо естественного пути образования в результате грозовых разрядов существует еще и антропогенный путь образования оксида азота(II). По современным оценкам, около $8 \cdot 10^7$ т азота переводится в NO, а затем и в другие азотсодержащие соедине-

ния за счет высокотемпературных процессов, важную роль среди которых играют двигатели внутреннего сгорания. Повышение концентрации $NO_2$ в воздухе больших городов обусловлено все более увеличивающимися потоками автотранспорта.

Оксид азота(III) — самый нестойкий из всех оксидов азота. Температура плавления $N_2O_3$ равна −102 °C. В твердом и жидком состоянии он окрашен в синий цвет. Температуры кипения не имеет, так как при −10 °C начинает разлагаться в соответствии с уравнением:

$$N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$$

При 25 °C степень его разложения достигает 90 %. Оксиду азота(III) соответствует нестойкая азотистая кислота:

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$$

Азотистая кислота существует только в разбавленном водном растворе. Даже при 0 °C она постепенно разлагается по типу диспропорционирования:

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

При температуре выше 5 °C эта реакция протекает довольно быстро, поэтому при проведении опытов с азотистой кислотой температуру стараются поддерживать около 0 °C. Азотистая кислота — слабая кислота, образующая соли — нитриты — преимущественно только с сильными основаниями; нитриты многих металлов, образующих нерастворимые гидроксиды, неизвестны. Нитриты можно получить нейтрализацией азотистой кислоты, взаимодействием оксида азота(III) с щелочами или пропусканием эквимолярной смеси NO и $NO_2$ через щелочь, например:

$$NO + NO_2 + 2KOH \rightarrow 2KNO_2 + H_2O$$

Нитриты натрия и калия можно получить прокаливанием соответствующих нитратов, например:

$$2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2$$

Нитрит-ион вступает в реакции комплексообразования в качестве лиганда (см. главу 10.2). Азотистая кислота и нитриты обладают окислительно-восстановительной двойственностью (уравнения см. в главе 4). Азотистая кислота реагирует с первичными аминами по схеме:

$$R{-}NH_2 + HNO_2 \rightarrow R{-}OH + N_2 + H_2O$$

Это свойство объясняет мутагенное действие $HNO_2$. Например, из цитозина под действием азотистой кислоты в результате окислительного дезаминирования образуется урацил; замена нуклеотида в цепи ДНК приводит к миссенс-мутации, т. е. изменению смысла кодона.

Нитриты являются токсичными веществами, так как они окисляют гемоглобин и миоглобин. Нитриты в небольших количествах часто добавляют в мясные продукты для придания им товарного красного цвета. Специалисты в области медицины стараются резко ограничить использование нитритов при консервировании мясных продуктов.

Оксид азота(IV) — бурый газ с неприятным раздражающим запахом. Молекула оксида азота(IV) так же, как и молекула оксида азота(II), содержит неспаренный электрон. В отличие от NO в молекуле $NO_2$ неспаренный электрон находится на связывающей орбитали, поэтому молекула $NO_2$ легко димеризуется при понижении температуры:

$$2NO_2 \leftrightarrows N_2O_4$$

Равновесие полностью смещено влево при 140 °С, вправо — при −11 °С. Димер $N_2O_4$ практически бесцветен, а равновесные системы, содержащие $NO_2$ и $N_2O_4$, окрашены в разные оттенки желтого цвета в зависимости от содержания окрашенного $NO_2$.

При растворении оксида азота(IV) в холодной воде образуется смесь двух кислот:

$$2NO_2 + H_2O \leftrightarrows HNO_3 + HNO_2$$

Это пример реакции диспропорционирования. В горячей воде азотистая кислота сразу разлагается, поэтому диспропорционирование оксида азота(IV) протекает иначе:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NO\uparrow$$

При пропускании оксида азота(IV) через раствор щелочи образуется смесь двух солей, например:

$$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

Токсическое действие оксида азота(IV) основано на его способности образовывать азотную кислоту при контакте с водой. Азотная кислота истончает стенки альвеол легких и кровеносных капилляров, повышая их проницаемость для безбелковой части плазмы крови. При острых отравлениях оксидом азота(IV) в полости легких скапливается

жидкость, в которой растворяется вдыхаемый воздух с образованием пены, препятствующей газообмену. В результате развивается отек легких.

За счет образования азотной кислоты в атмосфере происходит удаление оксида азота(IV) вместе с кислотными дождями. Большую роль в снижении концентрации атмосферного $NO_2$ играют микроорганизмы почвы, способные восстанавливать нитраты и нитриты до оксида азота(I).

Оксид азота(V) — белое кристаллическое вещество, возгоняющееся при 33 °С. В твердом виде имеет ионное строение: $NO_2^+NO_3^-$. При обычных условиях медленно разлагается по уравнению реакции:

$$2N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 3O_2$$

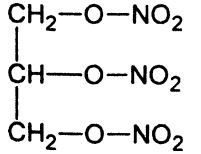
При нагревании оксид азота(V) может самопроизвольно взорваться. При растворении образует азотную кислоту:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

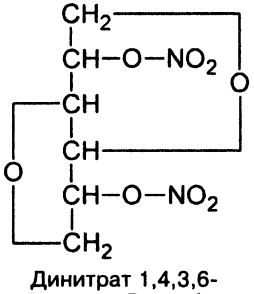
Азотная кислота — бесцветная жидкость ($t_{пл} = -42$ °С, $t_{кип} = 83$ °С, $\rho =$ $= 1{,}52$ г/мл), смешивается с водой в любых соотношениях. Концентрированный раствор азотной кислоты ($\omega \approx 70$ %) окрашен в желтый цвет за счет присутствия оксида азота(IV), образующегося в результате фотохимического разложения:

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

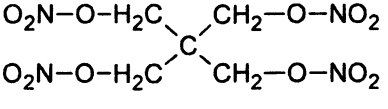
Азотная кислота вступает в реакцию этерификации. В медицине применяются ее сложные эфиры: тринитрат глицерина (Нитроглицерин), динитрат 1,4,3,6-диангидро-D-сорбита (Isosorbide dinitrate, Нитросорбид) и тетранитрат пентаэритрита (Нитропентон):



Тринитрат глицерина



Динитрат 1,4,3,6-диангидро-D-сорбита



Тетранитрат пентаэритрита

Приведенные препараты широко применяются при стенокардии. В настоящее время установлено, что при гидролизе этих веществ образуются нитрат-ионы, восстанавливающиеся затем до оксида азота(II), который и оказывает эффект. Предполагают, что спазм сосудов, в первую очередь коронарных, связан с недостаточным образованием оксида азота(II) в эндотелии.

Азотная кислота — сильный электролит и сильный окислитель. Это обусловливает агрессивность азотной кислоты по отношению ко многим веществам. Она взаимодействует со многими металлами и неметаллами, быстро разрушает животные и растительные ткани. В реакциях с металлами образуются практически всегда продукты восстановления $N^{+5}$: $NO_2$, $NO$, $N_2O$, $N_2$ и $NH_4NO_3$ (водород образуется крайне редко с активными металлами при определенных условиях). Степень восстановления азота зависит от активности металла и концентрации кислоты. На практике в подавляющем большинстве случаев образуется не индивидуальный продукт восстановления азота, а их смесь. Вероятность образования более восстановленных форм увеличивается по мере снижения концентрации кислоты и увеличения активности металла. Например, при взаимодействии меди (малоактивный металл) с концентрированной кислотой основным продуктом является оксид азота(IV), а при взаимодействии магния с очень разбавленной кислотой – нитрат аммония:

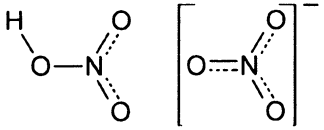
$$4HNO_3\ (\text{конц}) + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O4$$
$$10HNO_3\ (\text{разб}) + 4Mg \rightarrow 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

При комнатной температуре концентрированная азотная кислота пассивирует некоторые металлы, например хром и железо, а алюминий пассивируется и разбавленной азотной кислотой. При нагревании пассивирование снимается.

В реакциях азотной кислоты с металлами, а также с оксидами металлов и их гидроксидами образуются соли азотной кислоты — нитраты. Существуют нитраты практически всех металлов. Все нитраты являются твердыми веществами, хорошо растворяются в воде и термически неустойчивы. Большинство нитратов при разложении образуют оксид металла, оксид азота(IV) и кислород.

В молекуле азотной кислоты и в нитрат-ионе атомные орбитали азота находятся в $sp^2$-гибридизации, образуя по три σ-связи с орбиталями атомов кислорода. Негибридизованная *p*-орбиталь атома азота перекрывается с двумя *p*-орбиталями двух атомов кислорода в молекуле азотной кислоты и с тремя *p*-орбиталями трех атомов кислорода в

нитрат-ионе. Таким образом, и в молекуле азотной кислоты, и в нитрат-ионе имеется делокализованная π-связь. Структура нитрат-иона — плоский треугольник:



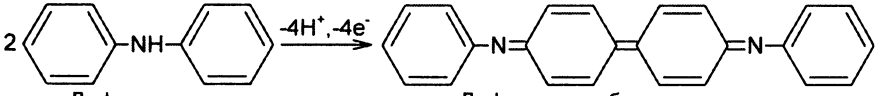
Азотная кислота Нитрат-ион

В отличие от азотной кислоты нитраты в нейтральном водном растворе окислительными свойствами не обладают.

Нитраты токсичны, потому что легко восстанавливаются в нитриты. Нитраты являются нормальными метаболитами азотсодержащих веществ растений и животных, поэтому даже в так называемых экологически чистых продуктах всегда содержится небольшая масса нитратов. Нитраты, содержащиеся в пищевых продуктах, оказывают менее токсичное действие, чем нитраты, содержащиеся в питьевой воде (примерно в 1,25 раза). Максимальная концентрация нитратов отмечается в недозрелых овощах. Накопителями нитратов являются зеленые листовые овощи. Следует иметь в виду, что при употреблении большого количества сырых овощей (до 1,5 кг в день) предельная суточная доза нитратов превышается примерно в 2 раза, поэтому экстремальное вегетарианство – сыроедение – небезопасно для здоровья.

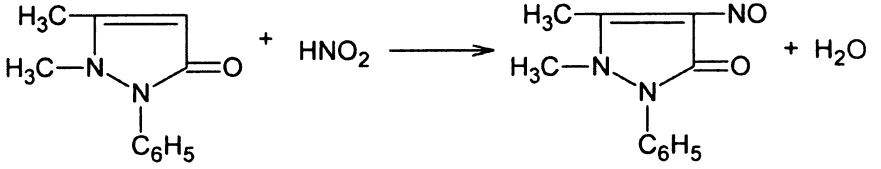
В природе существует круговорот азота, в который вовлечены соединения практически со всеми указанными выше степенями окисления (рис. 12.5).

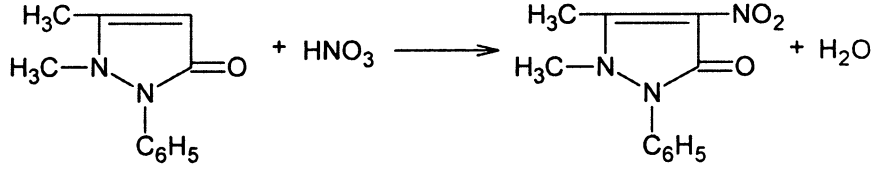
В аналитической химии для обнаружения нитритов и нитратов используют групповую реакцию на анионы-окислители с дифениламином $C_6H_5–NH–C_6H_5$ в среде концентрированной серной кислоты: появляется синее окрашивание:




Дифениламин Дифениламинбензидинвиолет

Для селективного определения ионов $NO_2^-$ и $NO_3^-$ используют чаще всего реакцию с антипирином в присутствии концентрированной серной кислоты:



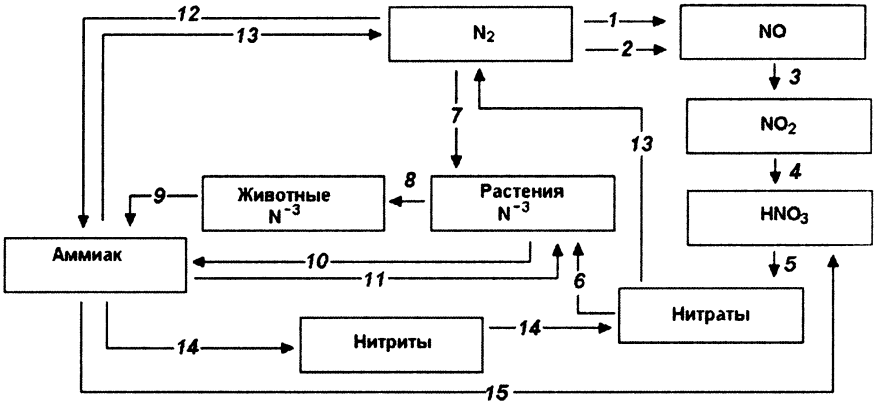




**Рис. 12.5.** Глобальный цикл азота: 1 — образование NO во время гроз; 2 — антропогенный синтез NO; 3 — окисление NO кислородом в атмосфере; 4 — образование $HNO_3$ окислением оксида азота(IV) кислородом в присутствии воды; 5 — образование нитратов в почве под действием кислотных дождей, содержащих азотную кислоту и синтез удобрений (селитры); 6 — растения усваивают нитраты и восстанавливают их до соединений азота –3; 7 — фиксация атмосферного азота прокариотами с помощью нитрогеназной системы; 8 — животные поглощают азотистые вещества только с пищей; 9 — аммиак и его производные образуются в результате жизнедеятельности животных и гниения остатков животных (аммонификация); 10 — аммиак и его производные образуются при гниении растительных остатков (аммонификация); 11 — растения усваивают аммиак и его производные; 12 — синтез аммиака (процесс Габера); 13 — денитрифицирующие бактерии превращают все соединения азота в молекулярный азот (через образование $N_2O$); 14 — последовательная нитрификация нитрозобактериями и нитратными бактериями; 15 — синтез азотной кислоты (процесс Оствальда)

Нитрозоантипирин имеет ярко-зеленую окраску, а нитроантипирин — ярко-красную.

При исследовании смесей неизвестных веществ иногда возникает необходимость в удалении мешающих анализу ионов $NO_2^-$ и $NO_3^-$. Для удаления нитрит-иона обычно используют реакцию с мочевиной в кислой среде:

$$2NO_2^- + NH_2{-}CO{-}NH_2 + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow + 3H_2O$$

Для удаления нитрат-ионов их восстанавливают в щелочной среде магнием, цинком или алюминием, например:

$$4Zn + NO_3^- + 7OH^- + 6H_2O \rightarrow 4[Zn(OH)_4]^{2-} + NH_3$$

## 12.4.4. Фосфор

Фосфор — распространенный элемент, его кларк равен 0,05 % (12-я позиция). В природе встречается только в виде соединений: апатитов $Ca_5(PO_4)_3F$ ($F^-$ может быть замещен на $Cl^-$ или $OH^-$) и фосфоритов $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ (возможно разное соотношение между фосфатом и карбонатом, а также замещение части ионов $CO_3^{2-}$ на $F^-$ или $OH^-$). Апатиты имеют магматическое происхождение, т. е. образовались в период формирования земной коры, а фосфориты образовались в результате отмирания живых существ.

Фосфор образует много аллотропных модификаций. Традиционно различают белый, красный и черный фосфор, однако только черный фосфор представляет собой индивидуальную аллотропную модификацию. Белый фосфор состоит из двух модификаций: низкотемпературной (устойчива до −78 °С) и высокотемпературной. Что касается красного фосфора, то он несомненно является смесью разных аллотропных модификаций, природа которых до конца не изучена.

Черный фосфор при обычных условиях является наиболее устойчивой модификацией, однако его образование из других модификаций ограничено высокой энергией активации. Он получается при нагревании белого фосфора при 200 °С и очень большом давлении (12 000 МПа) или же в присутствии ртути (катализатор) при 400 °С без применения высокого давления. Черный фосфор имеет слоистую структуру и по внешнему виду, и ряду свойств напоминает графит. Черный фосфор — наиболее инертная модификация фосфора.

Белый фосфор в твердом состоянии имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы $P_4$. Молекулы $P_4$ существуют также в жидкой фазе и в газо-

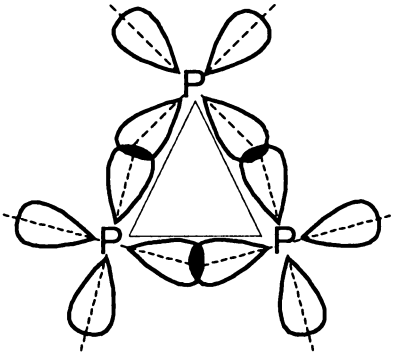



**Рис. 12.6.** Строение молекулы $P_4$

образной фазе до ≈ 900 °С. Валентные углы в тетраэдрической молекуле равны 60°. Такие углы могут возникнуть только при перекрывании $pd^2$-гибридных орбиталей, однако их образование энергетически невыгодно. На самом деле в молекуле фосфора перекрываются чистые *p*-орбитали, но образуют они не σ-связи, а τ-связи (тау-связи, или так называемые банановые связи). При образовании τ-связи область максимальной электронной плотности находится не на линии, связывающей ядра, а несколько сбоку (рис. 12.6).

При образовании σ-связей (перекрывание орбиталей на межъядерной линии) гипотетический валентный угол равен 60°; при образовании τ-связей (перекрывание орбиталей с отклонением от межъядерной линии) реальный валентный угол равен примерно 90°.

Перекрывание орбиталей при образовании τ-связей менее эффективно, чем при образовании σ-связей, это объясняет повышенную реакционную способность белого фосфора.

Красный фосфор является полимерным веществом, в котором разомкнутые по одной связи тетраэдры $P_4$ соединены между собой в цепи (рис. 12.7).

Физические свойства красного фосфора могут изменяться в определенных пределах в зависимости от способа его получения. В результате возгонки красного фосфора в газовой фазе образуются молекулы $P_4$. Пары конденсируются в белый фосфор. При нагревании белого фосфора в отсутствии воздуха до 300–400 °С происходит его превращение в красный фосфор (катализатор — пары иода). Принципиальные различия между белым и красным фосфором отражены в табл. 12.6.

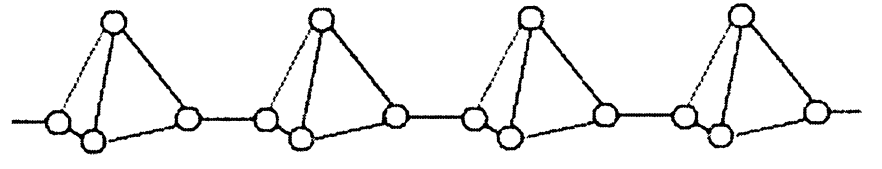


**Рис. 12.7.** Строение красного фосфора

**Таблица 12.6.** Различия в свойствах между белым и красным фосфором

| Белый фосфор | Красный фосфор |
|---|---|
| Прозрачная воскообразная кристаллическая масса | Кристаллическое или аморфное вещество от оранжевого до коричневого цвета |
| Имеет чесночный запах | Без запаха |
| $t_{пл}$ = 44 °C | $t_{пл}$ ≈600 °C (нечетко), под давлением |
| $t_{кип}$ = 257 | возгоняется при > 420 °C |
| ρ = 1,8 г/см$^3$ | ρ = 2,0—2,4 г/см$^3$ |
| Растворяется в $CS_2$, $C_6H_6$, $CCl_4$ | Не растворяется ни в одном растворителе |
| Температура воспламенения 50 °C | Температура воспламенения > 250 °C |
| Обладает хемилюминесценцией (светится в темноте) | Не обладает хемилюминесценцией |
| Чрезвычайно ядовит (смертельная доза для человека 0,1—0, 15 г), вызывает сильнейшие ожоги кожи | Относительно не ядовит, на кожу не действует |

Белый фосфор хранят под слоем воды, потому что даже при кратковременной экспозиции на воздухе начинается его медленное окисление до оксида фосфора(III) и превращение в красный фосфор, поэтому образцы белого фосфора имеют практически всегда желтоватый цвет. Медленное окисление белого фосфора может перейти в горение. Раствор белого фосфора в сероуглероде при попадании на горючие материалы (бумага, вата) тут же их воспламеняет. Сложный процесс медленного окисления фосфора до оксида фосфора(III) и затем до оксида фосфора(V) чаще всего сопровождается выделением энергии не в форме теплоты, а в форме световой энергии: появляется холодное (рука не чувствует повышения температуры) зеленоватое пламя. Хемилюминесценция фосфора сопровождается образованием озона, что свидетельствует о свободнорадикальном характере реакции, сопровождающейся образованием атомарного кислорода.

Ядовитость белого фосфора обусловлена тем, что он растворяется в неполярных растворителях и благодаря этому проникает через мембраны в клетку. При отравлении белым фосфором желудок промывают раствором перманганата калия или сульфата меди.

Элементарный фосфор имеет как окислительную, так и восстановительную функции. В реакции с кислородом, галогенами и другими простыми веществами, образованными более электроотрицательными элементами, фосфор является восстановителем, например:

$$4P + 3O_2 \rightarrow 2P_2O_3 \text{ и } 4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$$
$$2P + 3Br_2 \rightarrow 2PBr_3 \text{ и } 2P + 5Br_2 \rightarrow 2PBr_5$$

В реакциях с металлами фосфор, являясь окислителем, образует фосфиды, например:

$$P + 3Na \rightarrow Na_3P \text{ и } 2P + 3Ca \rightarrow Ca_3P_2$$

При гидролизе фосфидов образуется фосфин:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$$

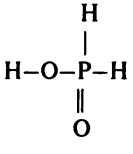
Фосфин — очень токсичный газ с характерным запахом гнилой рыбы, часто содержит в качестве примеси дифосфин $P_2H_4$, воспламеняющийся на воздухе при обычной температуре. При гниении растительных остатков и разложении трупов небольшая часть фосфатов восстанавливается до фосфина и дифосфина. При выходе на поверхность дифосфин воспламеняется и воспламеняет фосфин:

$$2P_2H_4 + 7O_2 \rightarrow 2P_2O_5 + 4H_2O \text{ и } 2PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$$

Этими реакциями объясняется явление блуждающих огней, которое можно наблюдать ночью на болотах и сырых кладбищах. Образующийся в реакции оксид фосфора(V) реагирует с водой, при этом образуется смесь фосфорных кислот в виде капелек тумана, принимающего разные очертания, которые впечатлительные люди могут принимать за привидения.

Фосфор образует кислородсодержащие соединения, в которых имеет степени окисления +1, +3 и +5.

В фосфорноватистой (фосфиновой) кислоте $H_3PO_2$ только один атом водорода из трех связан с кислородом и поэтому способен к диссоциации:



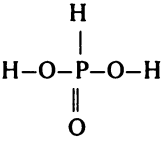
Фосфорноватистая кислота является одноосновной кислотой средней силы. Она образует соли — гипофосфиты (фосфинаты), например $NaH_2PO_2$ и $Ca(H_2PO_2)_2$. Фосфорноватистая кислота и ее соли — сильные восстановители. Гипофосфит натрия используется для неэлектролитического никелирования металлов и полимеров:

$$NaH_2PO_2 + NiCl_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + Ni + NaCl + HCl \text{ (для металлов)}$$
$$NaH_2PO_2 + NiCl_2 + 3NaOH \rightarrow Na_2HPO_3 + Ni + 2NaCl + 2H_2O \text{ (для полимеров)}$$

Состав оксида фосфора(III) часто передается формулой $P_2O_3$, хотя это и неточно, потому что молекулярное строение обычной формы оксида фосфора(III) соответствует формуле $P_4O_6$. Существуют и полимерные формы оксида фосфора(III). Оксид фосфора(III) ядовит. При взаимодействии с водой оксид фосфора(III) образует фосфористую кислоту:

$$P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$$

В фосфористой (фосфоновой) кислоте два атома водорода из трех связаны с кислородом, поэтому она является двухосновной кислотой:



Фосфористая кислота — электролит средней силы по первой ступени и слабый — по второй. Фосфористая кислота образует два ряда солей: средние, например фосфит натрия $Na_2HPO_3$, фосфит кальция $CaHPO_3$, и кислые, например гидрофосфит натрия $NaH_2PO_3$, гидрофосфит кальция $Ca(H_2PO_3)_2$. Фосфористая кислота и ее соли — сильные восстановители, как и соединения фосфора(I), например:

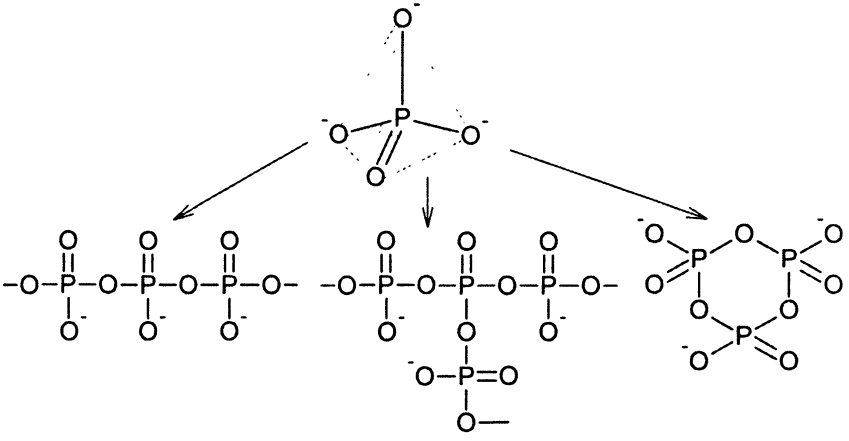
$$H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + Ag\downarrow + 2HNO_3$$

Наиболее важными с биологической точки зрения являются соединения фосфора(V). Молекула оксида фосфора(V) имеет состав $P_4O_{10}$, хотя в большинстве случаев традиционно пользуются формульной единицей $P_2O_5$. Оксид фосфора(V) обладает исключительными водоотнимающими свойствами. Он может интенсивно поглощать влагу из воздуха, отнимать кристаллизационную воду у кристаллогидратов и даже в некоторых случаях — конституционную воду, например:

$$P_2O_5 + 2HNO_3 \rightarrow 2HPO_3 + N_2O_5$$

Оксид фосфора(V) образует большое число оксокислот, из которых наиболее устойчивой является ортофосфорная кислота $H_3PO_4$. Ортофосфорная кислота — твердое вещество белого цвета, температура плавления +42 °С, с водой смешивается во всех отношениях. Ортофосфорная кислота — трехосновная кислота, образующая три ряда солей (см. главу 3). По первой ступени $H_3PO_4$ — кислота средней силы, по второй и третьей ступеням — слабая.

Анион $PO_4^{3-}$ имеет тетраэдрическую структуру. Тетраэдрические структуры могут объединяться между собой одной, двумя или тремя вершинами. При объединении двумя вершинами образуются полифосфаты, например трифосфат-ион. Общая формула полифосфатов: $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$. Возможно образование также циклических фосфатов — метафосфатов с общей формулой $[P_nO_{3n}]^{n-}$, например триметафосфата. При объединении тремя вершинами становится возможным разветвление цепи:



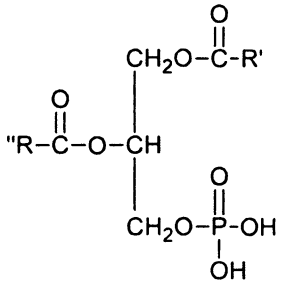
Неразветвленный полифосфат | Разветвленный полифосфат | Циклический фосфат

При растворении оксида фосфора(V) в воде сначала образуются полимерные формы оксокислот, которые часто обозначают упрощенно формулой $HPO_3$. При стоянии образовавшегося раствора в нем происходит постепенная деполимеразация, приводящая в конечном счете через стадию образования дифосфорной (пирофосфорной) кислоты $H_4P_2O_7$ к образованию ортофосфорной кислоты. Растворение оксида фосфора(V) в горячей воде приводит практически сразу к образованию ортофосфорной кислоты, так как при повышенной температуре ускоряется деполимеризация полифосфорных кислот.

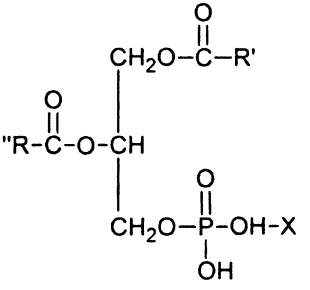
Фосфаты образуют нерастворимые соли практически со всеми катионами, кроме щелочных металлов и аммония; средний фосфат аммония в водных растворах полностью гидролизуется с образованием гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$ и дигидрофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$. Гидрофосфаты щелочных металлов в водных растворах гидролизуются, а ортофосфтаты — сильно гидролизуются. Ортофосфаты не обладают в водной среде окислительными свойствами, не-

смотря на то, что содержат фосфор в максимальной для него степени окисления. Это объясняется повышенной инертностью тетраэдрических структур.

Фосфорная кислота образует сложные эфиры со спиртами. Многие эфиры имеют исключительно важное биологическое значение. Все клеточные мембраны образованы фосфолипидами, являющимися производными фосфатидовых кислот. В фосфолипидах фосфорная кислота образует две сложноэфирные связи: одну с глицерином, другую — с аминоспиртом (холином, этаноламином или серином):



Общая формула фосфатидовых кислот



Общая формула фосфолипидов

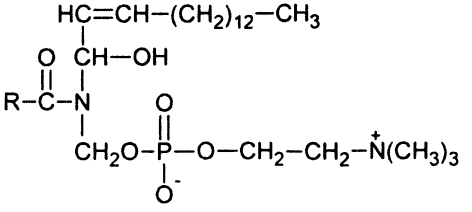
Фосфатидилхолины (лецитин)
X – остаток холина

Фосфатидилэтаноламины
X – остаток этаноламина

Фосфатидилсерины
X – остаток серина

Мембраны эритроцитов человека содержат, помимо других липидов, 19,5 % фосфатидилхолинов, 18,0 % фосфатидилэтаноламинов и 8,5 % фосфатидилсеринов.

В нервной ткани в большом количестве встречаются другие сложные эфиры фосфорной кислоты — сфингомиелины, в которых фосфорная кислота образует также две сложноэфирные связи: одну с сфингозином, а другую — с холином:



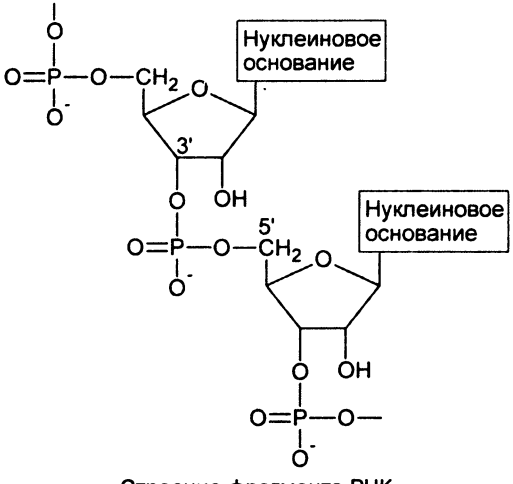
Сфингомиелин

Таким образом, эфиры фосфорной кислоты выполняют изолирующую функцию, отделяя клеточное содержимое от межклеточной жидкости, содержимое органелл — от цитозоля.

Фосфолипиды и сфингомиелин входят в состав липопротеинов — надмолекулярных структур, обеспечивающих транспорт водонерастворимых веществ (триацилглицеринов, высших жирных кислот, холестерина и его эфи-

ров) плазмой крови. Пределы колебания массовой концентрации в плазме крови составляют (в мг на 100 мл) для фосфатидилхолинов 50–200; фосфатидилэтаноламина 50–130; сфингомиелинов 15–35.

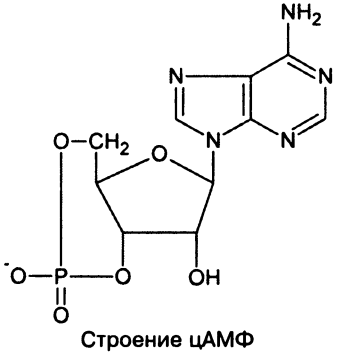
В цепях полинуклеотидов — ДНК и РНК — каждый остаток фосфорной кислоты, кроме двух концевых, образует по две сложноэфирные связи: одну с группой ОН в положении С-5' остатка пентозы одного полинуклеотида, а другую — с группой ОН в положении С-3' остатка пентозы соседнего полинуклеотида:




Строение фрагмента РНК

Таким образом, без эфиров фосфорной кислоты невозможно хранение генетической информации.

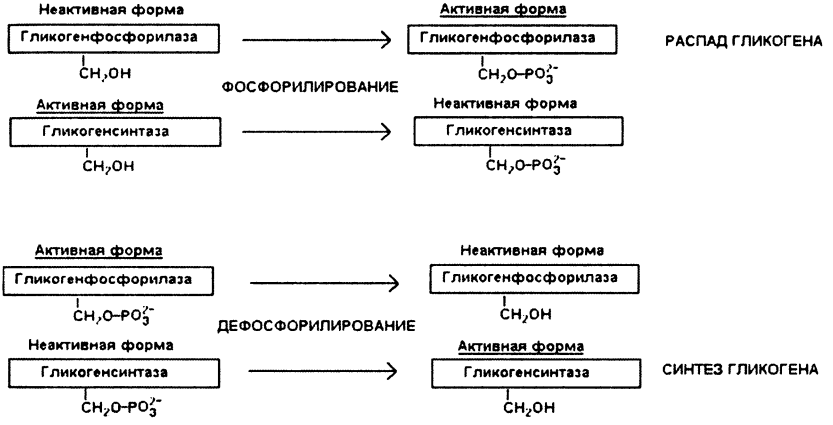
Циклический аденозинмонофосфат (цАМФ) является внутриклеточным медиатором межклеточных сигналов: действия гормонов на рецепторы внешней стороны клеточной мембраны:




Строение цАМФ

Важную роль в передаче информации из межклеточной среды, т. е. в гормональной регуляции, играет также циклический гуанозинмонофосфат (цГМФ).

В основе регуляции скорости метаболизма большое значение имеют реакции фосфорилирования–дефосфорилирования, т. е. образования и гидролиза сложных эфиров фосфорной кислоты с ферментами. Приведем такой пример. В организме протекает как синтез гликогена (сразу после приема пищи), так и его гидролиз (между приемами пищи). Регуляция относительной скорости этих процессов осуществляется путем образования сложного эфира фосфорной кислоты с остатком серина в активном центре ферментов гликогенсинтазы, ускоряющей синтез гликогена, и гликогенфосфорилазы, ускоряющей распад гликогена:

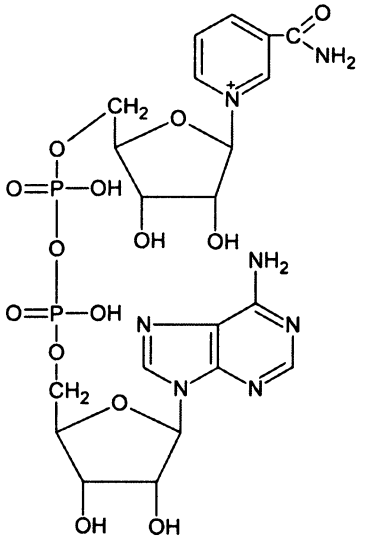



Аналогичным образом регулируется скорость гликолиза (распада глюкозы с высвобождением энергии) и глюконеогенеза (синтеза глюкозы из неуглеводных источников).

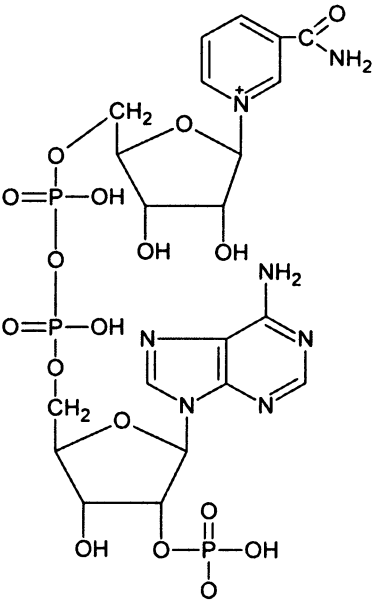
Многие коферменты являются эфирами либо фосфорной, либо дифосфорной кислот. Важнейшие окислители в метаболических окислительно-восстановительных реакциях — никотинамиддинуклеотид ($НАД^+$) и флавинаденин-динуклеотид (ФАД) — сложные эфиры дифосфорной кислоты.

Восстановленная форма никотинамиддинуклеотидфосфата (НАДФ) выполняет функцию восстановителя во многих метаболических реакциях.

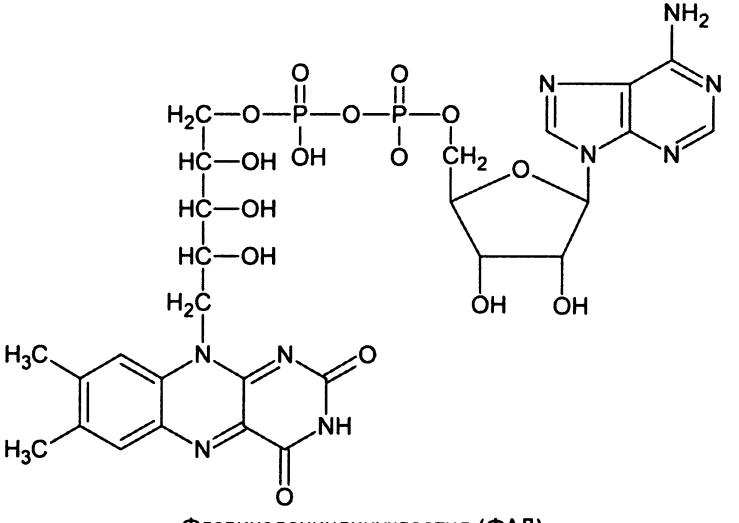
Кофермент А, принимающий участие в реакциях расщепления связей С–С, находящихся в β-положении к функциональной группе, является сложным эфиром одновременно и фосфорной кислоты, и дифосфорной кислоты. Сложным эфиром дифосфорной кислоты является тиаминдифосфат — кофермент реакций расщепления связей С–С, находящихся в α-положении к функциональной группе. Пиридоксальфосфат — кофермент реакций расщепления связей С–N — сложный эфир фосфорной кислоты.



Никотинамидадениндинуклеотид ($НАД^+$)



Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ)



Флавинадениндинуклеотид (ФАД)

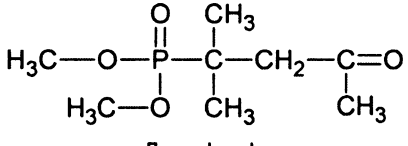
Многие фосфаты являются регуляторами отдельных стадий метаболических процессов, например фруктозо-2,6-дифосфат активирует гликолиз и ингибирует глюконеогенез; 2,3-дифосфоглицерат изменяет сродство гемоглобина к кислороду.

В главе 7 говорилось о том, что протекание эндергонических реакций в организме возможно только за счет энергетического сопряжения, центральная роль в котором принадлежит магниевому комплексу с АТФ — сложным эфиром трифосфорной кислоты, превращающемуся в магниевый комплекс с АДФ — сложным эфиром дифосфорной кислоты (формулы приведены в разделе 11.5.2). АДФ затем регенерируется в АТФ. Масса всего АТФ, содержащегося в организме человека, составляет примерно 20–30 г. Каждая молекула АТФ ежесуточно участвует примерно в 2500 обратимых процессах гидролиза — фосфорилирования.

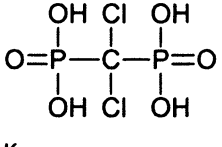
Запас АТФ в цитозоле мышечных клеток невелик (≈ 5 мкмоль/г): его хватает на совершение работы в течение 1 сек. Мышечные клетки содержат резервную форму АТФ — креатинфосфат, который в реакции с АДФ восполняет потери АТФ. Очевидно, что фосфаты являются чрезвычайно важными для мышечного сокращения.

Как видно из приведенных примеров, эфиры фосфорных кислот обусловливают обособленное существование клетки и ее органелл и играют центральную роль абсолютно во всех метаболических путях. В дополнение отметим, что соли фосфорной кислоты являются основой неорганического вещества костной ткани (из 1,5 кг фосфора условного человека 1,4 кг содержатся в костной ткани), а ионы фосфорной кислоты ($H_2PO_4^-$ и $HPO_4^{2-}$) играют важную роль в поддержании постоянного значения pH крови (об этом подробно в главе 14).

Большую группу соединений фосфора образуют фосфорорганические вещества; все они обязательно содержат связь C–P. Многие фосфорорганические вещества применяются в качестве лекарственных препаратов, например димефосфон оказывает мембраностабилизирующее, иммуномодулирующее и радиопротекторное действия, клодроновая кислота ингибирует костную резорбцию и нормализует содержание кальция в костной ткани:

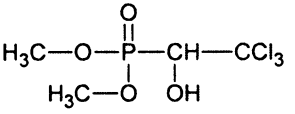


Димефосфон

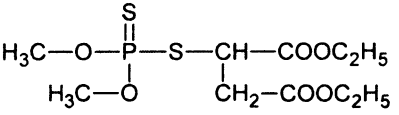


Клодроновая кислота

Многие пестициды также являются фосфорорганическими веществами. К ним относятся часто применяемые хлорофос и карбофос:

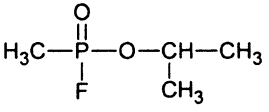


Хлорофос



Карбофос

Фосфорорганические пестициды фосфорилируют ацетилхолинэстеразу вредителя, в результате чего нарушается передача нервного импульса. Фосфорорганические пестициды токсичны для человека, поэтому работа с ними требует особых мер предосторожности. Фосфорорганические пестициды оказывают нервно-паралитическое действие. В природе фосфорорганические вещества, как правило, быстро гидролизуются и окисляются, вследствие чего дезактивируются. К фосфорорганическим веществам относятся и некоторые чрезвычайно ядовитые вещества, разрабатывавшиеся как боевые отравляющие вещества, например зарин (смертельная концентрация 0,07 мг/л при экспозиции 1 мин):



Зарин

Продукция биомассы на земле лимитируется содержанием фосфора, потому что глобальный цикл фосфора в отличие от циклов углерода и азота замкнут не полностью. Высвобождающиеся при разложении организмов фосфат-ионы большей частью переходят в состав нерастворимых соединений, которые недоступны для растений. В связи с этим человек активно вмешивается в глобальный цикл фосфора, производя в огромных количествах фосфорные удобрения и внося их в обрабатываемую землю. В качестве фосфорных и комплексных удобрений используются чаще всего суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$, преципитат $CaHPO_4$ и аммофос — смесь кислых солей аммония и ортофосфорной кислоты $(NH_4)_2HPO_4$ и $NH_4H_2PO_4$. Неправильное использование фосфорных и азотных удобрений, а также сброс отходов животноводства, приводят к эвтрофизации водоемов: в богатой соединениями азота и фосфора воде усиленно растет фитопланктон, вследствие чего вода мутнеет и в ней значительно сокращается концентрация растворенного кислорода, что приводит к гибели естественных обитателей, при этом развиваются сине-зеленые водоросли, они замещают нормальную флору и фауну водоемов, вызывая гнилостные процессы, делающие воду непригодной для питья.

Соединения фосфора находят широкое применение в народном хозяйстве и медицине. Остановимся на некоторых из них, имеющих важное медико-биологическое значение. Ортосфорная кислота применяется в ряде стран в качестве подкислителя различных напитков. Гидрофосфаты калия $KH_2PO_4$ и $K_2HPO_4$ входят в состав пекарских

дрожжей, гидрофосфат калия $K_2HPO_4$ является одним из компонентов питательной среды для выращивания грибов, продуцирующих пенициллины. Гексагидрат трифосфата натрия $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ добавляется в некоторые продукты для повышения их однородности (сыры, сгущенное молоко и др.). Трифосфат натрия является также компонентом многих моющих средств. Дигидрофосфат натрия ограниченно применяется как слабительное в клизмах.

Наиболее селективным реагентом на фосфат-ионы является молибдат аммония в среде азотной кислоты. В результате реакции выпадает желтый кристаллический осадок фосфомолибдата аммония:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow$$
$$(NH_4)_3(H_3O)_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 21NH_4NO_3 + 6H_2O$$

## 12.4.5. Мышьяк

Наличие мышьяка во всех растительных и животных организмах было доказано еще в 1838 г. французским исследователем Орфила. Мышьяк — эссенциальный для некоторых организмов элемент. В настоящее время существуют серьезные основания считать мышьяк эссенциальным элементом и для организма человека, однако это окончательно не подтверждено; таким образом, мышьяк — условно эссенциальный элемент для организма человека. Тем не менее арсенодефицит для человека никогда не наблюдался. Считают, что соединения мышьяка в организме повышают устойчивость по отношению к патогенным микроорганизмам. О том, что соединения мышьяка в маленьких дозах оказывают лечебный эффект, а в больших дозах являются сильнейшими ядами, было известно с давних времен. Впервые соединения мышьяка ввел в лечебную практику Парацельс.

По распространенности в земной коре мышьяк занимает 41-ю позицию (кларк $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ %). В природе встречается в виде сульфидов (реальгар $As_4S_4$, аурипигмент $As_2S_3$ и др.) и очень редко — в самородном состоянии.

Мышьяк существует в виде двух аллотропных модификаций: неметаллической (желтый мышьяк) и металлической — более устойчивой (серый мышьяк). Термин «белый мышьяк» применяют не к простому веществу, а его оксиду $As_2O_3$.

Токсичность мышьяка зависит от степени окисления. Наиболее токсичными считаются арсин $AsH_3$ и его производные (степень окисления –3), затем следуют оксид мышьяка(III) и арсениты $AsO_2^-$, менее токсичными являются арсенаты $AsO_4^{3-}$. Элементный мышьяк наименее токсичен.

Токсическое действие арсина связано с его выраженной восстанавливающей способностью и, возможно, блокадой фермента каталазы в эритроцитах. ПДК ($AsH_3$) = $3 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Отравление арсином возможно при кислотном травлении металлов, содержащих даже микропримеси мышьяка, а также при работе с арсенидами металлов, которые используются как полупроводниковые материалы, например AlAs применяют для изготовления солнечных батарей. Многие арсениды неустойчивы во влажном воздухе:

$$AlAs + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + AsH_3\uparrow$$

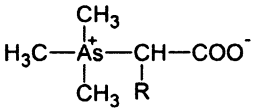
Арсениты — тиоловые яды, они связываются с дигидролипоамидом, который входит в качестве кофактора в пируватдегидрогеназный комплекс, обеспечивающий цикл Кребса коферментом А, и в 2-оксоглутаратдегидрогеназный комплекс, ускоряющий одну из ключевых реакций цикла Кребса. При частичном выключении дигидролипоамида резко тормозятся реакции аэробного окисления, потому что цикл Кребса сопряжен с окислительным фосфорилированием. Мышьяк образует достаточно устойчивый комплекс с АДФ, препятствуя регенерации АТФ. Тем самым тормозятся все АТФ-зависимые реакции. Арсениты блокируют активные центры многих важных ферментов, в первую очередь молибденсодержащих, например ксантиноксидазы.

Арсенаты являются аналогами фосфатов и могут замещать их в биологически активных соединениях, которые в результате этого теряют некоторые важнейшие функции. Летальная для человека доза мышьяка составляет 0,05–0,2 г. При постоянной нагрузке организма небольшими, но постоянно увеличивающимися дозами мышьяка, возникает привыкание, и человек может выдержать однократную дозу до 0,4 г. Прекращение приема препаратов мышьяка вызывает явление абстиненции. Первая помощь при отравлении мышьяком заключается в промывании желудка раствором тиосульфата натрия и приеме молока (антидот — молочный белок казеин).

Некоторые грибы и микроорганизмы способны алкилировать мышьяк с образованием триалкилпроизводных мышьяка, например триметиларсина $As(CH_3)_3$.

Концентрация соединений мышьяка в пересчете на элементный мышьяк в морской воде колеблется в пределах 2–5 мкг/л. Фитопланктон и водоросли тропических морей содержат мышьяксодержащие липиды, синтез которых объясняется низкой концентрацией фосфатов в южных морях. Фитопланктон и водоросли северных морей, в которых концентрация фосфатов выше, не синтезируют мышьяксодержащие липиды. Многие морские организмы, упо-

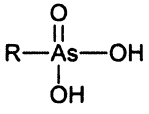
требляемые в пищу, в основном ракообразные (креветки, лангусты) и рыба, содержат арсенобетаины:



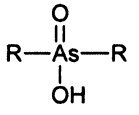
Арсенобетаины

Эти соединения практически безвредны для человека и быстро выводятся с мочой.

Сильным противомикробным действием обладают арсоновые и арсиновые кислоты:



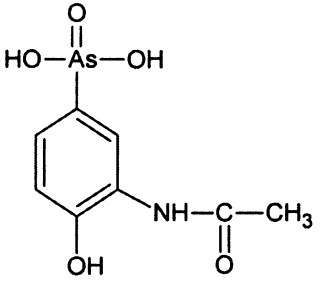
Арсоновые кислоты



Арсиновые кислоты

R – алкильный радикал (например, $-CH_3$)
или
R – арильный радикал (например, $-C_6H_5$)

Арсоновые и арсиновые кислоты и их производные токсичны для всех теплокровных животных. Производное арсоновой кислоты — ацетарсол (осарсол) — применяется в гинекологической практике как противопротозойное, трихомонацидное и амебоцидное средство:



Ацетарсол

Соединения мышьяка $(C_6H_5)_2AsCl$ и $(C_6H_5)_2AsCN$ применялись в качестве боевых отравляющих веществ кожно-нарывного действия.

Предельно допустимая концентрация мышьяка в воде составляет 50 мкг/л. В некоторых пресных водоемах концентрация соединений мышьяка может быть значительно больше. При потреблении такой воды возникает хронический арсеноз, одним из проявлений которого является утолщение рогового слоя кожи. На Тайване фиксировалось эндемичное заболевание «черных ног» в связи с аномально высокой концентрацией соединений мышьяка в некоторых водоемах.

Соединения мышьяка применяются в разных областях. Приведем несколько примеров. Гидроаресенат свинца(II) $PbHAsO_4$ используется как антисептическое средство для пропитки древесины, а также как инсектицид и фунгицид; он входит в состав специальных красок для судов, поскольку предотвращает обрастание микроорганизмами днищ и бортов. Арсенат кобальта $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ применяется как пигмент для росписи по стеклу и фарфору. Арсенит кальция, представляющий смесь солей $Ca(AsO_2)_2$ и $Ca_3(AsO_3)_2$, используется для протравливания семян. Долгое время для изготовления зеленых красок использовали зелень Шееле — основной арсенит меди $Cu_3(AsO_3)_2 \cdot nCu(OH)_2 \cdot mH_2O$ и парижскую, или швейнфуртскую, зелень — арсенит-ацетат меди $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$. В настоящее время их использование в качестве пигментов запрещено, однако они применяются как инсектициды и фунгициды.

Небольшие дозы соединений мышьяка используют для лечения анемии, истощения, миастении и неврастении как общеукрепляющее средство. Применяют 1 % раствор арсената натрия $Na_2HAsO_4$ для подкожных инъекций, раствор арсенита калия перорально (Фаулеров раствор, содержащий $As_2O_3$ в растворе поташа, предложен в 1786 г.) и оксид мышьяка(III) в пилюлях. Оксид мышьяка(III) применяют также в стоматологии для некротизации пульпы. В начале XX в. Пауль Эрлих синтезировал органические вещества, содержащие мышьяк, и стал использовать их для лечения сифилиса и других заболеваний. «Препарат 606» (сальварсан) и «препарат 914» (неосальварсан) долгое время использовались для лечения сифилиса. П.Эрлих считается основоположником химиотерапии. В настоящее время препараты мышьяка с этой целью не применяются.

В ветеринарии используют арсенат олова в качестве антигельминтного средства.

Мышьяк издавна применялся в качестве яда с криминальными целями. Хрестоматийными примерами являются дошедшие до нас сведения о ядах Клеопатры — локусты и знаменитой аква тофана. В связи с этим обнаружение мышьяка в малых дозах было важной задачей еще на ранних этапах становления аналитической химии. Долгое время для этих целей использовали пробу Марша. Для ее проведения после удаления органического вещества к пробе добавляли цинк и соляную кислоту, при этом происходило образование летучего арсина:

$$As_2O_3 + 6Zn + 12H^+ \rightarrow 2AsH_3\uparrow + 6Zn^{2+} + 3H_2O$$

Образовавшийся газ пропускают через стеклянную трубку, которую в одном месте нагревают, а в другом, обычно суженном, — охлаждают. При нагревании арсин разлагается на простые вещества:

$$2AsH_3 \rightarrow 2As + 3H_2$$

В холодной части трубки образуется блестящий налет — так называемое мышьяковое зеркало. Соединения мышьяка имеют свойство долго оставаться в одном месте, поэтому их можно надежно определять даже в досках гроба и земле около захоронения человека, отравленного мышьяком.

В настоящее время для судебно-химического анализа применяют очень чувствительную атомно-абсорбционную спектроскопию.

## 12.4.6. Сурьма

Сурьма — редкий элемент, его кларк равен всего $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ %, что соответствует 63-й позиции среди всех элементов. В природе встречается преимущественно в виде антимонита $Sb_2S_3$, иногда в самородном состоянии. В организме человека сурьма — примесный элемент с выраженными признаками токсичности. Известен один вид бактерий (открыт в 1974 г.), окисляющий соединения сурьмы(III) до сурьмы(V).

Сурьма существует в виде нескольких аллотропных модификаций. Наиболее устойчива металлическая, имеющая серебристо-белый цвет с синеватым отливом. Аморфные модификации (желтая, черная и взрывчатая) менее устойчивы.

Сурьма используется как компонент некоторых сплавов. Соединения сурьмы находят широкое применение в народном хозяйстве: они используются в качестве пигментов ($Pb_2Sb_2O_7$ — неаполитанский желтый для керамики; $Sb_2S_5$ — пигмент для получения красной резины и т. д.), катализаторов (оксиды сурьмы и стибаты металлов для неполного окисления углеводородов), полупроводниковых материалов ($Sb_2S_3$, SbSI и др.), люминофоров ($Sb_2O_5$ в люминесцентных лампах дневного света), протравы при крашении ($SbC_2O_4OH$, $SbCl_3$) и т. д. Соединения сурьмы, например $Sb_2(SO_4)_3$ и $Sb_2S_3$, входят в состав пиротехнических снарядов, используемых во время салютов и фейерверков. Это далеко не полный перечень использования соединений сурьмы.

Соединения сурьмы в целом несколько менее токсичны, чем соединения мышьяка; это объясняется тем, что соединения сурьмы гидролизуются с образованием малорастворимых солей стибила (антимонила), которые практически не всасываются в желудочно-кишечном тракте. Интересно распределение абсорбированной сурьмы в организме: в плазме крови циркулируют преимущественно соединения сурьмы(III), а в эритроцитах накапливаются в основном соединения сурьмы(V). Высокотоксичным является стибин $SbH_3$.

В средние века сурьма достаточно широко применялась с лечебными целями, о чем известно из трактата «Триумфальная колесница антимония» бенедиктинского монаха Базиля Валентина (1604 г.). В последнем Регистре лекарственных средств России сохранился только натрия антимонил тартрат $Na(SbO)(C_4H_4O_6)$ как противоглистное средство. Калиевый аналог этого сое-

динения $K(SbO)(C_4H_4O_6)$, известный под названием «рвотный камень», применялся несколько веков как рвотное средство (первоначально в виде вина, хранившегося в сосуде, изготовленном из сурьмы). В ветеринарии используют сульфиды сурьмы $Sb_2S_3$ и $Sb_2S_5$ как отхаркивающее средство.

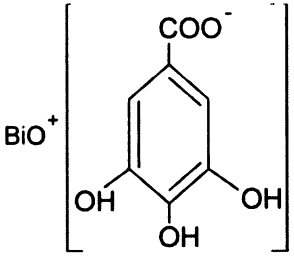
## 12.4.7. Висмут

Висмут по распространенности в земной коре занимает 66-е место среди всех элементов. Это редкий элемент (кларк $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ %), встречающийся в природе в виде минерала висмутовый блеск $Bi_2S_3$ и в небольшом количестве в самородном состоянии. Изотоп висмута $^{209}Bi$ — самый тяжелый стабильный изотоп: все атомы с большей массой претерпевают радиоактивный распад. В настоящее время неизвестно ни одного вида организмов, которые нуждались бы в соединениях висмута.

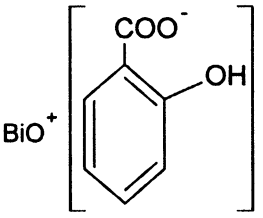
Висмут — красновато-белый металл. Он используется как компонент некоторых сплавов, в том числе для зубных протезов. В чистом виде висмут применяют как теплоноситель в ядерных реакторах. Соединения висмута используют преимущественно в электронных приборах и модуляторах света.

Соединения висмута еще менее токсичны, чем соединения сурьмы. Данные о токсической и летальной дозах для соединений висмута отсутствуют, но хроническое поступление в организм ≈ 1 г соединений висмута в день считается опасным.

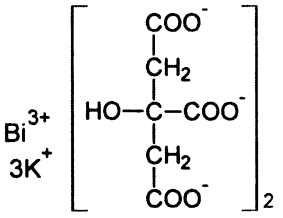
В настоящее время в медицине используют, помимо основного нитрата висмута $Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4$, следующие препараты висмута:




Висмута субгаллат




Висмута субсалицилат




Висмута трикалия дицитрат

Они оказывают гастропротективное действие. Висмутил-ион $BiO^+$ образует хелатные соединения с белками слизистой оболочки желудка, которые покрывают язвенную поверхность, защищая ее от действия пепсина и соляной кислоты. Соединения висмута используют для ле-

чения язвы желудка и двенадцатиперстной кишки, а также при различных воспалительных процессах желудочно-кишечного тракта. При приеме больших доз висмута имеется риск развития «висмутовой энцефалопатии».

Оксид висмута(III) входит в состав ксероформа, используемого наружно как антисептическое и подсушивающее средство. Оксихлорид висмута BiOCl — антисептик в косметических средствах.

## 12.5. Элементы VIA группы

### 12.5.1. Кислород

Кислород — первый элемент VIA группы, в которую входят также сера, селен, теллур и полоний. Однако кислород занимает особое место не только среди элементов VIA группы, но и среди всех элементов вообще. Это объясняется тем, что кислород — второй по электроотрицательности элемент, уступающий только фтору (см. табл. 12.1), и наиболее распространенный элемент на Земле (кларк 58 %). Благодаря сочетанию этих двух факторов кислород обусловливает степень окисленности практически всех элементов в земной коре. Кислород является важнейшей составной частью воздуха (объемная доля 20,9 %; массовая доля 23,2 %). Именно потребление кислорода живыми организмами поддерживает их метаболизм на уровне, обеспечивающем оптимальные параметры жизни. Исключение составляют только строгие анаэробы, не способные существовать в присутствии свободного кислорода, и факультативные аэробы, существование которых возможно как в отсутствие, так и в присутствии кислорода. В норме окисление всех веществ в условиях организма осуществляется в конечном счете, с помощью кислорода. Окислительные процессы экзергоничны ($\Delta G^\circ < 0$) и поэтому являются источником всех энергетических потребностей организма. Соотношение между числом атомов кислорода и числом атомов других элементов в биомолекулах определяет, с одной стороны, их энергетическую ценность в катаболических процессах, и, с другой — необходимость затрат энергии в анаболических процессах.

Кислород образует важнейшее вещество биосферы Земли — воду. По отношению к воде оксиды и некоторые другие вещества классифицируются как кислотные, основные и амфотерные.

Таким образом, именно кислород является тем элементом, вокруг которого в большинстве случаев строится концепция химических свойств практически всех остальных элементов. В силу этих обстоя-

тельств мы рассматриваем свойства кислорода отдельно от свойств остальных элементов VIA группы.

Электронная конфигурация атома кислорода в основном состоянии $[He]2s^22p^4$, что соответствует наличию на внешнем уровне двух пар спаренных электронов и двух неспаренных электронов. Для достижения устойчивой конфигурации $[He]2s^22p^6$ атом кислорода должен принять два электрона. В результате этого процесса должен образоваться ион $O^{2-}$, однако соединения, в которых существовал бы такой ион, реально не существуют: химическая связь в оксидах даже наименее электроотрицательных элементов имеет достаточно выраженный ковалентный характер. Например, в оксиде натрия $Na_2O$ эффективный заряд на атоме кислорода составляет всего −0,81, а в оксиде кальция CaO — только −0,42 (вместо −2 в случае существования иона $O^{2-}$). В любом случае при образовании химической связи между атомом кислорода и каким-либо иным атомом, кроме фтора, электронная плотность обобществленной электронной пары смещается в сторону атома кислорода, что отвечает степени окисления кислорода −2. Соединения, содержащие кислород (−2), являются наиболее устойчивыми; к ним относятся все природные кислородсодержащие соединения и подавляющее большинство искусственно получаемых.

При образовании гомоядерной связи Э–Э степень окисления элемента снижается на единицу по абсолютной величине. Кислород образует достаточно большое число соединений, в которых имеется связь O–O; они содержат кислород в степени окисления −1 и называются *пероксидами*.

Только в соединениях с фтором кислород имеет положительные степени окисления. К ним относятся фториды $OF_2$ (степень окисления кислорода +2) и $O_2F_2$ (степень окисления кислорода +1, так как молекула содержит гомоядерную связь O–O).

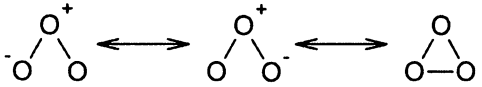
Кислород в составе сложных веществ может находиться также в степени окисления 0; примером является фтороксигенат водорода HOF. Интересно, что оксигенированные молекулы гемоглобина и миоглобина также содержат кислород(0).

Кислород образует два простых вещества: устойчивый дикислород $O_2$, который чаще называют просто кислородом, и относительно неустойчивый озон $O_3$. Дикислород и озон являются аллотропными модификациями (модификация, отвечающая составу молекулы $O_4$, чрезвычайно неустойчива).

Строение молекулы кислорода было рассмотрено в главе 1 (1.6, см. рис. 1.23). Длина связи O=O равна 121 пм (сравните с длиной связи

O—O, равной 148 пм). Энтальпия связи O=O составляет 498 кДж/моль (для связи O—O $\Delta H°$ = 146 кДж/моль). Кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса; $t_{плавл}$ = −218,7 °C; $t_{кип}$ = −183 °C. Жидкий кислород имеет слегка голубоватый цвет. В 100 г воды при н.у. растворяется 4,89 мл кислорода. Кислород хорошо растворяется в перфтордекалине $C_{10}F_{18}$. Это свойство послужило толчком к многократным попыткам создания искусственной крови на основе перфторуглеводородов.

Молекула озона имеет угловую форму с валентным углом 116,5°. Длины связей равны 128 пм, т. е. имеют промежуточное значение между двойной и одинарной связями между атомами кислорода. Строение молекулы озона передается тремя резонансными структурами:



Резонансные структуры



Резонансный гибрид

В резонансном гибриде связи между атомами кислорода полуторные. Молекула озона в отличие от молекулы кислорода слабополярна. Это обусловливает более высокие температуры плавления и кипения по сравнению с дикислородом: $t_{плавл}$ = −192,7 °C; $t_{кип}$ = −111,9 °C. Озон лучше растворяется в воде: при н.у. в 100 г воды растворяется 59,9 мл озона. В твердом состоянии озон представляет собой кристаллы темно-фиолетового цвета, в жидком состоянии имеет темно-синий цвет. Газообразный озон — газ светло-синего цвета, с запахом, напоминающим запах хлора.

При обычных условиях дикислород не обладает высокой химической активностью. При комнатной температуре в отсутствие катализаторов $O_2$ реагирует только с наиболее активными металлами (щелочными и щелочно-земельными), а также с белым фосфором. При повышенной температуре, а в некоторых случаях в присутствии катализаторов, кислород реагирует со многими простыми веществами, образуя оксиды. Кислород не реагирует непосредственно с галогенами, благородными газами и золотом. Оксиды хлора, брома, иода, ксенона и золота получаются косвенно. В настоящее время не известны соединения кислорода с гелием, неоном и аргоном.

Кислород реагирует с некоторыми сложными неорганическими веществами. В этой главе уже упоминались реакции кислорода с оксидом углерода(II) (см. разд. 12.3), аммиаком, оксидом азота(II), фосфином (см. разд. 12.4). Кислород окисляет практически все органические вещества. Многие реакции окисления с помощью кислорода протека-

ют с выделением большого количества теплоты и световой энергии. Такие процессы называются *горением*. Окисление в чистом кислороде происходит намного активнее, чем на воздухе. Горение простых и сложных веществ начинается после достижения температуры воспламенения, которая колеблется в широких пределах, после этого реакция протекает самопроизвольно с выделением теплоты.

В присутствии влаги кислород медленно окисляет многие вещества уже при комнатной температуре. К таким процессам медленного окисления относятся процессы гниения и разложения растительных и животных остатков, ржавление железа и др.

В медицине применяют кислород (40–60 % в смеси с воздухом) для устранения кислородной недостаточности, которая может быть вызвана заболеваниями органов дыхания, сердечной недостаточностью, отравлением угарным газом и другими причинами. Применяют также карбоген: смесь 95 % кислорода и 5 % углекислого газа. Последнее время стала достаточно популярной энтеральная оксигенотерапия: введение в желудок кислородсодержащей пены («кислородные коктейли»). Применение кислорода при повышенном давлении называется *гипербарической оксигенацией* и используется как в терапевтических целях, так и для проведения хирургических операций (в специальных барокамерах). В целях адаптации к различным повреждающим факторам применяется *нормобарическая гипоксия* — вдыхание газовых смесей с объемной долей кислорода меньше, чем в воздухе. Периодически искусственно создаваемая гипоксия повышает резистентность организма.

Озон является более сильным окислителем, чем кислород. Он реагирует с бóльшим, чем дикислород, числом веществ, окисляя их при более мягких условиях. Во многих случаях окисление озоном проходит до более высоких степеней окисления атомов-восстановителей. Например, озон в отличие от кислорода окисляет оксид азота(IV):

$$2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$$

Кислород окисляет сероводород до элементной серы или оксида серы(IV) в зависимости от условий, а озон — до серной кислоты:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S \text{ и } 2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2$$
$$3H_2S + 4O_3 \rightarrow 3H_2SO_4$$

Для обнаружения озона используется реакция:

$$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$

На воздухе с большой концентрацией озона влажная иодкрахмальная бумага (полоска бумаги, пропитанная раствором иодида калия и

крахмала) синеет. Дикислород тоже реагирует с иодидом калия, однако эта реакция протекает достаточно медленно; она ускоряется на свету, при подкислении или в присутствии катализатора:

$$4KI + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2I_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

Озон токсичен. Порог восприятия запаха озона колеблется в диапазоне от 0,0004 до 0,015 мг/м$^3$. При небольших концентрациях озона в воздухе возникает ощущение свежести. При концентрации озона в воздухе в интервале от 0,4 до 2,0 мг/м$^3$ уже в течение 1–2 ч появляются симптомы интоксикации: сухость во рту, рассеивание внимания, затем — астмоидные приступы. При концентрации озона около 10 мг/м$^3$ через несколько часов развивается отек легких. Озон обладает сильным бактерицидным действием, он используется для обеззараживания и дезодорации медицинских помещений (хирургических) и воды.

В лабораторных условиях озон получают из дикислорода по реакции:

$$3O_2 \leftrightarrows 2O_3$$

Этот процесс протекает в озонаторах, в которых используется переменный ток высокого напряжения. Озон можно также получить при ультрафиолетовом облучении кислорода при повышенной температуре и в присутствии катализатора, например $MnO_2$. Катализатором образования озона является смола хвойных деревьев. В хвойных лесах воздух ощущается особо свежим не только за счет небольшой концентрации естественно образующегося озона, но и вследствие окисления озоном различных летучих веществ, возникающих при гниении растительных и животных остатков. Озон образуется также в атмосфере при грозовых разрядах.

Проблема озона имеет планетарный характер. В атмосфере Земли содержится примерно $4 \cdot 10^9$ т озона. Стратосферный озон (10–50 км от поверхности Земли), поглощая ультрафиолетовую часть электромагнитного излучения Солнца, обеспечивает сохранение жизни на суше (вода также поглощает УФ-излучение). Озоновая оболочка имеет максимальную концентрацию озона на высоте 20–25 км; на полюсах она расположена к Земле ближе. Концентрация озона в озоновой оболочке меняется циклически (продолжительность цикла 11 лет), что предопределяется циклами солнечной активности. Средняя концентрация озона равна 1 мг/м$^3$.

Озон имеет максимум поглощения при 254 нм. Считается, что озоновая оболочка в первую очередь защищает молекулы ДНК, имеющей

максимум поглощения при 260 нм. В рамках этой гипотезы принимается, что жизнь на суше стала возможной только после формирования озоновой оболочки.

Образование озона происходит за счет фотохимического разложения части молекул кислорода под действием УФ-излучения с длинами волн менее 240 нм и последующего взаимодействия атомарного кислорода с молекулами кислорода:

$$O_2 \rightarrow 2O \quad \text{и} \quad O + O_2 \rightarrow O_3$$

Естественный распад озона происходит также в результате фотохимической реакции:

$$O_3 \rightarrow O_2 + O$$

При действии излучения с длиной волны меньше 310 нм кислород образуется в возбужденном (синглетном) состоянии.

В последнее время возникла серьезная экологическая проблема, связанная с разрушением озоновой оболочки. Впервые разрыв озоносферы («озоновая дыра») был зафиксирован в 1985 г. над Антарктидой. В том же году была принята Венская конвенция об охране озонового слоя, поскольку уменьшение концентрации озона объясняют почти достоверно антропогенным фактором. Полагают, что основную роль в разрушении озона играют вещества, практически не претерпевающие превращения в тропосфере. К ним относят *оксид азота*(I), выделение которого зависит от площади земель, находящихся в сельскохозяйственном обороте, особенно площади рисовых плантаций, и *фреоны* — фторхлоруглеводороды (чаще всего $CFCl_3$, $CF_2Cl_2$, $CHClF_2$). Фреоны раньше широко использовались в аэрозольных упаковках, но их применение в таком качестве сейчас резко ограничено; они используются в ряде технологических процессов, а также в холодильных установках.

Процессы, в которые вовлечены $N_2O$ и фреоны в стратосфере, сводятся схематически к следующим реакциям. При действии УФ-излучения с длиной волны меньше 230 нм из фторхлоруглеводородов образуются радикалы хлора $Cl\cdot$. В результате фотохимического распада озона в стратосфере всегда присутствуют радикалы $O\cdot$. Далее протекают радикальные процессы:

$$Cl\cdot + O_3 \rightarrow ClO\cdot + O_2; \quad ClO\cdot + O\cdot \rightarrow Cl\cdot + O_2;$$
$$N_2O + O\cdot \rightarrow 2NO; \quad NO + O_3 \rightarrow NO_2\cdot + O_2$$

Под действием антропогенных факторов озон образуется также в низких слоях атмосферы, в непосредственной близости от поверхности Земли. В этом случае озон образуется в результате вторичных процессов, обусловленных загрязнением атмосферы оксидами азота. В дневное время происходит фотохимическая реакция разложения оксида азота(IV), активируемая излучением с длиной света 430 нм:

$$NO_2 \rightarrow NO + O\cdot$$

Атомарный кислород при столкновении с молекулой кислорода образует озон:

$$O\cdot + O_2 \rightarrow O_3$$

Оксиды азота и озон формируют фотохимический смог, характерный для густонаселенных городов с большими потоками автотранспорта в жаркое время года (так называемый лос-анджелесский тип смога). Повышенная концентрация озона у поверхности Земли отрицательно влияет на здоровье людей, вызывая головную боль и раздражение слизистых оболочек вплоть до серьезных расстройств дыхания. Озон очень вреден и для растений. Он изменяет структуру мембран, повышая их проницаемость по отношению к воде и глюкозе. Концентрация озона в фотохимическом смоге подвержена суточному колебанию: ночью, в отсутствии фотохимического разложения $NO_2$, она минимальна, в середине дня — максимальна.

Таким образом, перед человечеством стоит задача сохранения озона в тропосфере и предотвращения его чрезмерного образования в нижних слоях атмосферы.

Следует иметь в виду, что озон в опасных концентрациях может накапливаться в помещениях, где работают некоторые медицинские аппараты (рентгеновские, кварцевые установки и т. д.), копировальная техника, проводится электросварка.

Кислород образует множество соединений, но свойства наиболее важных из них рассматривались и будут рассмотрены в разделах, посвященных химии элементов, образующих эти соединения. Здесь мы остановимся только на свойстве пероксида водорода.

В молекуле пероксида водорода связи O–H находятся в разных плоскостях, пересекающейся с межъядерной линией связи O–O почти перпендикулярно: для твердого состояния этот угол равен 90,2°, а для газообразного – 111,5° (рис.12.8). Углы между связями H–O–O находятся в пределах от 101,9° (твердое состояние) до 94,8° (газ). При переходе из твердого состояния в газообразное длина связи O–O увеличивается (с 145,8 до 147,5 пм), а длина связи O–H — уменьшается (с 98,8 до 95,0 пм).

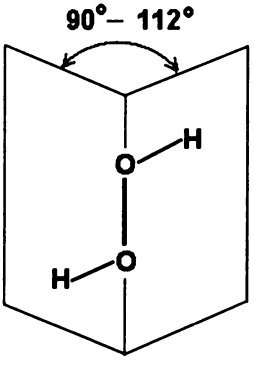



**Рис. 12.8.** Геометрия молекулы пероксида водорода

Пероксид водорода (перекись водорода) — вязкая бесцветная жидкость, в толстом слое имеющая бледно-синий цвет. Температура плавления равна –0,46 °C, температура кипе-

ния — 150 °С (с разложением). Плотность пероксида водорода равна 1,5 г/мл. Пероксид водорода смешивается с водой в любых соотношениях.

Пероксид водорода — вещество с двойственной окислительно-восстановительной функцией и обладающее свойствами слабой кислоты. В растворах щелочей пероксид водорода образует соли, которые называются *гидропероксидами*:

$$H_2O_2 + KOH \rightarrow KHO_2 + H_2O$$

В общем случае возможны следующие окислительно-восстановительные превращения с участием $H_2O_2$:

| Кислая среда | Щелочная среда |
|---|---|
| Пероксид водорода — окислитель | |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ | $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$ |
| Пероксид водорода — восстановитель | |
| $H_2O_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+ + O_2$ | $HO_2^- + OH^- - 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$ |

Приведем примеры окислительно-восстановительных реакций с участием пероксида водорода. Пероксид водорода — окислитель:
в кислой среде:

$$2K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + K_2SO_4 + 2H_2O$$

в щелочной среде:

$$2CrCl_3 + 3H_2O_2 + 10KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$$

в нейтральной среде:

$$PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

Последняя реакция используется при реставрации старых картин, почерневших вследствие взаимодействия соединений свинца, входящих в пигменты художественных красок, с сероводородом (PbS — черный, $PbSO_4$ — белый).

Пероксид водорода — восстановитель:
в кислой среде:

$$PbO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$$

в щелочной среде:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + 2KOH \rightarrow 2K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O + O_2\uparrow$$

в нейтральной среде:

$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2Ag + O_2\uparrow + H_2O$$

В кислой среде пероксиду водорода более свойственны окислительные свойства, а в щелочной — восстановительные.

Пероксид водорода — довольно неустойчивое вещество вследствие протекающего диспропорционирования:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$

В медицине растворы пероксида водорода используются как антисептическое средство: пергидроль (концентрированный раствор с массовой долей $H_2O_2$ от 27,5 до 31 %, содержащий стабилизаторы, например фосфат натрия) и разбавленный раствор ($\omega = 3$ %). Следует иметь в виду, что пергидроль вызывает ожоги при попадании на кожу. Растворы пероксида водорода с массовой долей более 65 % могут самопроизвольно взрываться, поэтому они не подлежат транспортировке. Разложение пероксида водорода значительно ускоряется на свету, при нагревании, при контакте со щелочами (например, образующимися при выщелачивании стеклянной посуды), в присутствии катализаторов (ионы большинства *d*-металлов, платина, серебро и др.).

Даже при правильном хранении концентрация пероксида водорода (в темноте, при пониженной температуре) постоянно снижается. Удобной для хранения формой является гидроперит — таблетки, содержащие соединение пероксида водорода с мочевиной $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$. Для приготовления раствора пероксида водорода таблетку гидроперита растворяют в воде.

Пероксид водорода используется как отбеливающее средство, а также для обеззараживания сточных вод.

Одним из экологически опасных соединений пероксидного типа является пероксиацетилнитрат (ПАН). При работе двигателей внутреннего сгорания в результате неполного сгорания топлива образуются небольшие количества альдегидов, которые реагируют с озоном и оксидом азота(IV). Процесс можно схематически представить так:

$$CH_3{-}CH{=}O + NO_2 + O_3 \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle O{-}O{-}NO_2}{\underset{|}{C}}{=}O + H_2O$$

Пероксиацетилнитрат

ПАН — очень токсичное вещество, один из компонентов фотохимического смога. Являясь сильным окислителем, он разрушает многие органические вещества. ПАН — сильный лакриматор.

## 12.5.2. Общая характеристика серы, селена и теллура

С увеличением порядкового номера неметаллические свойства ослабевают, а металлические нарастают. Это связано с увеличением радиуса атома (см. табл. 1.9). Сера является типичным неметаллом. Селен и теллур обладают свойствами, имеющими промежуточный характер между металлами и неметаллами. В отличие от серы, которая является диэлектриком, селен и теллур — полупроводники. Селен существует в виде, по крайней мере, восьми аллотропных модификаций, наиболее устойчивой является кристаллическая модификация (серый, или металлический, селен). Теллур существует только в одной кристаллической модификации, по внешнему виду напоминающей металл, но очень хрупкий. Последний элемент группы — полоний — металл, обладающий металлической проводимостью.

Наиболее важные параметры наиболее устойчивых модификаций простых веществ, образованных рассматриваемыми элементами, приведены в табл. 12.7.

**Таблица 12.7.** Физико-химические свойства простых веществ, образованных серой, селеном и теллуром

| Свойства | Сера | Селен | Теллур |
|---|---|---|---|
| Внешний вид | Желтое кристаллическое вещество | Серое кристаллическое вещество | Серебристо-белое кристаллическое вещество |
| Плотность, г/см$^3$ | 2,07 | 4,82 | 6,25 |
| Температура плавления, °С | 119 | 221 | 450 |
| Температура кипения, °С | 445 | 685 | 990 |

Как и кислород, сера, селен и теллур образуют соединения с водородом с общей формулой $H_2Э$. Сероводород, селеноводород и теллуроводород являются при нормальных условиях газами, водные растворы которых имеют кислую реакцию среды. В ряду $H_2S \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te$ закономерно увеличиваются температуры плавления и кипения, снижаются растворимость в воде и термическая устойчивость. Например, при 0 °С в 100 г воды растворяется 467 мл сероводорода и только 100 мл теллуроводорода. Сероводород начинает разлагаться при температуре около 400 °С, селеноводород — при 300 °С, а теллуроводород — уже при 20 °С.

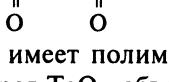
Радиус аниона $Э^{2-}$ увеличивается от серы к теллуру (см. табл. 1.9), из-за этого длина связи Н–Э увеличивается в ряду $H_2S$ (134 пм) → $H_2Se$ (146 пм) → $H_2Te$ (149 пм), что, в свою очередь, облегчает отщепление протона. Таким образом, селеноводород — более сильная кислота, чем сероводород, и по первой ступени превосходит по кислотным свойствам уксусную кислоту. Теллуроводород является более сильной кислотой, чем селеноводород. Теллуроводород сопоставим по силе с фосфорной кислотой (для обоих электролитов по первой ступени). Окислительные свойства простых веществ уменьшаются в ряду S → Se → Te, следовательно, восстановительная способность анионов увеличивается в последовательности $S^{2-}$ → $Se^{2-}$ → $Te^{2-}$. Селеноводород — более сильный восстановитель, чем сероводород. Это можно подтвердить следующей реакцией, медленно протекающей в водной среде:

$$H_2Se + S \rightarrow H_2S + Se$$

Теллуроводород обладает еще более сильными восстановительными свойствами.

Сера, селен и теллур горят на воздухе с образованием оксидов с общей формулой $ЭO_2$.

Несмотря на общность формулы, они имеют принципиально разное строение. Оксид серы(IV) состоит из молекул $SO_2$ (строение было рассмотрено в разделе 1.5, см. рис. 1.17). Оксид селена(IV) имеет полимерное строение, которое можно передать следующей формулой:



Оксид теллура(IV) также имеет полимерное строение, однако его структура состоит из тетраэдров $TeO_4$, объединенных через атомы кислорода.

Таким образом, от серы к теллуру четко просматривается тенденция увеличения координационного числа в оксидах $ЭO_2$: у серы — 2, у селена — 3, у теллура — 4 (существует модификация $TeO_2$, в которой координационное число теллура равно 6).

В ряду $SO_2$ → $SeO_2$ → $TeO_2$ увеличивается степень ионности связи Э–О, вследствие чего уменьшается летучесть оксидов. Оксид серы(IV) — газообразное при обычных условиях вещество ($t_{кип}$ = –10 °С), оксид селена(IV) — белое вещество, возгоняющееся при 315 °С (в парах желтого цвета), оксид теллура(IV) — белое вещество с температурой плавления 733 °С (жидкость желтого цвета) и температурой кипения 1257 °С.

Оксид серы(IV) растворяется в воде, образуя полигидрат $SO_2 \cdot nH_2O$, который часто называют *сернистой кислотой*, приписывая ей формулу $H_2SO_3$. Сернистая кислота — электролит средней силы по первой ступени и слабый по второй ступени. Оксиду серы(IV) соответствуют два ряда солей: сульфиты и гидросульфиты.

Оксид селена(IV) реагирует с водой, образуя селенистую кислоту. В отличие от полигидрата оксида серы(IV), существующего только в разбавленных водных растворах, селенистая кислота может быть выделена как индивидуальное соединение в кристаллическом виде. Селенистая кислота несколько слабее сернистой.

Оксид теллура(IV) практически не растворяется в воде, поэтому теллуристая кислота, которой приписывается формула $H_2TeO_3$, реально не существует. Оксид теллура(IV) растворяется в щелочах, при этом образуются теллуриты, например:

$$TeO_2 + 2KOH \rightarrow K_2TeO_3 + H_2O$$

При подкислении растворов теллуритов образуются, возможно, полигидраты переменного состава, которые быстро теряют воду, превращаясь в оксид теллура(IV). Определить точно силу теллуристой кислоты трудно. Полагают, что она сопоставима по силе с селенистой кислотой. Оксид теллура(IV) растворяется не только в щелочах, но и в кислотах, демонстрируя амфотерность.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что в ряду $SO_2 \rightarrow SeO_2 \rightarrow TeO_2$ кислотные свойства уменьшаются.

В оксидах $ЭO_2$ элементы VIA группы находятся в промежуточной степени окисления, поэтому должны проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. Для оксида серы(IV) характерно преобладание восстановительных свойств над окислительными, то же можно сказать и о сульфитах. Для восстановления серы из $SO_2$ требуются сильные восстановители, например сероводород, углерод, цинк:

$$SO_2 + C \rightarrow S + CO_2$$

(реакция протекает при повышенной температуре);

$$2SO_2 + Zn \rightarrow ZnS_2O_4$$

(дитионат цинка, соль не существующей в свободном виде дитионовой кислоты).

Сульфиты в водных растворах легко окисляются на воздухе:

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$$

В отличие от оксида серы(IV) аналогичные по форме оксиды селена и теллура обладают ярко выраженными свойствами окислителей. Они

легко восстанавливаются даже средними по силе восстановителями, например оксидом серы(IV) в водном растворе:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Se + 2H_2SO_4$$

В то же время селениты и теллуриты щелочных металлов устойчивы в водных растворах и окисляются кислородом воздуха только при достаточном нагревании: $Na_2SeO_3$ при 700 °С, а $Na_2TeO_3$ — при 450 °С.

Оксид серы(VI) является более прочным по отношению к $SO_2$: $\Delta H°_f(SO_2) = -297$ кДж/моль; $\Delta H°_f(SO_3) = -432$ кДж/моль. Оксид серы(VI) может быть получен прямым взаимодействием $SO_2$ с кислородом; реакция осуществима при 400–500 °С с заметной скоростью только в присутствии катализаторов. Эта реакция является промежуточной стадией промышленного процесса получения серной кислоты:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

Оксиды $TeO_2$ и $TeO_3$ близки по устойчивости: $\Delta H°_f(TeO_2) = -325$ кДж/моль; $\Delta H°_f(TeO_3) = -348$ кДж/моль, однако $SeO_3$ менее прочен относительно $SeO_2$: $\Delta H°_f(SeO_2) = -230$ кДж/моль; $\Delta H°_f(SeO_3) = -184$ кДж/моль. Оксид селена(VI) получить очень трудно, поскольку прямое окисление низшего оксида кислородом не осуществимо, а при дегидратации селеновой кислоты $H_2SeO_4$ в обычных условиях образуется смесь $SeO_2 + {}^1/_2O_2$. Оксид селена(VI) — очень сильный окислитель.

Оксид серы(VI) и оксид селена(VI) образуют одинаковые по форме кислоты: серную $H_2SO_4$ и селеновую $H_2SeO_4$. Обе кислоты жадно поглощают воду, обугливая органические вещества. Селеновая и серная кислоты сопоставимы по силе. Селеновая кислота является более сильным окислителем, чем серная кислота. Концентрированная серная кислота окисляет бромиды и иодиды, но не окисляет хлориды:

$$H_2SO_4 + 8HI \rightarrow 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$
$$H_2SO_4 + 2HBr \rightarrow 4Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$
$$H_2SO_4 + HCl \not\rightarrow$$

Селеновая кислота способна окислять хлорид-ионы (в концентрированной соляной кислоте):

$$H_2SeO_4 + 2HCl \leftrightarrows H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$$

Известно, что реакции концентрированной серной кислоты с восстановителями сопровождаются образованием продуктов восстановле-

ния серы, в то время как реакции разбавленной серной кислоты сопровождаются образованием водорода, например:

$$4Zn + 5H_2SO_4\ (конц) \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$
$$Zn + H_2SO_4\ (разб) \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

Селеновая кислота даже в умеренно разбавленных растворах образует не водород, а продукты восстановления селена, например:

$$4H_2SeO_4 + 3Zn \rightarrow 3ZnSeO_4 + Se + 4H_2O$$

Оксид теллура(VI) в воде практически не растворяется. Аморфная модификация очень медленно реагирует с горячей водой с образованием ортотеллуровой кислоты $H_6TeO_6$. Ортотеллуровую кислоту получают обычно окислением теллура или оксида теллура(IV), например:

$$5Te + 6HClO_3 + 12H_2O \rightarrow 5H_6TeO_6 + 3Cl_2$$

Теллуровая кислота — очень слабая кислота (слабее сероводородной по первой ступени и сернистой — по второй). Концентрация ионов $H_3O^+$, обусловливающих кислый вкус раствора, в растворе ортотеллуровой кислоты настолько мала, что кислый вкус не ощущается (ортотеллуровая кислота имеет сладковато-металлический вкус). Натрий и калий образуют с ортотеллуровой кислотой только кислые соли, например $Na_2H_4TeO_6$, $K_2H_4TeO_6 \cdot 2H_2O$. Некоторые металлы образуют средние ортотеллураты, например $Ag_6TeO_6$, $Hg_3TeO_6$.

В особых условиях можно получить так называемую аллотеллуровую кислоту, которой приписывают формулу $H_2TeO_4$, однако она является полимером:

$$nH_6TeO_6 \leftrightarrows (H_2TeO_4)_n + 2nH_2O$$

В аллотеллуровой кислоте, как и в ортотеллуровой, координационное число теллура равно 6. Это устойчивое координационное число теллура по кислороду.

Ортотеллуровая кислота — сильный окислитель (слабее чем $H_2SeO_4$, но сильнее, $H_2SO_4$), однако в силу ее недостаточной растворимости (при 30 °C $\omega_{max} \approx 33$ %) окислительные свойства выражены не так очевидно. Тем не менее ортотеллуровая кислота, как и селеновая, окисляет хлороводород до хлора и оксид серы(IV) до серной кислоты:

$$H_6TeO_6 + 3SO_2 \rightarrow Te + 3H_2SO_4$$

Сера, селен и теллур образуют достаточно большое число галогенидов.

## 12.5.3. Сера

Сера — распространенный элемент, ее кларк равен 0,03 %, что соответствует 14-й позиции среди всех элементов в земной коре. Сера образует сульфидные и сульфатные минералы. Наиболее распространенными в природе сульфидами являются пирит $FeS_2$ и халькопирит $CuFeS_2$; на их долю приходится ≈ 80 % всех сульфидов; достаточно широко встречаются также сульфиды свинца (галенит) и цинка (вюртцит). Все они чрезвычайно мало растворимы в воде. К сульфатным минералам относятся преимущественно также мало растворимые соли: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс), $CaSO_4$ (ангидрит), $BaSO_4$ (барит) и др. Растворимыми сульфатными минералами являются кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ и мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Сера встречается в природе и в самородном состоянии.

Сера образует аллотропные модификации: ромбическую (α-сера) и моноклинную (β-сера). Обе модификации имеют молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся циклические молекулы $S_8$; однако они различаются взаимным расположением молекул. До 95,5 °С устойчива ромбическая модификация, а выше этой температуры — моноклинная. Переход из одной модификации в другую происходит постепенно, поэтому можно, например, получить моноклинную серу при комнатной температуре, которая с течением времени превратится в ромбическую модификацию. Сера образует и другие аллотропные модификации. Их существование обусловлено большой гибкостью и разнообразием связей S–S. Так, длина связи в зависимости от кратности может принимать значения от 180 до 260 пм, валентный угол связи S–S–S находится в диапазоне от 90 до 180°, а угол между двумя плоскостями, в каждой из которых находятся связи –S–S–, — от 0 до 180°.

При плавлении серы образуется подвижная желтая жидкость, которая начинает темнеть при температуре свыше 160 °С. Потемнение сопровождается резким увеличением вязкости, примерно в 9000 раз (максимум при 187 °С). В температурном диапазоне 200–300 °С расплавленная сера похожа на черную смолу; она не выливается из опрокинутой пробирки. При температуре 400 °С вязкость уменьшается, и расплав вновь становится подвижным и остается таким до температуры кипения.

Такие интересные изменения расплава серы объясняют изменением состава молекул. При повышении температуры циклические молекулы $S_8$ разрываются и из них образуются цепи, содержащие несколь-

ко сотен тысяч атомов серы ($S_\infty$). В главе 21 будет показано, почему растворы полимеров имеют аномально высокую вязкость. При дальнейшем увеличении температуры доля циклических молекул постоянно уменьшается, однако при температуре выше 187 °С начинается процесс укорочения полимерных молекул $S_\infty$. Увеличение доли короткоцепочечных молекул серы приводит к уменьшению вязкости и подвижности расплава.

Сера является малореакционным веществом при обычной температуре, но достаточно активным при повышенных температурах, образуя бинарные соединения с большинством металлов и неметаллов. Сера не вступает непосредственно в реакции с азотом, иодом, благородными газами и некоторыми благородными металлами (золотом, платиной). С более электроотрицательными элементами сера реагирует как восстановитель, например:

$$S + 3F_2 \rightarrow SF_6$$

С менее электроотрицательными элементами сера, проявляя свойства окислителя, образует сульфиды, например:

$$Hg + S \rightarrow HgS$$

Сульфид ртути образуется при комнатной температуре, поэтому данную реакцию часто используют для обеззараживания ртути, разлившейся в небольшом количестве, например из разбитого медицинского термометра.

Сера окисляется кипящей концентрированной серной кислотой до оксида серы(IV), а кипящей концентрированной азотной кислотой — до серной кислоты:

$$S + 2H_2SO_4 \rightarrow 3SO_2\uparrow + 2H_2O_4$$
$$S + 6HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Сера может вступать в реакцию диспропорционирования, например при нагревании с водяным паром при 400 °С:

$$3S + 2H_2O \rightarrow 2H_2S + SO_2$$

Элементная сера используется для вулканизации каучука; за счет образования дисульфидных мостиков –S–S– образуется резина, а при большем количестве серы — эбонит.

В дерматологии используется элементная сера (сера осажденная) для лечения чесотки. Считают, что при взаимодействии серы с органическими веществами образуются сульфиды и политионовые кислоты,

которые и оказывают противомикробное и противопаразитарное действие.

Окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства сероводорода обсуждались в предшествующем разделе. Сероводород — газ с неприятным запахом гниющего белка (тухлых яиц). Температуры плавления и кипения равны соответственно –86 °С и 60 °С. Это бесцветный газ, умеренно растворяющийся в воде: при н.у. в 100 г воды растворяется 467 мл сероводорода.

Сероводород горит на воздухе с образованием оксида серы(IV):

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

При недостаточном поступлении кислорода в зону горения сероводород окисляется до элементной серы. Такой же процесс происходит при медленном окислении водного раствора сероводорода, особенно на свету:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$$

Сероводород содержится в месторождениях природного газа и нефти как сопутствующее вещество, в вулканических газах, водах многих минеральных источников, лечебных грязях. Места естественного выхода сероводорода на поверхность земли можно заметить по пожелтению почвы, обусловленному образованием серы в результате медленного окисления сероводорода.

Сероводород является очень ядовитым газом, сопоставимым по токсичности с циановодородом. Сероводород в первую очередь блокирует цитохромоксидазу — медьсодержащий фермент терминального участка дыхательной цепи.

В чистом виде сероводород вызывает смерть человека и большинства животных практически мгновенно. Острое отравление наступает при объемной доле сероводорода около 0,05 %. При таком содержании $H_2S$ в воздухе человек утрачивает обоняние и перестает ощущать запах сероводорода, несмотря на его отвратительный характер. Сероводород оказывает избирательное нейротоксическое действие. Легкие отравления сероводородом сопровождаются насморком, кашлем, резью в глазах. В более тяжелых случаях наблюдаются головная боль, тошнота, рвота и обморочное состояние. Симптомы отравления сероводородом могут возникнуть через несколько часов после вдыхания воздуха, содержащего этот газ. Сероводород — кумулятивный яд, поэтому серьезное отравление может возникнуть в результате кратковременных, но многократных экспозиций в течение непродолжительного периода времени. Смерть обычно наступает от токсического отека легких. В России предельно допустимая концентрация $H_2S$ в атмосферном воздухе принята равной 0,008 мг/м$^3$.

В очень небольших дозах сероводород оказывает целебное действие. Сероводородные ванны применяют для лечения ревматизма, артрита, подагры, кожных заболеваний. Концентрация кислорода в сероводородной ванне примерно в 65 раз меньше, чем в обычной воде при тех же условиях, что объясня-

ется расходованием кислорода на окисление сероводорода по уравнению приведенной выше реакции. Полагают, что гипоксическая среда стимулирует включение адаптивных систем, которые увеличивают скорость отдачи кислорода тканям в основном за счет изменения липидного состава мембран и увеличения скорости диффузии через них кислорода. Установлены и другие механизмы положительного эффекта сероводородных ванн при дистрофических процессах. Сероводородные ванны принимают как на бальнеологических курортах, имеющих естественные источники сероводородной воды (крупнейший в России — Мацеста), так и в лечебницах, в которых ее приготовляют из искусственных смесей, содержащих сульфиды натрия и калия.

С лечебными целями применяют также внутрь минеральную воду, содержащую сероводород (минимальная суммарная концентрация $H_2S+HS^-$ составляет 0,01 г/л, максимальная — 0,25 г/л).

Сероводород как двухосновная кислота образует кислые и средние соли. Кислые соли известны только для щелочных металлов, кислые соли магния и щелочноземельных металлов существуют лишь в водных растворах. Для остальных металлов известны только средние сульфиды. Сульфид алюминия полностью гидролизуется в присутствии следов воды. Большинство сульфидов нерастворимо в воде, а некоторые не растворяются и в кислотах, анионы которых не обладают окислительными свойствами. К примеру, сульфид железа(II) и сульфид цинка растворяются в соляной кислоте, а сульфиды свинца и меди — нет:

$$FeS + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S \text{ но } CuS + H^+ \not\rightarrow$$

Концентрированные растворы сульфидов щелочных металлов и сульфида аммония способны растворять элементную серу, при этом образуются соли сульфанов — водородных соединений серы с общей формулой $H_2S_n$. Эти соли содержат цепочки из двух, трех, четырех и т.д. атомов серы и называются *полисульфидами* (более правильное название — персульфиды). В общем виде уравнение реакции можно представить следующим образом:

$$Na_2S + (n - 1)S \rightarrow Na_2S_n,$$

где индекс $n$ достигает значения 9.

В отличие от средних сульфидов щелочных металлов, которые бесцветны, персульфиды имеют окраску, и она тем интенсивнее, чем больше значение $n$ (например $Na_2S_2$ — желтого цвета; $Na_2S_9$ — красного).

Полисульфиды кальция и бария используют для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве. Наиболее распространенный серосодержащий минерал — пирит $FeS_2$ — является также полисульфидом.

Одно из наиболее важных в медико-биологическом отношении кислородсодержащих соединений серы — оксид серы(IV), или сернистый газ. Это бесцветный газ с резким запахом, вызывающий приступы удушья; температуры плавления и кипения равны −75 °С и −10 °С соответственно. Оксид серы(IV) достаточно хорошо растворяется в воде: при н.у. в 100 г воды растворяется 79,8 л этого газа.

Строение молекулы $SO_2$ с позиции теории валентных связей рассмотрено в главе 1 (раздел 1.6.4, см. рис. 1.13). Оксид серы(IV) — реакционноспособное соединение, характеризующееся окислительно-восстановительной двойственностью с преобладанием восстановительных свойств. При растворении в воде образуется полигидрат оксида серы(IV) $SO_2 \cdot nH_2O$ переменного состава, называемый сернистой кислотой. Как двухосновная кислота, она образует два ряда солей: кислые и средние. Гидросульфиты известны только для щелочных металлов, например $NaHSO_3$, $KHSO_3$. Сульфиты и гидросульфиты щелочных металлов растворимы в воде; растворы сульфитов имеют щелочную реакцию среды, а гидросульфитов — слабокислую (объяснение этому дается в главе 14). Сульфиты остальных металлов или не растворимы в воде, или не получены. В растворе могут находиться катионы магния и щелочно-земельных металлов в присутствии гидросульфит-ионов, однако при попытке выделить их из раствора они разлагаются, поэтому относительно таких солей, как $Mg(HSO_3)_2$ и $Ca(HSO_3)_2$, считают, что они существуют только в водном растворе.

Сульфиты являются сильными восстановителями; они легко окисляются большинством окислителей: перманганат- и дихромат-ионами, галогенами, кислородом воздуха, солями серебра и т. д. Окислительные свойства для сульфитов нехарактерны, хотя они и могут вступать в реакции с очень сильными восстановителями, например соединениями олова(II):

$$2SO_3^{2-} + 6Sn^{2+} + 12H^+ + 30Cl^- \rightarrow SnS_2\downarrow + 5[SnCl_6]^{2-} + 6H_2O$$

При нагревании твердые сульфиты диспропорционируют по реакции:

$$4K_2SO_3 \rightarrow 3K_2SO_4 + K_2S$$

При кипячении растворов сульфитов с элементной серой образуются соли тиосерной кислоты, тиосульфаты:

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$$

Свойства тиосульфата натрия будут рассмотрены ниже.

Оксид серы(IV) оказывает токсичное действие на многие организмы. Его поступление в атмосферу обусловлено преимущественно антропогенным фактором, особенно в промышленно развитых странах: сжигание нефти и угля, переработка сульфидных руд, производство серной кислоты и другие химико-технологические процессы. Для получения из целлюлозы бумажной пульпы используют гидросульфит кальция $Ca(HSO_3)_2$, который также является источником загрязнения атмосферы оксидом серы(IV).

Природный оксид серы(IV) образуется в результате извержения вулканов, жизнедеятельности серобактерий, а также лесных пожаров. Реакция, протекающая между оксидом серы(IV) и сероводородом — газами, образующимися при вулканических процессах, снижает концентрацию токсичных выбросов:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$

Сухие $SO_2$ и $H_2S$ реагируют очень медленно, однако в присутствии следов влаги (катализатор) реакция протекает очень быстро.

Оксид серы(IV) является кислотным оксидом, активно реагирующим, особенно в присутствии воды с основаниями и солями слабых кислот, например карбонатами и силикатами. Кислотно-основные реакции лежат в основе естественно протекающего процесса нейтрализации оксида серы(IV), поддерживающего его концентрацию в атмосфере примерно постоянной. Считают, что среднее время жизни оксида серы(IV) в атмосфере равно 2 неделям. Локальное повышение концентрации сернистого газа обусловливает возникновение так называемого зимнего смога («лондонский тип»). При возрастании концентрации оксида серы(IV) в воздухе до 10—15 мг/м$^3$ у большинства людей возникает раздражение слизистой оболочки дыхательных путей и как следствие — кашель. В настоящее время установлено, что около 10 % людей имеют повышенную чувствительность к оксиду серы(IV); у них такая реакция возникает при значительно меньших концентрациях этого вещества. Сокращение выбросов сернистого газа в атмосферу, в первую очередь за счет разработки технологий максимально возможной его утилизации, – большая проблема современной экологии, решение которой важно практически для всех развитых стран.

Оксид серы(IV) обладает отбеливающим действием и используется для обесцвечивания текстильных изделий (в настоящее время ограниченно, так как имеются более эффективные средства) и сахарных сиропов при получении сахара-рафинада. Дезинфицирующее действие оксида серы(IV) известно с давних времен, правда, первоначально считали, что окуривание горящей серой предохраняет не от бактерий и плесневых грибов, а от нечистой силы. В пищевой промышленности оксид серы(IV) и соли сернистой кислоты, в частности сульфит натрия $Na_2SO_3$ и гидросульфит натрия $NaHSO_3$, применяются как консерванты при изготовлении алкогольных и безалкогольных напитков,

копченостей, для сохранения разрезанных овощей и т. д. Продукты, стабилизированные оксидом серы(IV) или сульфитами, имеют пониженное содержание витамина $B_1$, так как сульфиты разрушают тиамин.

В атмосфере оксид серы(IV) окисляется под действием озона в оксид серы(VI):

$$SO_2 + O_3 \rightarrow SO_3 + O_2$$

Оксид серы(VI) в присутствии воды сразу образует серную кислоту:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Как было показано в предыдущем разделе, в результате фотохимического разложения озона может образоваться возбужденный кислород. В реакции с водой он образует чрезвычайно реакционноспособные радикалы HO, которые, в свою очередь, быстро окисляют оксид серы(IV):

$$O(\text{синглетный}) + H_2O \rightarrow 2HO$$
$$SO_2 + 2HO\cdot \rightarrow H_2SO_4$$

Еще один путь образования серной кислоты в атмосфере — окисление оксида серы(IV) пероксидом водорода, образующимся в результате рекомбинации гидроксид-радикалов:

$$2HO\cdot \rightarrow H_2O_2$$
$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

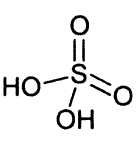
В результате описанных процессов возникает аэрозоль серной кислоты, оказывающая токсичное действие, как любая сильная кислота, на растения и животные, разрушающая строительные конструкции из металла и бетона, архитектурные памятники и скульптуры. Серная кислота наряду с азотной кислотой является компонентом кислотных дождей. Считают, что в период, предшествующий активному вмешательству человека в глобальные циклы элементов, pH дождевой воды находился в диапазоне 6,0–7,6. В настоящее время в странах Европы и Северной Америки pH дождевой воды редко имеет значения выше 5, снижаясь при особенно неблагоприятно складывающихся ситуациях до 2.

В степени окисления +6 сера образует оксид $SO_3$, серную кислоту $H_2SO_4$, ее соли — сульфаты (щелочные металлы и аммиак образуют также гидросульфаты) и эфиры. Оксид серы(VI) — белое вещество с температурой плавления +16,8 °C и температурой кипения +44,7 °C. Оксид серы(VI) разлагается в температурном интервале от 400 C до 700 °C:

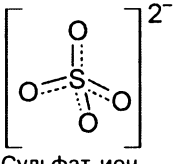
$$2SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2$$

Серная кислота — бесцветная, тяжелая ($\rho$ = 1,86 г/мл), сиропообразная жидкость, имеющая температуру плавления +10,4 °С. Кипит при температуре около 300 °С с разложением. Смешивается с водой в соотношениях. Серная кислота — одно из ключевых веществ химического синтеза; она производится в очень больших количествах.

Серная кислота в концентрированном растворе является более сильным окислителем, чем в разбавленном. Это объясняется строением молекулы серной кислоты и сульфат-иона:



Серная кислота



Сульфат-ион

Молекула серной кислоты представляет собой искаженный тетраэдр: длина одинарной связи S–O равна 154 пм, а двойной S=O — 143 пм; валентный угол между двойными связями равен 119°, а между одинарными – 104°. В сульфат-ионе за счет делокализации $\pi$-связей все четыре связи между атомами серы и кислорода становятся одинаковыми, промежуточными по длине между одинарными и двойными (149 пм), а угол между ними равен тетраэдрическому (109,5°). Таким образом, сульфат-ион имеет геометрию правильного тетраэдра.

Известно, что структуры в форме правильного тетраэдра имеют повышенную инертность. В концентрированном растворе серная кислота существует преимущественно в неионизированной, молекулярной форме, что обусловливает окислительные свойства серы(VI). В разбавленном растворе и в растворах солей серной кислоты существует преимущественно ионизированная, инертная форма — сульфат-ион, поэтому в разбавленных растворах серной кислоты окислителем является только $H^+$, а средние соли серной кислоты в растворах и вовсе не обладают окислительными свойствами (если только не обладает окислительными свойствами катион).

Окислительные свойства сульфатов могут проявляться только в расплавах, например при температуре около 1000 °С протекает реакция:

$$Na_2SO_4 + 4C(\text{избыток}) \rightarrow Na_2S + 4CO$$

Соли серной кислоты находят самое разнообразное применение, которое большей частью обусловлено свойствами катиона и относительной инертностью сульфат-ионов. Некоторые сульфаты переходных металлов называются *купоросами* ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — железный купорос), додекагидраты двойных сульфатов однозарядного ($K^+$, $Na^+$, $NH_4^+$) и трехзарядного ($Al^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Fe^{3+}$) катионов называются квасцами, например $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — *алюмокалиевые квасцы*.

Сульфаты щелочных металлов — термически устойчивы и кипят без разложения. Сульфаты остальных металлов разлагаются при нагревании, если разложение проходит при сравнительно низкой температуре, образуются оксид металла и оксид серы(VI), например сульфат железа(III) начинает разлагаться при 500 °C:

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$$

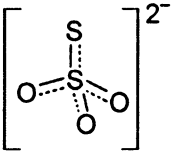
Разложение, начинающееся при более высокой температуре, сопровождается образованием оксида металла, оксида серы(IV) и кислорода, например сульфат алюминия начинает разлагаться при 800 °C:

$$2Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$$

Сульфаты плохо всасываются в кишечнике и поэтому способны удерживать воду.

Сульфат натрия применяют как солевое слабительное. Сульфат натрия и сульфат калия входят в состав карловарской соли, которую применяют как слабительное и желчегонное средство.

Как уже отмечалось, из сульфат-иона можно получить тиосульфат-ион. Тиосульфат-ион имеет форму искаженного тетраэдра, которую можно вывести из правильного тетраэдра сульфат-иона путем замены одного атома кислорода на атом серы:




Тиосульфат-ион

В медицине применяется тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$. Один из атомов серы в тиосульфат-ионе имеет степень окисления, равную –2, другой +6. В связи с этим формулу тиосульфата натрия иногда представляют так: $Na_2SO_3S$. Тиосульфат (гипосульфит) обладает двойствен-

ной окислительно-восстановительной функцией. Как восстановитель тиосульфат натрия реагирует с галогенами:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 8HCl + 2NaHSO_4$$

С другой стороны, тиосульфат-ион может окислять цианиды:

$$CN^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow NCS^- + SO_3^{2-}$$

Образующийся в этой реакции тиоцианат значительно менее ядовит, чем цианид.

Для тиосульфата натрия характерны также реакции осаждения. При взаимодействии с солями свинца происходит образование нерастворимого сульфида свинца:

$$S_2O_3^{2-} + Pb^{2+} + H_2O \rightarrow PbS + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Степени окисления атомов в ходе этой реакции не меняются, они только как бы «расходятся» из одного иона.

Тиосульфат-ионы образуют в качестве лигандов достаточно прочные комплексы со многими катионами: серебра(I), кадмия, меди(I), ртути(II), свинца(II). Самый прочный из них — тетратиосульфатогидраргират(II) $[Hg(S_2O_3)_4]^{6-}$.

Совокупность перечисленных свойств объясняет, почему тиосульфат натрия применяется в медицине как один из универсальных антидотов.

При подкислении водных растворов тиосульфатов образуются сера и оксид серы(IV):

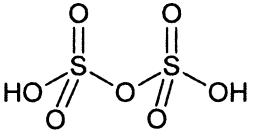
$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$$

В этом случае в отличие от предыдущих степень окисления меняют оба атома серы. Эта реакция лежит в основе метода лечения чесотки по Демьяновичу. Сначала в кожу втирают раствор тиосульфата натрия, а затем — хлороводородной кислоты. Продукты реакции ($SO_2$ и S) оказывают противопаразитарное действие.

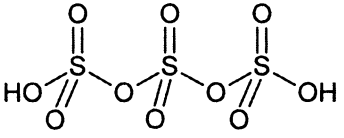
Способность серы и кислорода образовывать гомоядерные связи Э—Э обусловливает существование достаточно большого числа кислородсодержащих кислот серы, причем некоторые из них могут существовать в индивидуальном виде, а другие — только в виде солей.

Существуют семейства полисерных кислот с общей формулой $H_2SO_4 \cdot nSO_3$; политионовых кислот $H_2S_xO_6$, содержащих персульфидные мостики; пероксокислот, содержащих пероксидные мостики:

Полисерные кислоты

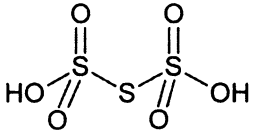


Дисерная кислота

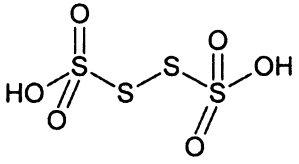


Трисерная кислота

Политионовые кислоты

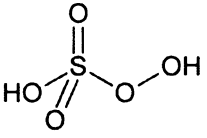


Трисульфоновая кислота

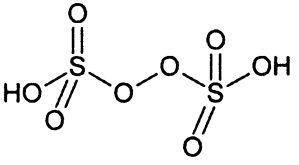


Тетратионовая кислота

Пероксокислоты



Пероксомоносерная кислота



Пероксодисерная кислота

Сера обязательно входит в состав всех белков, поскольку две протеиногенные аминокислоты содержат атомы серы: метионин и цистеин.

Атомы серы содержат некоторые коферменты. Например, якорной группой ацилкофермента А является концевая группа –SH. Производные ацилкофермента А — тиоэфиры. Ацилкофермент А, как уже упоминалось, ускоряет реакции β-конденсации и β-расщепления связей С–С. Атом серы входит в состав биотина, ускоряющего реакции карбоксилирования. Сера входит в состав и тиаминдифосфата, без которого не могут протекать реакции α-расщепления связей С–С. Донором метильных групп в некоторых биохимических реакциях является S-аденозилметионин.

Гетерополисахариды соединительной ткани хондроитинсульфаты (содержатся в коже, костной ткани, хрящах, тканях артерий, трахеи), кератансульфаты (находятся в роговице), гепарансульфаты (компоненты базальных мембран) — сложные эфиры серной кислоты и углеводов.

В обезвреживании собственных метаболитов, например билирубина, простагландинов, продуктов пероксидного окисления мембран и др., а также ксенобиотиков принимает участие глутатион — трипептид, содержащий остаток цистеина, причем именно группа HS– является принципиальной в реакциях детоксикации. Обезвреживание некоторых метаболитов и ксенобиотиков про-

исходит за счет образования эфиров серной кислоты (источником сульфатных групп является ФАФС — 3′-фосфоаденозин-5′-фосфосульфат). В виде эфира серной кислоты выводится из организма, например, фенол: $C_6H_5–O–SO_3H$.

Как и для многих других элементов, входящих в состав биомассы и находящихся в литосфере в значительных количествах, для серы существует глобальный цикл. Он включает в себя как окисление неорганических соединений серы ($H_2S \rightarrow S \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_4^{2-}$), так и восстановление (обратная последовательность: $SO_4^{2-} \rightarrow SO_2 \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S \rightarrow H_2S$).

Сульфатредуцирующие бактерии восстанавливают в анаэробных условиях сульфат-ионы за счет органических веществ животного и растительного происхождения до сероводорода (*Desulfovibrio*, *Desulfosarcina* и др.), сульфит-ион или оксид серы(IV), а также тиосульфат-ион до элементной серы (термофильные бактерии *Clostridium thermosulfurogenes*), элементную серу до сероводорода (термоацидофильные *Thermoproteus tenax*, развивающиеся в сильнокислой среде при температуре около 100 °С).

В окружающую среду ежегодно поступает до 90 млн тонн серы в виде сероводорода биогенного происхождения. Большая часть сероводорода окисляется кислородом воздуха, часть сероводорода образует нерастворимый сульфид железа(II) — так называемый черный ил. Он образуется на дне водоемов и на морских отмелях. Образование сульфида железа приводит к гибели животных, в первую очередь рыб, и отравлению почвы.

Окисление сероводорода и серы — экзергонический процесс, который может использоваться некоторыми микроорганизмами в качестве источника энергии. В них протекают сложные процессы между сероводородом, углекислым газом и кислородом, в результате чего синтезируются углеводы и выделяется сера. Окисляют серосодержащие вещества разные группы микроорганизмов, к которым относятся фотосинтезирующие и хемоавтотрофные микроорганизмы. Среди них имеются также термофильные микроорганизмы, которые способны существовать в вулканических трещинах.

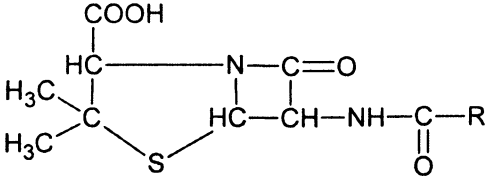
Благодаря деятельности серобактерий возникла уникальная экосистема Черного моря. Со дна Черного моря постоянно выделяется сероводород. Серобактерии, обитающие на глубинах примерно 180 м, получают окислитель ($O_2$) из верхних слоев морской воды и восстановитель ($H_2S$) — из нижних, поэтому на сравнительно небольших глубинах вода Черного моря не содержит сероводород и является средой обитания многих организмов, в том числе ценных промысловых рыб, в то время как на глубинах свыше 200 м жизнь практически отсутствует.

В целом глобальный цикл серы подвержен в значительной степени деформации под действием антропогенных факторов. Преобладание сульфидных руд над сульфатными подтверждает бульшую устойчивость соединений серы (–2) по сравнению с ее окисленными формами. Современная цивилизация, производя значительные количества серной кислоты и ее производных, увеличивает в биосфере долю окисленных форм серы по сравнению с восстановленными. Кроме того, антропогенный выброс сернистого газа, в первую оче-

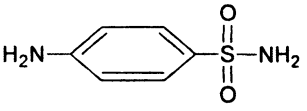
редь при выработке электроэнергии на ТЭЦ и в металлургии, в несколько раз превышает его природный выброс.

В состав многих современных моющих средств входят серосодержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ), преимущественно натриевые соли алкиларилсульфонатов с общей формулой $RC_6H_4SO_3Na$, например $C_{12}H_{25}SO_3Na$ (сульфонол) и алкилсульфатов с общей формулой $ROSO_3Na$, например $C_{11}H_{23}OSO_3Na$ (физикохимия ПАВ рассматривается в главе 19). Синтетические ПАВ медленно подвергаются биодеградации, и их накопление в значительных количествах в окружающей среде является серьезной экологической проблемой.

Многие лекарственные вещества содержат в своем составе серу. Только тот факт, что два серосодержащих вещества — пенициллин и стрептоцид — обеспечили в свое время колоссальный прорыв в фармакотерапии, говорит о важности серосодержащих лекарств.



Пенициллин



Сульфаниламид (стрептоцид)

Для обнаружения серосодержащих анионов применяют реакции, сопровождающиеся образованием осадка, газа или изменением цвета растворов окислителей (табл. 12.7).

**Таблица 12.7.** Основные аналитические реакции, применяющиеся для обнаружения серосодержщих анионов

| Анионы | Реактивы (водные растворы) | | |
|---|---|---|---|
| | HCl | $BaCl_2$ | $KMnO_4(H^+)$ |
| Сульфид | Выделяется газ, обесцвечивающий $KMnO_4$ и не вызывающий помутнение раствора $Ca(OH)_2$ | Осадок не образуется | Обесцвечивает |
| Сульфит | Выделяется газ, обесцвечивающий $KMnO_4$ и вызывающий помутнение раствора $Ca(OH)_2$ | Образуется белый осадок, растворяющийся в HCl | Обесцвечивает |
| Сульфат | Нет изменений | Образуется белый осадок, не растворяющийся в HCl | Не обесцвечивает |

*Окончание табл. 12.7*

| Анионы | Реактивы (водные растворы) | | |
|---|---|---|---|
| | HCl | $BaCl_2$ | $KMnO_4(H^+)$ |
| Тиосульфат | Образуется желтоватый осадок и выделяется газ, обесцвечивающий $KMnO_4$ и вызывающий помутнение раствора $Ca(OH)_2$ | Образуется белый осадок, частично растворяющийся в HCl (с выделением серы) | Обесцвечивает |

Для обнаружения сульфид-иона используют также реакцию с тригидроксоплюмбат-ионом. В щелочной среде ион $Pb^{2+}$ образует комплексное соединение, существование которого обусловлено амфотерным характером оксида свинца(II):

$$Pb^{2+} + 3OH^- \rightarrow [Pb(OH)_3]^-$$

При добавлении раствора, содержащего ион $S^{2-}$, к раствору, содержащему тригидроксоплюмбат-ион, образуется черный осадок сульфида свинца:

$$[Pb(OH)_3]^- + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow + 3OH^-$$

Никакой другой анион, кроме сульфид-иона, не дает этой реакции.

Для обнаружения сульфит-иона часто применяют реакцию с нитратом серебра. Реакция сопровождается образованием белого осадка. Этот осадок проверяют на растворимость в избытке реактива (должен раствориться за счет комплексообразования) и на термическую стабильность (при кипячении осадок чернеет). Реакции сводятся к следующему:

$$2Ag^+ + SO_3^{2-} \rightarrow Ag_2SO_3\downarrow$$

$$Ag_2SO_3 + 3SO_3^{2-} \rightarrow 2[Ag(SO_3)_2]^{3-}$$

$$Ag_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2Ag\downarrow + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Реакцию с нитратом серебра применяют также для обнаружения тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$. Сначала образуется белый осадок тиосульфата серебра, однако из-за его светочувствительности практически сразу же начинается образование сульфида серебра. Визуально это фиксируется как постепенное изменение цвета: осадок желтеет, буреет и, наконец, чернеет:

$$2Ag^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag_2S_2O_3\downarrow$$

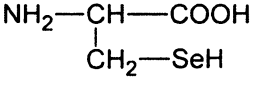
$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

## 12.5.4. Селен

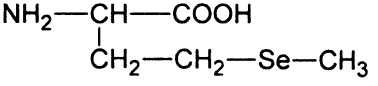
Необходимость селена для жизни была впервые установлена в 1957 г. В настоящее время доказана эссенциальность селена для многих микроорганизмов, а также для всех млекопитающих, включая человека. Селен — мало распространенный элемент с кларком $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ % (41-я позиция).

Селен и его соединения находят ограниченное применение. Селен используется для создания светочувствительных слоев в ксерографической технике, а его соединения — как полупроводниковые материалы, особенно в высокотемпературной электронике.

В состав некоторых белков, называемых селенопротеинами, входят остатки аминокислот селеноцистеина и селенометионина, селенсодержащих аналогов цистеина и метионина:



Селеноцистеин



Селенометионин

В настоящее время известно свыше трех десятков селенопротеинов. По современным оценкам, в организме человека функционируют около 15 таких белков, однако строение и функции некоторых из них еще недостаточно изучены. Весьма вероятно, что в скором будущем данные, касающиеся селенопротеинов будут уточнены.

Большая часть селенопротеинов организма человека является ферментами, содержащими остаток селеноцистеина и выполняющими антиоксидантную функцию. Механизм действия глутатионпероксидазы, существующей в организме человека по крайней мере в пяти разных формах, будет рассмотрен в главе 17 (раздел 17.7). Снижение активности этого фермента, которое может быть вызвано недостатком селена, особенно губительно для кардиомиоцитов, поэтому при недостатке селена значительно возрастает риск сердечно-сосудистых заболеваний. Болезнь Кешана – эндемическая миокардиопатия – вызвана недостатком селена (впервые была описана в 1935 г.). В наиболее явной форме она проявляется в некоторых районах Китая с крайне низким содержанием селена в почве и как следствие – в воде и продуктах питания. Симптомы заболевания устраняются при применении селенита натрия.

Селенсодержащий фермент иодотрониндеиодиназа удаляет один атом иода из гормона щитовидной железы тироксина ($T_4$), при этом образуется трииодтронин ($T_3$), более активная форма гормона (формулы приведены в разделе 12.6.6). При снижении содержания селена снижается концентрация трииодтронина. Полагают, что одновременный дефицит селена и иода является причиной одной из форм кретинизма.

Недостаток селена влияет на репродуктивную форму. Установлено, что в середине хвоста сперматозоида находится особый селенопротеин. При недостатке селена хвосты сперматозоидов отрываются от головки, в результате чего сперматозоиды теряют подвижность.

Мало изученными остаются селенопротеин P и селенопротеин W. Полагают, что селенопротеин P является транспортной формой селена в организме, а селенопротеин W необходим для мышечного сокращения.

В организме животных селен подвергается метилированию и выводится из организма преимущественно в виде диметилселенида $(CH_3)_2Se$ (через воздух) или солей триметилселенония $(CH_3)_3Se^+$ (с мочой).

В последние десятилетия проводятся интенсивные исследования соединений селена как антиканцерогенного фактора.

Важность селена для живой природы подтверждается тем, что селеносодержащие ферменты, выполняющие разнообразные функции, найдены во многих бактериях. Наиболее важными являются формиатдегидрогеназа, восстанавливающая муравьиную кислоту (содержит также железо и молибден), глицинредуктаза (также может содержать молибден), ускоряющая восстановление глицина, и ксантиноксидаза. Кроме того, в некоторых анаэробных бактериях найдены селенсодержащие нуклеиновые основания в тРНК (селеноуридин).

В организмах некоторых млекопитающих найдены селенсодержащие аналоги цитохрома c, ферредоксина и некоторых других соединений.

В больших дозах соединения селена токсичны, и в селеноизбыточных биогеохимических провинциях возникают селеновые токсикозы, первоначально проявляющиеся выпадением волос, дерматитами, затем появляются артриты, анемия и нервные расстройства. К очень токсичным веществам относятся селеноводород (более токсичен, чем сероводород) и оксид селена(IV).

Сульфид селена(IV) $SeS_2$ используется как противогрибковое и противосеборейное средство.

## 12.5.5. Теллур

Теллур — примесный элемент, вопрос о его эссенциальности для каких бы то ни было форм жизни в настоящее время не поднимается. Теллур — очень редкий элемент (кларк $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ %, соответствует 72-й позиции), рассеянный, своих минералов практически не образует. Соединения теллура находят ограниченное применение в народном хозяйстве. Теллур используется как добавка к некоторым сплавам, в том числе к литейному чугуну. Соединения теллура используются как красители для стекла и керамики, в полупроводниковой технике, в органическом синтезе. Многие соединения теллура токсичны, особенно теллуроводород $H_2Te$, токсичность которого выше, чем селеноводорода. Соединения теллура оказывают нейротоксическое и нейропатическое действие. Считают, что соединения теллура блокируют синтез холестерина (на генетическом уровне), что приводит к разрушению миелиновой оболочки отростков нервных клеток.

В медицине как рентгеноконтрастное средство используется теллурит натрия.

# 12.6. Элементы VIIA группы

## 12.6.1. Общая характеристика элементов VIIA группы

Элементы VIIA группы называются *галогенами*; к ним относятся фтор, хлор, бром, иод и астат. Электронная конфигурация их валентного уровня в основном состоянии имеет формулу $ns^2np^5$. Для завершения валентного уровня им не хватает одного электрона, поэтому для всех галогенов характерна степень окисления −1. *Фтор* – наиболее электроотрицательный элемент и в соединениях существует исключительно в степени окисления −1. Остальные галогены в соединениях с более электроотрицательными элементами имеют и положительные степени окисления. Например, хлору приписывают положительные степени окисления в соединениях с фтором, кислородом и азотом.

*Фтор и хлор* — очень распространенные элементы: их кларки равны: 0,028 % (фтор, 15-я позиция) и 0,026 % (хлор, 16-я позиция). В соответствии с общей закономерностью более тяжелые элементы — *бром и иод* — менее распространены, их кларки равны $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ % (бром, 57-я позиция) и $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ % (иод, 65-я позиция).

*Астат* — искусственно полученный элемент, не имеющий стабильных изотопов. Его содержание в земной коре чрезвычайно мало: по оценкам оно составляет около 70 мг в слое земной коры толщиной 1,6 км. Максимальная масса астата, которая была доступна для химических исследований, равнялась $2 \cdot 10^{-9}$ г, поэтому астат является относительно мало изученным элементом. По причине малой распространенности астат не имеет применения. В дальнейшем мы будем рассматривать только фтор, хлор, бром и иод.

Галогены образуют двухатомные молекулы: $F_2$, $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$. Длина связи между атомами в молекулах галогенов закономерно увеличивается от фтора к иоду: $l$(F–F) = 142 пм; $l$(Cl–Cl) = 200 пм; $l$(Br–Br) = = 229 пм; $l$(I–I) = 267 пм. Наиболее прочную молекулу имеет хлор: для разрыва связи Cl–Cl необходимо затратить 243 кДж/моль (для $F_2$ — 159 кДж/моль; для $Br_2$ — 199 кДж/моль; для $I_2$ — 151 кДж/моль). Наиболее важные физические свойства галогенов приведены в табл. 12.9.

Галогены хорошо растворяются в неполярных растворителях (четыреххлористый углерод, бензол). Для иода характерна возгонка.

**Таблица 12.9.** Физические свойства простых веществ, образованных элементами VIIA группы

| Свойства | Фтор | Хлор | Бром | Иод |
|---|---|---|---|---|
| Внешний вид при обычных условиях | Светло-желтый газ с сильным запахом | Желто-зеленый газ с резким удушающим запахом | Темно-красная летучая тяжелая жидкость | Фиолетово-черные кристаллы с металлическим блеском |
| Растворимость в 100 г воды при н.у. | Реагирует | 461 мл | 4,22 г | 16 мг |
| Температура плавления, °C | −220 | −101 | −7 | +113,5 |
| Температура кипения, °C | −183 | −34 | +59 | +184 |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,52 (для жидкости) | 2,03 (для жидкости) | 3,12 (для жидкости) | 4,93 |

## 12.6.2. Химические свойства галогенов

Галогены в свободном виде — очень активные вещества, поэтому в природе существуют только в виде соединений. В большинстве этих соединений степень окисления галогенов равна −1.

Окислительная способность галогенов убывает от фтора к иоду. Более активный галоген вытесняет менее активный из галогеноводорода или его соли, например:

$$2HBr + Cl_2 \rightarrow 2HCl + Br_2$$
$$2KI + Br_2 \rightarrow 2KBr + I_2$$

Фтор вступает в реакцию практически со всеми простыми веществами (за исключением легких благородных газов), причем во многих случаях не требуется создания особых условий, а в некоторых случаях реакция протекает с взрывом. В реакциях с металлами, включая золото и платину, образуются фториды, причем металлы часто окисляются до степеней окисления, не достижимых в реакциях с другими галогенами, например:

$$Ag + F_2 \rightarrow AgF_2 \text{ (степень окисления серебра +2)}$$
$$2Co + 3F_2 \rightarrow 2CoF_3 \text{ (степень окисления кобальта +3)}$$

При обычных условиях на поверхности никеля в присутствии фтора образуется тонкая и очень прочная пленка фторида никеля, защищающая его от дальнейшего окисления. На этом свойстве никеля основано хранение и транспорт фтора.

Остальные галогены также окисляют большинство простых веществ, однако по мере увеличения порядкового номера активность заметно уменьшается, что проявляется следующим образом.

Во-первых, уменьшается число веществ, с которым реагирует данный галоген. Например, хлор, бром и иод не реагируют с кислородом; бром и иод не окисляют платину; иод не окисляет серу.

Во-вторых, часто возникает необходимость в создании особых условий. Например, хлор реагирует с большинством металлов только во влажном состоянии, что позволяет его транспортировать в стальных баллонах и цистернах. Если реакция фтора с водородом даже при отрицательных температурах сопровождается взрывом, то бром с водородом реагируют только при повышенной температуре.

В-третьих, окисление веществ менее активными галогенами часто происходит до более низких степеней окисления. Сравните:

$$2Au + 3Br_2 \rightarrow 2AuBr_3 \text{ и } 2Au + I_2 \rightarrow 2AuI$$
$$2Fe + 3Br_2 \rightarrow 2FeBr_3 \text{ и } Fe + I_2 \rightarrow FeI_2$$
$$Cu + Br_2 \rightarrow CuBr_2 \text{ и } 2Cu + I_2 \rightarrow 2CuI$$

Галогены реагируют также со сложными веществами, окисляя атомы элементов в промежуточных степенях окисления, например:

$$PBr_3 + Br_2 \rightarrow PBr_5$$
$$6FeO + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 + 2Fe_2O_3$$

Фтор активно реагирует с водой, окисляя ее:

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$$

В ходе этой реакции кислород выделяется в атомарном виде, поэтому реально в реакционной смеси образуются также вещества, которые образуются при взаимодействии атомарного кислорода с исходными веществами и продуктами реакции, а именно: $H_2O_2$, $O_3$, $OF_2$, $O_2F_2$ и др.

Хлор в холодной воде диспропорционирует по реакции:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HClO + HCl$$

Константа равновесия этого процесса оценивается величиной $4 \cdot 10^{-4}$. Это означает, что указанный процесс является обратимым, а в стандартном состоянии равновесие сильно смещено влево. Аналогичные константы, рассчитанные для процесса диспропорционирования брома и иода, имеют существенно более низкие значения: $7 \cdot 10^{-9}$ и $3 \cdot 10^{-16}$ соответственно. Следовательно, при растворении брома и иода в воде концентрация продуктов диспропорционирования будет настолько мала, что ею можно пренебречь.

Один из продуктов диспропорционирования хлора — хлорноватистая кислота — неустойчивое соединение, разлагающееся на свету или при незначительном нагревании. Параллельно может протекать несколько процессов, основным, по всей видимости, является следующий:

$$2HClO \rightarrow 2HCl + O_2\uparrow$$

За счет постоянного удаления газообразного вещества (кислорода) из равновесной смеси равновесие диспропорционирования хлора смещается в правую сторону и по истечении некоторого времени раствор хлора превращается в раствор хлороводорода в соответствии с суммарным уравнением

$$2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 4HCl + O_2\uparrow$$

Хлорноватистая кислота, существующая только в водном растворе с массовой долей не более 20 %, является сильным окислителем; при ее разложении образуется атомарный кислород, также, как известно, являющийся сильным окислителем, поэтому водный раствор хлора обладает сильным бактерицидным и отбеливающим действием. Хлор используется для обеззараживания воды на станциях водоподготовки.

Диспропорционирование галогенов протекает практически необратимо в растворах щелочей, так как при этом связываются протоны. Так, при пропускании хлора через холодный раствор щелочи образуются две соли — хлорид и гипохлорит:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + OCl^- + H_2O$$

Водный раствор смеси солей, получающийся при пропускании хлора через раствор KOH, называется жавелевой водой, а через раствор NaOH — лабарраковой водой. Дезинфицирующее действие гипохлоритов основано на их сильных окислительных свойствах, они окисляют даже пероксид водорода:

$$OCl^- + H_2O_2 \rightarrow O_2 + Cl^- + H_2O$$

Предполагают, что эта реакция протекает в лейкоцитах при фагоцитозе. Выделяющийся синглетный кислород разрушает бактериальные клетки, окисляя вещества, входящие в ее состав.

В качестве дезинфицирующего средства широко применяется смешанная кальциевая соль хлороводородной и хлорноватистой кислот — хлорная известь CaCl(OCl). Характерный запах хлорной извести обусловлен небольшими количествами хлорноватистой кислоты, выделя-

ющейся при взаимодействии гипохлорита с углекислым газом, содержащимся в воздухе:

$$2CaCl(OCl) + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3\downarrow + CaCl_2 + 2HClO$$

Хлорная известь долго не хранится, потому что постоянно разлагается в соответствии с приведенным уравнением реакции.

При пропускании хлора через горячий раствор щелочи образуются хлорат и хлорид:

$$3Cl_2 + 6OH^- \rightarrow 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$$

Иод значительно уступает по окислительной способности другим галогенам, для него характерны уже достаточно выраженные восстановительные свойства. Так, иод окисляется горячей азотной кислотой:

$$I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$$

Бромид-ионы в водном растворе под действием избытка хлора окисляются до брома, в то время как иодид-ионы — до иодат-иона:

$$I^- + 3Cl_2 + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + 6Cl^- + 6H^+$$

Галогены могут вступать в реакции между собой, при этом атом более электроотрицательного галогена выступает в роли окислителя, а менее электроотрицательного — в роли восстановителя, например:

$$Cl_2 + Br_2 \rightarrow 2BrCl$$

Все галогены образуют галогеноводороды. Длина связи Н—Э закономерно увеличивается от фтора к иоду: $l$(H—F) = 92 пм; $l$(H—Cl) = = 128 пм; $l$(H—Br) = 142 пм; $l$(H—I) = 161 пм. В этом же направлении уменьшается термическая стабильность: энергия, необходимая для разрыва связи Н—Э, уменьшается от 570 кДж/моль для HF до 298 кДж/моль для $I_2$.

При нормальных условиях HF — жидкость (температура кипения +19,5 °С), HCl, HBr, HI — газы. Фтороводород в воде растворяется неограниченно, остальные галогеноводороды растворяются очень хорошо: массовые доли их в насыщенных при н.у. в растворах составляют: $\omega$(HCl) = 45,1 %; $\omega$(HBr) = 68,8 %; $\omega$(HI) = 70,0 %. Водные растворы галогеноводородов представляют собой кислоты (фтороводородная кислота слабая, остальные — сильные). Водный раствор HF называют *плавиковой кислотой*, а HCl — *соляной кислотой*. В галогеноводородных кислотах окислителем может быть только $H^+$:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

Взаимодействие концентрированной соляной кислоты с такими окислителями, как перманганат калия, оксид марганца(IV) и дихромат калия, часто используется для получения хлора в лабораторных условиях:

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 5Cl_2\uparrow + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$
$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow Cl_2\uparrow + MnCl_2 + 2H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 3Cl_2\uparrow + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$$

Фтороводородная кислота обладает очень интересным свойством: она растворяет стекло, при этом протекает следующая реакция:

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Все галогены, кроме фтора, образуют оксиды. Для хлора в настоящее время известны $Cl_2O$, $Cl_2O_3$, $ClO_2$, $Cl_2O_4$ (точнее $ClOClO_3$), $Cl_2O_6$ (жидкость, находящаяся в равновесии со своим мономером в газовой фазе $Cl_2O_6 \leftrightarrows 2ClO_3$); $Cl_2O_7$, а также короткоживущие радикалы ClO и $ClO_4$. Оксиды галогенов получаются только косвенно, поскольку их образование из элементов должно сопровождаться значительным увеличением энергии Гиббса, например: $\Delta G_f^\circ(Cl_2O)$ = 98 кДж/моль; $\Delta G_f^\circ(ClO_2)$ = 121 кДж/моль. Высокая эндергоничность соединений обусловливает их нестабильность. Например, полученный первым из оксидов хлора (1811 г) $ClO_2$ медленно разлагается на свету, а при ударе взрывается; оксид хлора(III), полученный только в 1970 г., самопроизвольно взрывается при температурах ниже 0 °C.

Бром образует меньшее число оксидов, чем хлор, и они менее изучены. Оксиды $Br_2O$, $BrO_2$ и $Br_2O_3$ относительно устойчивы только при отрицательных температурах; строение оксида $BrO_2$ мало изучено. Иод образует наиболее устойчивый оксид среди всех галогенов $I_2O_5$ — белый гигроскопичный порошок. Менее устойчивыми, но все же существующими при положительных температурах являются оксиды $I_4O_9$ и $I_2O_4$.

Оксид хлора(I) и оксид хлора(VII) — кислотные оксиды, образующие при взаимодействии с водой оксокислоты хлора:

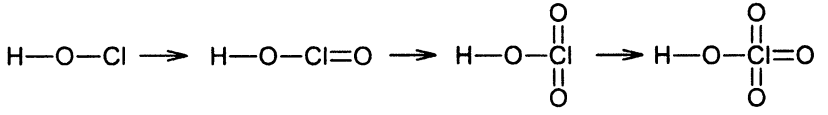
$$Cl_2O + H_2O \rightarrow 2HClO \text{ (хлорноватистая кислота)}$$
$$Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HClO_4 \text{ (хлорная кислота)}$$

Поскольку оксид хлора(VII) не смешивается с водой, реакция образования хлорной кислоты протекает на границе раздела фаз, после чего образующаяся хлорная кислота диффундирует в водный слой.

При растворении в холодной воде оксида хлора(IV) и оксида хлора(VI) образуются по две кислоты:

$$2ClO_2 + H_2O \rightarrow HClO_2 \text{ (хлористая кислота)} + HClO_3 \text{ (хлорноватая кислота)}$$
$$2ClO_3 + H_2O \rightarrow HClO_3 + HClO_4$$

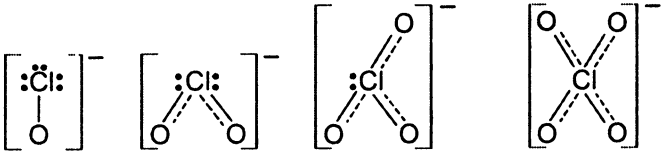
Оксокислоты хлора имеют общую формулу $HClO_n$, где $n = 1, 2, 3, 4$. Оксокислоты хлора, как и оксиды хлора, неустойчивы. Кислоты HClO, $HClO_2$ и $HClO_3$ в свободном виде не получены; они существуют только в водных растворах. Особенно неустойчива хлористая кислота. Хлорная кислота выделена в свободном виде, однако она постепенно разлагается на оксид хлора(VII) и воду; при небольшом нагревании и в присутствии примесей хлорная кислота может взорваться; растворы с массовой долей $HClO_4$ 70 % и ниже безопасны. В ряду



по мере увеличения числа атомов кислорода, связанных только с атомом хлора, связь H—O становится все более полярной, что приводит к увеличению силы кислот в этом же ряду. Как уже отмечалось, хлорноватистая кислота вытесняется из солей угольной кислотой, следовательно, она является слабым электролитом. Хлористая кислота — электролит средней силы, она сильнее, чем фтороводородная, сернистая и ортофосфорная кислоты. Хлорноватая кислота и хлорная кислоты — сильные кислоты, причем хлорная кислота является одной из самых сильных кислот.

Термодинамическая стабильность кислот увеличивается, а их окислительная способность уменьшается в ряду $HClO_2 \rightarrow HClO \rightarrow HClO_3 \rightarrow$ $\rightarrow HClO_4$.

Кинетическая стабильность анионов увеличивается в ряду $ClO^- <$ $< ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-$ за счет делокализации π-связей:



Перхлорат-ион $ClO_4^-$ имеет тетраэдрическую структуру, поэтому водные растворы перхлоратов окислительными свойствами не обладают, в то время как гипохлорит-ион — очень сильный окислитель, например:

$$3KClO + KBr \rightarrow KBrO_3 + 3KCl$$
$$KClO + KIO_3 \rightarrow KIO_4 + KCl$$

Сильными окислительными свойствами обладают также хлориты. Гипохлориты и хлориты щелочных металлов используются как отбеливающие и дезинфицирующие средства.

При обычной температуре окислительные свойства хлоратов проявляются только в кислой среде, например:

$$KClO_3 + HCl \rightarrow 3Cl_2\uparrow + KCl + 3H_2O$$

Из хлоратов наиболее известен хлорат калия $KClO_3$ — бертолетова соль. При нагревании бертолетова соль диспропорционирует на хлорид калия и перхлорат калия:

$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

При сильном нагревании перхлорат калия разлагается на кислород и хлорид калия. Если нагревание бертолетовой соли проводить в присутствии катализатора — оксида марганца(IV), то при разложении бертолетовой соли сразу образуется кислород:

$$2KClO_3 \rightarrow 3O_2 + KCl$$

В твердом виде хлораты при нагревании реагируют со многими восстановителями, в некоторых случаях реакция может сопровождаться взрывом. Хлорат калия используется для изготовления спичек, а также в пиротехнике. Все хлораты и перхлораты являются потенциально взрывчатыми веществами и должны храниться с особыми предосторожностями.

Другие галогены также образуют оксокислоты. Свойства их в целом аналогичны оксокислотам хлора. Бромноватистая кислота HBrO и иодноватистая кислота HIO, как и хлорноватистая кислота, существуют только в разбавленных водных растворах. Устойчивость, окислительная способность и сила кислот уменьшаются в ряду $HClO \rightarrow HBrO \rightarrow HIO$. Особняком среди других кислот состава НЭО стоит фторноватистая кислота HFO, полученная впервые в 1969 г. Как и другие кислоты этого ряда, она неустойчива, однако может быть выделена в индивидуальном виде. При обычных условиях она быстро разлагается на фтороводород и кислород. В отличие от других кислот она не образует солей, в присутствии воды не подвергается ионизации, а претерпевает следующее превращение:

$$HFO + H_2O \rightarrow H_2O_2 + HF$$

Достоверных сведений о существовании кислот состава $НЭО_2$ для брома и иода в настоящее время нет. Соли, содержащие анионы $ЭО_2^-$, неустойчивы, так как очень быстро диспропорционируют.

Так же как и хлорноватая кислота, бромноватая кислота $HBrO_3$ и иодноватая кислота $HIO_3$ являются достаточно сильными кислотами. Иодноватая кислота наиболее устойчива и существует в отличие от своих аналогов в индивидуальном виде (белый порошок при обычных условиях). Броматы и особенно иодаты более устойчивы по сравнению с хлоратами. Иодаты щелочных металлов $KIO_3$ и $NaIO_3$ встречаются в природе. Это единственный пример существования в природе соединений, содержащих галоген в положительной степени окисления. Благодаря повышенной устойчивости иодатов возможно протекание такой реакции:

$$2KClO_3 + I_2 \rightarrow 2KIO_3 + Cl_2$$

Броматы используют в титриметрическом анализе. Бромат калия применяют в пищевой промышленности как отбеливатель муки.

Бромная кислота $HBrO_4$ и ее соли были получены только в 1968 г. Бромная кислота не получена в чистом виде (максимальная массовая доля в водном растворе равна 83 %). Она является сильной кислотой и сильным окислителем. Как было показано в предыдущих разделах, для элементов 5-го периода характерно координационное число по кислороду, равное 6. Для иода поэтому более устойчивой является ортоиодная кислота $H_5IO_6$, а не метаиодная кислота $HIO_4$. Ортоиодная кислота — слабая кислота. Окислительная способность для кислот состава $HЭO_4$ увеличивается в ряду $HClO_4 < H_5IO_6$, $HIO_4$, $< HBrO_4$.

В аналитической химии для обнаружения галогенид-ионов используют осадительные реакции. Ионы $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ образуют осадки с нитратом серебра, а ион $F^-$ образует осадок с солями кальция, но не осаждается нитратом серебра.

Для открытия фторид-иона пробу предварительно обрабатывают избытком нитрата серебра, при этом в осадок переходят практически все анионы, образующие осадки и с солями кальция ($SO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $C_2O_4^{2-}$, частично $SO_4^{2-}$ и др.). К оставшемуся раствору добавляют нитрат или хлорид кальция. В присутствии фторид-иона образуется белый полупрозрачный студенистый осадок:

$$Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2\downarrow$$

Осадок фторида кальция нерастворим в уксусной кислоте, но мало растворим в соляной кислоте. Для подтверждения природы осадка к нему добавляют раствор хлорида алюминия: вследствие реакции комплексообразования осадок должен раствориться:

$$6CaF_2 + 2AlCl_3 \rightarrow 3CaCl_2 + Ca_3[AlF_6]$$

Другие галогенид-ионы при действии нитрата серебра образуют осадки: AgCl (белый), AgBr (светло-желтый), AgI (лимонно-желтый). Для различения этих осадков используют способность иона серебра образовывать амминокомплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$ и разницу в растворимости галогенидов серебра, которая уменьшается в последовательности AgCl → → AgBr → AgI. Иодид серебра в отличие от двух других осадков не растворяется в избытке концентрированного раствора аммиака. Для растворения AgCl требуется меньшая концентрация аммиака, чем для растворения AgBr, поэтому хлорид серебра растворяется в растворе карбоната аммония, содержащего аммиак вследствие протекающего гидролиза, а бромид серебра — нет.

Для открытия бромид- и иодид-ионов используют также их способность к окислению хлорной водой с последующей экстракцией в органический растворитель, например в хлороформ или бензол. Бром окрашивает слой растворителя в желто-коричневый, а иод — в фиолетовый цвет. При избытке хлорной воды иод окисляется до иодат-иона, и фиолетовая окраска исчезает.

## 12.6.3. Фтор

Фтор — условно-эссенциальный элемент для человека. Для некоторых организмов доказана его эссенциальность. Фтор образует следующие минералы: флюорит $CaF_2$, криолит $Na_3AlF_6$ и фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$.

Элементный фтор используется в химическом синтезе для получения разнообразных фторсодержащих веществ. Полимер тетрафторэтилена — тефлон $[-CF_2-CF_2-]_n$ — нашел широкое применение вследствие большой инертности. Высокой стойкостью к различным факторам внешней среды отличаются фторкаучуки. Насыщенные алифатические фторсодержащие производные используют как хладагенты.

В организмах фтор существует только в виде фторид-ионов. Фторид-ион обладает высокой остеотропностью: большая часть всосавшихся из желудочно-кишечного тракта фторид-ионов поступают в зубную эмаль и костную ткань, образуя фторид-фосфат кальция $Ca_5(PO_4)_3F$. Считают, что при недостатке ионов фтора (гипофторозе) увеличивается риск развития кариеса, однако эта точка зрения не является общепринятой. Во многих странах во фтордефицитных регионах используют фторирование питьевой воды. Полагают, что при недостатке фтора может развиться остеопороз, особенно у женщин пожилого возраста. Существуют схемы профилактики остеопороза,

включающие терапию соединениями фтора, кальция и витамином D. Однако и эта физиологическая функция фтора многими учеными подвергается сомнению. В эксперименте была показана роль фтора как активатора некоторых ферментов, однако подтверждения этого факта для живых систем до сих пор не получено.

При избытке фторид-ионов в питьевой воде (свыше 1,5 мг/л) развивается фторизбыточное состояние — *флуороз.*

Чистый фтор — сильно токсичный газ, вызывающий поражение кожи и слизистых оболочек, в первую очередь носа и глаз. Смертельной концентрацией фтора в воздухе считается 70 мг/м$^3$. Вдыхание воздуха с меньшей концентрацией фтора быстро приводит к отеку легких. Очень токсичным является фтороводород. Его пары раздражают слизистые оболочки дыхательных путей, вызывают на коже долго не заживающие язвы, а при длительном воздействии — обугливание, так как газообразный HF обладает водоотнимающими свойствами. Предельно допустимая концентрация фтороводорода в воздухе равна 5 мкг/м$^3$, в воде — 0,05 мг/л. Водные растворы фтороводорода вызывают очень болезненные ожоги. Ожоги при действии разбавленных растворов HF возникают спустя несколько часов. При поражении больших поверхностей кожи пораженный действием фтороводорода впадает в кому, так как в организме начинает катастрофически быстро снижаться концентрация ионов кальция вследствие его связывания в нерастворимый фторид кальция $CaF_2$.

В медицине применяют фторид натрия в различных лекарственных формах (таблетки, раствор, лак) для профилактики кариеса. Фторид натрия добавляют во многие зубные пасты.

Применяют также фторорганические соединения. В качестве средств для ингаляционного наркоза разрешены галотан $CF_3$–$CClBrH$ (наркотан, фторотан), изофлуран $CF_3$–O–$CHCl$–$CF_3$, севофлуран (севоран).

Как противоопухолевое средство из класса антиметаболитов применяется фторурацил. Фторированные производные глюкокортикостероидов (кеналог, дифлукортолон, флуоцинолон, ацетионид и др.) широко применяются как местные противовоспалительные и противоаллергические средства.

## 12.6.4. Хлор

Хлор — эссенциальный элемент. Подавляющее большинство природных соединений хлора — хлориды металлов IA и IIA групп, названия и формулы которых были приведены в разделах 11.3 и 11.5.

Единственная форма существования хлора в организмах — хлорид-ион. Хлорид-ион в условиях организма с химической точки зрения мало активен: он не принимает участия в кислотно-основных и окислительно-восстановительных процессах, является слабым комплексообразователем и практически не образует осадки. Химическая индифферентность $Cl^-$ обусловливает его физиологическую роль. Хлорид-ион — один из важнейших анионов внутренней среды организма, обеспечивающий наряду с другими анионами ($HCO_3^-$, $HPO_4^{2-}$, $H_2PO_4^-$ и др.) электронейтральность биожидкостей. Хлорид-ион играет чрезвычайно важную роль в поддержании постоянства осмотического давления. Мембраны многих клеток способны к обмену ионами $Cl^-$ и $HCO_3^-$. Механизм обмена контролируется концентрацией ионов $Ca^{2+}$ и $H^+$, а также цАМФ. Таким образом, анионный баланс тесно связан как с катионным балансом, так и с энергетическим статусом клетки.

Хлорид-ионы обеспечивают электронейтральность желудочного сока, содержащего ионы гидроксония в большой концентрации: pH желудочного сока находится в норме от 0,9 до 3. Это дает основание считать, что желудочный сок содержит соляную кислоту. Соляная кислота принимает участие в пищеварении, переводя пепсиноген (неактивная форма фермента) в пепсин (активная форма фермента, ускоряющая гидролиз пептидных связей белков пищи). Соляная кислота образуется из хлорида натрия, поступающего с пищей.

Концентрация хлорид-ионов в большинстве клеток поддерживается постоянной на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Интересно отметить, что средняя концентрация хлорид-ионов в мировом океане (19,4 г/л) поддерживается примерно постоянной на протяжении всего времени существования Земли.

Газообразный хлор — токсичное вещество, действующее на слизистую оболочку дыхательных путей. Вдыхание даже небольших количеств хлора приводит к отеку легких, который может закончиться летально. Токсичными являются все кислородсодержащие соединения хлора. Хлораты, например, токсичны и для большинства животных, и для высших растений, поэтому хлораты натрия, кальция и магния используются в качестве гербицидов сплошного действия.

Гипотонический раствор хлорида натрия ($\omega$ = 0,9 %) применяют для восполнения дефицита жидкости при дегидратации, например для подержания объема плазмы крови при оперативных вмешательствах. Многокомпонентные плазмозамещающие растворы обязательно содержат хлорид натрия. Более концентрированные растворы хлорида натрия применяют при дефиците в организме ионов натрия и хлора

для коррекции водно-солевого баланса, в том числе осмотического давления плазмы и внеклеточной жидкости.

В медицине применяют 0,06 % водный раствор гипохлорита натрия. Гипохлорит натрия, применявшийся еще в годы Первой мировой войны как дезинфицирующее средство, используется для внутриполостных промываний с целью профилактики инфекций при операции на грудной клетке, при остеомиелите. Перитонеальный диализ с использованием раствора гипохлорита натрия применяют при развитии гнойных процессов брюшной полости. При дифтерии раствором гипохлорита натрия орошают слизистую оболочку ротоглотки. Раствор гипохлорита натрия применяют также при эндотоксикозах и экзотоксикозах, развивающихся в результате печеночной, почечной недостаточности, ожогов, сепсисов, отравлений. Гель, содержащий гипохлорит натрия, применяют для дезинфекции твердых поверхностей, например в пищевой промышленности.

Перхлорат калия применяют для снижения активности гормонов щитовидной железы при гипертиреозе.

## 12.6.5. Бром

Бром — условно-эссенциальный элемент. В настоящее время эссенциальность брома не доказана ни для одного организма. Концентрация ионов брома в морской воде равна 68 мг/л. Запасы брома только в Мировом океане оцениваются на уровне $9{,}1 \cdot 10^{13}$ т. Основным источником промышленного получения брома являются подземные буровые воды, в которых концентрация брома (в пересчете на элементный бром) достигает 0,7 г/л.

Бром применяют преимущественно в органическом синтезе, в том числе фармацевтических препаратов. Ранее соединения брома широко использовались в фотографии, однако в связи с развитием техники цифровой фотографии такое использование соединений брома в последние годы резко снизилось.

Массовая концентрация бромид-иона в плазме крови составляет 4,5 мг/л. Соединения брома локализуются в основном в межклеточной жидкости, внутри клетки их содержится меньше. Бромиды усиливают тормозные процессы в нейронах коры большого мозга, в связи с чем применяются в фармакотерапии (натрия бромид, калия бромид, бромкамфора и др.). Ежедневно человек с пищей принимает от 1 до 20 мг брома в ионном виде.

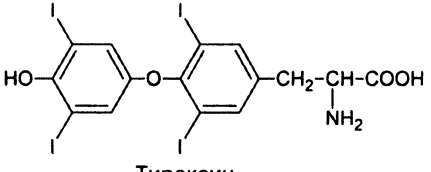
Жидкий бром при попадании на кожу вызывает длительно не заживающие тяжелые ожоги. Вдыхание паров брома даже в незначительной концентрации вызывает сильный ожог слизистой оболочки дыхательных путей и глаз.

Токсичная доза бромидов равна примерно 3 г. Хроническое отравление соединениями брома называется *бромизмом,* который проявляется в виде ринитов, бронхитов, сонливости. Одно из проявлений бромизма — бромодерма, выражающаяся в появлении кожных высыпаний типа синюшных угрей или фиолетовых опухолевидных бляшек.

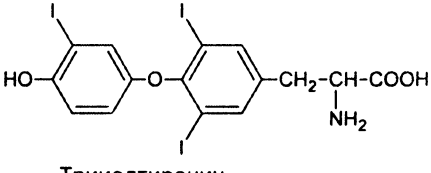
## 12.6.6. Иод

Иод — эссенциальный для многих организмов, в том числе для человека, микроэлемент. Иод практически не образует собственных минералов. Несмотря на то что мировые запасы иода в Мировом океане оцениваются на уровне $8 \cdot 10^{10}$ т, его концентрация в морской воде настолько мала (0,06 мг/л), что непосредственное выделение соединений иода из морской воды не имеет в настоящее время практического значения. Некоторые морские водоросли значительно концентрируют иод в своих тканях, поэтому используются в качестве промышленного источника иода. Наиболее мощным источником иода являются подземные буровые воды, концентрация иода в которых достигает 50 мг/л.

Иод имеет повышенное сродство к аминокислоте тирозину. В результате иодирования тирозина, происходящего в щитовидной железе, имеющейся у всех позвоночных животных, синтезируются гормоны тироксин и трииодтиронин:



Тироксин



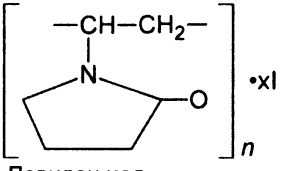
Трииодтиронин

У млекопитающих щитовидная железа контролирует рост, развитие и дифференцировку клеток. Как уже отмечалось, при недостаточном поступлении иода с пищей развивается эндемический зоб (см. раздел 10.1). Гипоиодоз (иодный дефицит) — классический пример микроэлементоза. Концентрация иода в воде ниже 1,58 нмоль/л соответствует иоддефицитному состоянию. Иоддефицитные провинции характерны для горных районов (Альпы, Алтай, Кавказ, Карпаты, Тянь-Шань

и др.) и долин больших рек (Сибирь). Для массовой профилактики эндемического зоба применяют иодирование: искусственное обогащение поваренной соли, некоторых продуктов питания, а также питьевой воды иодидами натрия и калия. Считают, что суточное потребление иода должно составлять не менее 50–60 мкг (по другим источникам — 300 мкг). Концентрация иодидов в плазме крови почти совпадает с таковой в Мировом океане.

Тиоцианат- и перхлорат-ионы, затрудняющие транспорт иодидов и выводящие их из организма, способствуют развитию зоба. Высокие концентрации соединений иода также способствуют резкому сокращению поступления иода в щитовидную железу и, следовательно, развитию зоба. Эта парадоксальная реакция называется *эффектом Вольфа–Чайкова*. На ней основано применение больших концентраций иодидов для предотвращения поступления радиоактивного изотопа иода при техногенных катастрофах типа аварии на Чернобыльской АЭС в апреле 1986 г.

Молекулярный иод применяют в качестве антисептического препарата в виде водно-спиртовых растворов, в которых массовая доля иода равна приблизительно 5 % (для увеличения растворимости иода добавляют иодид калия), и спиртовых растворов, в которых массовая доля иода достигает 10 %. Иод применяют также в составе комплексов с поливиниловым спиртом (иодинол) и с поливинилпироллидоном (повидон иод). Из этих препаратов иод постепенно и равномерно высвобождается, что увеличивает время действия препарата и снижает риск химического ожога:




Повидон иод

В гинекологии применяют иодоксид — суппозитории, содержащие повидон иод. При заболеваниях щитовидной железы применяют иодид калия в таблетках, а также препараты, содержащие иодид калия: иодомарин (иодид калия + основной карбонат магния + стеарат магния + + оксид кремния) и иодтирокс (иодид калия + левотироксин-натрий).

Хроническое отравление соединениями иода приводит к иодизму, проявляющемуся в форме иодного насморка, иодной лихорадки и иододермы (высыпания в форме угрей). Иодизм часто сопровождается

ощущением металлического привкуса во рту. Иодизм может возникнуть как аллергическая реакция даже при однократном применении препаратов иода.

Иод входит в состав рентгеноконтрастных средств, среди которых в настоящее время применяются йогексол (омнипак), адипиодон (билигност) и йопромид (ультравист).

### *Вопросы*

12.1. Для обнаружения борной кислоты используют:
1) реакцию разложения; 2) реакцию с щелочью; 3) образование борно-этилового спирта; 4) реакцию с ализарином.

12.2. Наиболее ядовитыми соединениями бора являются:
1) бораны; 2) оксид бора и борная кислота; 3) тетраборат натрия и его декагидрат.

12.3. В простом веществе атомы бора образуют:
1) тетраэдры; 2) октаэдры; 3) икосаэдры; 4) линейные молекулы.

12.4. С медицинскими целями применяют:
1) сульфид алюминия; 2) иодид алюминия; 3) гидроксид алюминия; 4) тетрагидроксоалюминат калия; 5) карбид алюминия.

12.5. Наиболее токсичным элементом IIIA группы является:
1) бор; 2) алюминий; 3) галлий; 4) индий; 5) таллий.

12.6. С соляной кислотой вступают в реакцию:
1) графит; 2) алюминий; 3) кремний; 4) германий; 5) олово; 6) свинец.

12.7. С серной кислотой вступают в реакцию:
1) алмаз; 2) алюминий; 3) кремний; 4) германий; 5) олово; 6) бор.

12.8. В концентрированных растворах щелочей растворяются:
1) алмаз; 2) германий; 3) алюминий; 4) олово; 5) свинец.

12.9. К несолеобразующим оксидам относятся:
1) CO; 2) $SiO_2$; 3) SiO; 4) SnO; 5) GeO; 6) $GeO_2$.

12.10. Угловую формулу имеют молекулы:
1) $SO_2$; 2) $CO_2$; 3) $O_3$; 4) $SeO_2$; 5) $TeO_2$.

12.11. Бесцветным газом без запаха является:
1) сероводород; 2) озон; 3) оксид углерода(II); 4) оксид серы(IV); 5) фосфин.

12.12. Гидролизу подвергается:
1) тетраэтилсвинец(IV); 2) хлорид свинца(IV); 3) иодид свинца(II); 4) оксид свинца(IV); 5) оксид свинца(II).

12.13. Степень окисления +2 является более устойчивой, чем +4, у:
1) серы; 2) свинца; 3) германия; 4) углерода; 5) селена.

12.14. Фосфин по сравнению с аммиаком является:
1) более устойчивым соединением; 2) более сильным восстановителем; 3) более сильным основанием; 4) более ядовитым; 5) более летучим соединением.

12.15. Амфотерными свойствами обладают:
1) $N_2O_3$; 2) $P_2O_3$; 3) $As_2O_3$; 4) $Al_2O_3$; 5) $Sb_2O_3$.

12.16. При гидролизе хлорида азота(III) образуются:
1) аммиак; 2) хлороводород; 3) азотистая кислота; 4) хлорноватистая кислота; 5) азотная кислота.

12.17. При гидролизе хлорида фосфора(III) образуются:
1) фосфин; 2) хлороводород; 3) фосфористая кислота; 4) хлорноватистая кислота; 5) ортофосфорная кислота.

12.18. В механизме межклеточных взаимодействий принимает участие:
1) гидразин; 2) гидроксиламин; 3) оксид азота(I); 4) оксид азота(II); 5) дициан.

12.19. К фосфорорганическим веществам относятся:
1) аденозинтрифосфорная кислота; 2) фосфатидовые кислоты; 3) димефосфон; 4) хлорофос; 5) флавинадениндинуклеотид.

12.20. К эфирам дифосфорной кислоты относятся:
1) аденозиндифосфорная кислота; 2) фосфатидилсерины; 3) клодроновая кислота; 4) карбофос; 5) никотинамидадениндинуклеотид; 6) цАМФ.

12.21. Для обнаружения фосфат-ионов используют реакцию с:
1) дифениламином; 2) антипирином; 3) реактивом Несслера; 4) молибдатом аммония.

12.22. Гастропротективным действием обладает:
1) калия антимонил тартрат; 2) оксид мышьяка(III); 3) основной нитрат висмута; 4) оксид фосфора(V); 5) оксид азота(I).

12.23. Наиболее сильным окислителем является:
1) серная кислота; 2) сернистая кислота; 3) селенистая кислота; 4) селеновая кислота; 5) теллуристая кислота.

12.24. Наиболее сильной кислотой является:
1) серная кислота; 2) хлорная кислота; 3) теллуровая кислота; 4) ортофосфорная кислота; 5) теллуристая кислота.

12.25. Наиболее слабой кислотой является:
1) сероводород; 2) иодоводород; 3) фтороводород; 4) теллуроводород; 5) селеноводород.

12.26. К сложным эфирам серной кислоты относятся:
1) алкилсульфаты; 2) алкиларилсульфонаты; 3) кератансульфаты; 4) хондроитинсульфаты; 5) метионин.

12.27. Болезнь Кешана (эндемическая миокардиопатия) обусловлена:
1) избытком бора; 2) недостатком иода; 3) недостатком селена; 4) избытком алюминия.

12.28. К эссенциальным (для человека) элементам относят:
1) селен; 2) теллур; 3) бром; 4) иод; 5) бор; 6) сурьму.

12.29. При взаимодействии с водой оксида хлора(VI) образуются:
1) хлорноватистая кислота; 2) хлорная кислота; 3) хлористая кислота; 4) хлорноватая кислота.

12.30. Только хлорноватистая кислота образуется при взаимодействии с водой:
1) $Cl_2O$; 2) $Cl_2O_3$; 3) $ClO_2$; 4) $Cl_2O_4$; 5) $Cl_2O_6$; 6) $ClO_3$; 7) $Cl_2O_7$.

# Глава 13

# ХИМИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

## 13.1. Общая характеристика элементов *d*-блока

Блок *d*-элементов состоит только из металлических элементов. Электронная конфигурация валентного слоя имеет общую формулу $(n - 1)d^b ns^a$. Величина $a$ может принимать значения 1 и 2 (у палладия $a = 0$), величина $b$ — от 1 до 10; для всех *d*-элементов: $3 \leqslant a + b \leqslant 12$ (минимальное значение $a + b$ для элементов IIIB группы, максимальное — для элементов IIB группы).

У элементов *d*-блока заполняется не внешний подуровень *ns*, как у элементов *s*-блока или *np* — как у элементов *p*-блока, а предвнешний подуровень: $(n - 1)d$. Это приводит к тому, что по мере увеличения порядкового номера свойства элементов *d*-блока в пределах одного периода меняются не так резко, как это наблюдается для элементов *s*- и *p*-блоков. Сравните данные, приведенные в табл. 13.1, а также 11.1 и 11.4.

Другое важное отличие в изменении свойств элементов *d*-блока — немонотонность. Как уже было отмечено в главе 1, энергетически более устойчивыми являются электронные конфигурации, отвечающие полностью или наполовину заполненным *d*-подуровням: $d^5$ и $d^{10}$.

В группах свойства *d*-элементов меняются сложным образом: температуры плавления и плотность монотонно возрастают; атомные

**Таблица 13.1.** Изменение физико-химических параметров *d*-элементов IV периода

| Группа | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIB | VIIIB | | | IB | IIB |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Элемент | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| $t_{плавл}$, °C | 1541 | 1668 | 1917 | 1890 | 1245 | 1539 | 1494 | 1455 | 1085 | 420 |
| Плотность, г/см$^3$ | 3,02 | 4,51 | ≈ 6 | 7,14 | 7,44 | 7,91 | 8,90 | 8,90 | 8,92 | 7,13 |
| $R_{атом}$, пм | 164 | 147 | 135 | 129 | 127 | 126 | 125 | 125 | 128 | 137 |
| $E_{иониз}$, кДж/моль | 633 | 659 | 651 | 653 | 717 | 763 | 760 | 737 | 746 | 906 |

**Таблица 13.2.** Изменение физико-химических параметров *d*-элементов VB—VIIB групп

| Группа | VB | | | VIB | | | VIIB | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Элемент | V | Nb | Ta | Cr | Mo | W | Mn | Tc | Re |
| $t_{плавл}$, °C | 1917 | 2470 | 3014 | 1890 | 2620 | 3387 | 1245 | ≈2250 | 3190 |
| Плотность, г/см$^3$ | ≈6 | 8,56 | 16,6 | 7,14 | 10,23 | 19,35 | 7,44 | 11,5 | 21,0 |
| $R_{атом}$,пм | 134 | 147 | 147 | 129 | 140 | 141 | 127 | 135 | 137 |
| $E_{иониз}$, кДж/моль | 651 | 652 | 728 | 653 | 684 | 759 | 717 | 702 | 756 |

радиусы возрастают при переходе от элементов IV периода к элементам V и VI периодов, причем элементы V и VI периодов имеют приблизительно одинаковые значения атомных радиусов; энергия ионизации, наоборот, имеет более близкие значения для элементов IV и V периодов, а у элементов VI периода она выше (табл. 13.2).

У *d*-элементов VI периода внешние электроны *s*-подуровня (6*s*-электроны) связаны с ядром прочнее, чем внешние *s*-электроны элементов IV и V периодов (4*s*- и 5*s*-электроны соответственно). Это объясняется эффектом *f*-сжатия (лантаноидного сжатия): внешние *s*-электроны элементов IV и V периодов проникают к ядру под экран *d*-электронов (3*d*- и 4*d*-электронов, соответственно), в то время как 6*s*-электроны проникают уже под двойной экран, состоящий из 5*d*-4*f*-электронов.

Эффект *f*-сжатия имеет очень важное следствие: близость в пределах группы атомных радиусов элементов V и VI периодов обусловливает близость их химических свойств. Молибден и вольфрам очень близки друг к другу по свойствам простых веществ и их соединений и отличаются до некоторой степени от хрома. Эта закономерность, просматривающаяся и в других группах блока *d*-элементов, является основанием для деления *d*-элементов на легкие (элементы IV периода) и тяжелые (элементы V и VI периодов). Железо, кобальт и никель (легкие элементы VIIIB группы) значительно ближе друг к другу по свойствам, чем со своими соседями по группам. В связи с этим железо, кобальт и никель часто выделяют в семейство железа, а тяжелые элементы VIIIB группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt) — в семейство платиновых металлов.

В целом, у элементов *d*-блока металлические свойства убывают в периодах слева направо, а в группах — сверху вниз.

**Таблица 13.3.** Степени окисления биологически важных *d*-элементов в соединениях

| V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Ag | Mo | Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| +2 | +2 | +2 | +2 | +1 | +2 | +1 | +1 | +2 | +1 |
| +3 | +3 | +3 | +3 | +2 | +4 | +2 | +2 | +3 | +2 |
| +4 | +6 | +4 | +6 | +3 | | +3 | +3 | +4 | |
| +5 | | +6 | | | | | | +5 | |
| | | +7 | | | | | | +6 | |

Валентными орбиталями у *d*-элементов являются одна *ns*-орбиталь, три *np*-орбитали и пять (*n* — 1)*d*-орбиталей.

Соединения *d*-элементов, как правило, легко вступают в окислительно-восстановительные реакции, так как большинство *d*-элементов имеют по две и более сопоставимых по термодинамической устойчивости степеней окисления (табл.13.3).

В группах по мере увеличения атомного номера повышается, как правило, стабильность более высоких степеней окисления *d*-элементов (в противоположность *p*-элементам, см. главу 12). Например, для хрома более устойчива степень окисления +3, а у молибдена и вольфрама более устойчива степень окисления +6. Для железа более устойчива степень окисления +3; соединения железа +6 неустойчивы и являются сильными окислителями, а соединения железа +8 не получены, хотя для большинства *d*-элементов максимальная степень окисления равна номеру группы. Другие элементы подгруппы железа (рутений и осмий) образуют соединения со степенью окисления +8. Только элементы IB группы образуют соединения, в которых степень окисления превышает номер группы, причем у меди более устойчива степень окисления +2, у серебра +1, а у золота +3.

Не все приведенные в табл. 13.3 степени окисления отвечают устойчивым состояниям, тем более соединения не со всеми значениями степени окисления могут существовать в водной среде. Это положение объясняется рядом причин. Низкая степень окисления может отвечать достаточно сильным восстановительным свойствам. Например, ион хрома(II) восстанавливает воду:

$$2Cr^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2CrOH^{2+} + H_2\uparrow$$

Соединения, в которых металл находится в высокой степени окисления, могут быть, наоборот, сильными окислителями и окислять воду, в частности:

$$4Co^{3+} + 2H_2O \rightarrow 4Co^{2+} + 4H^+ + O_2\uparrow$$

Для некоторых промежуточных степеней окисления в водных растворах характерны реакции диспропорционирования. Рассмотрим это на примере марганца:

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$$
$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 2MnO_4^- + 4OH^-$$

Оксиды и гидроксиды, соответствующие низшим степеням окисления, обладают свойствами слабых оснований, а соответствующие высшим степеням окисления — свойствами кислот. Для промежуточных степеней окисления часто характерны амфотерные свойства. Например, для хрома: Cr(II) — $Cr(OH)_2$ — основание; Cr(III) — $Cr(OH)_3$ — амфотерный гидроксид; Cr(VI) — $H_2CrO_4$ и $H_2Cr_2O_7$ — кислоты. Соли $Cr^{3+}$ подвергаются выраженному гидролизу, а хроматы и дихроматы не гидролизуются. Аналогично для марганца: соли $Mn^{2+}$ гидролизуются, так как $Mn(OH)_2$ — слабое основание, а соли $MnO_4^-$ не гидролизуются, так как $HMnO_4$ — сильная кислота (сильнее хромовой). Стоит отметить, что высшие оксиды и соответствующие им гидроксиды у *d*- и *p*-элементов с одинаковым номером группы (например, VIA и VIB; VIIA и VIIB) достаточно близки по свойствам ($H_2CrO_4$ и $H_2SO_4$; $HMnO_4$ и $HClO_4$). Таким образом, соединениям *d*-элементов свойственны разнообразные кислотно-основные реакции.

Практически все *d*-элементы образуют многочисленные комплексы, выступая в качестве атомов-комплексообразователей (см. раздел 10.2). Атомы с неустойчивыми степенями окисления могут быть стабилизированы за счет образования комплексных соединений.

Катионы, образованные *d*-элементами, образуют большое число малорастворимых в воде соединений: гидроксиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты, цианиды и др. Хлориды, сульфаты и нитраты *d*-элементов, как правило, хорошо растворимы в воде. Образование в пищеварительном тракте нерастворимых солей может быть причиной снижения всасывания эссенциальных микроэлементов и естественным механизмом детоксикации при поступлении ионов-токсикантов (комплексообразование в большинстве случаев оказывает противоположное действие).

Большинство соединений *d*-элементов окрашено. Причина этого явления была рассмотрена в главе 10 (см. раздел 10.2.8).

Свойствами, отличающимися от свойств других элементов *d*-блока, в некоторой степени обладают элементы IIIB и IIB групп, т. е. первый и последний элементы *d*-блока в каждом периоде.

Элементы IIIB группы, следуя в Периодической системе сразу за *s*-элементами, сохраняют в некоторой степени свойства элементов IIA группы. Как металлы, они по химической активности уступают только щелочным и щелочно-земельным металлам. Как и *s*-элементы, они имеют постоянную степень окисления в соединениях: в соответствии с общим правилом она равна номеру группы (+3). Элементы IIIB группы являются плохими комплексообразователями. Аквакомплексы катионов $M^{3+}$ бесцветны. Особенно близок по свойствам к щелочно-земельным металлам лантан: он реагирует при обычных условиях с водой, хотя и медленно, а его оксид вступает в реакцию с водой с выделением большого количества теплоты, образуя достаточно сильное основание:

$$2La + 6H_2O \rightarrow 2La(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$
$$La_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2La(OH)_3$$

В свойствах элементов IIB группы частично уже проявляются некоторые черты *p*-элементов. Это связано с тем, что у элементов подгруппы цинка валентными являются только *s*-электроны, а *d*-электроны в образовании химических связей участия не принимают.

По отношению ко всем элементам *d*-блока часто применяют термин «переходные элементы», хотя более правильно использовать этот термин по отношению к элементам IVB–IB групп, т. е. исключая элементы IIIB и IIB групп, а также элементам *f*-блока.

## 13.2. Элементы IIIB группы

В эту группу входят скандий, иттрий, лантан и актиний. Семейства *f*-элементов (лантаноиды и актиноиды) фактически также входят в состав этой группы. Для скандия, иттрия, лантана и лантаноидов характерна большая распыленность в природе, в связи с чем их часто называют *редкоземельными элементами* (РЗЭ). Среди лантаноидов более распространенными являются элементы с четным порядковым номером. Кларки скандия ($3 \cdot 10^{-3}$ %, 27-я позиция), церия ($6 \cdot 10^{-4}$ %, 32–33-я позиции), неодима ($3{,}5 \cdot 10^{-4}$ %, 35-я позиция), иттрия ($2{,}6 \cdot 10^{-4}$ %, 36-я позиция) и лантана ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$ %, 37-я позиция) достаточно высоки и превышают кларк такого металла, как свинец, однако отсутствие собственных минералов и трудности получения их в относительно чистом виде резко ограничивают возможности их применения в качестве конструкционных материалов.

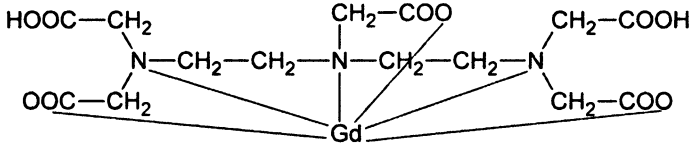
Остальные РЗЭ являются не только распыленными, но и достаточно редко распространенными элементами (в скобках указан кларк и позиция среди всех элементов): гадолиний ($1{,}0 \cdot 10^{-4}$ %, 43), празеодим и самарий (по $9{,}0 \cdot 10^{-5}$ %,

44–45), эрбий и диспрозий (по $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ %, 49–51), иттербий ($3{,}0 \cdot 10^{-5}$ %, 52–53), европий ($1{,}8 \cdot 10^{-5}$ %, 55–56), тербий и лютеций (по $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ %, 58–60), тулий ($8{,}0 \cdot 10^{-6}$ %, 61), гольмий ($5{,}0 \cdot 10^{-6}$ %, 63–64). Все редкоземельные элементы, кроме прометия, который был получен только искусственно, имеют кларки выше, чем у серебра.

Актиноиды (элементы 89—103) не образуют стабильных ядер, все они радиоактивны. Некоторые их изотопы имеют очень большие периоды полураспада ($^{232}Th$ — $1{,}41 \cdot 10^{10}$ лет; $^{238}U$ — $4{,}51 \cdot 10^{9}$ лет) и существуют в земной коре в ощутимых количествах: кларки тория и урана равны соответственно $7{,}0 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ (46-я и 54-я позиции). Поддается количественной оценке также содержание актиния, протактиния и плутония.

Редкоземельные металлы применяют в основном как легирующие добавки при изготовлении сплавов со специальными свойствами. Ферриты, содержащие скандий и иттрий, нашли применение в радиоэлектронике. Например, скандийсодержащие ферриты используют как элементы памяти в ЭВМ. Оксид лантана(III) — компонент оптических стекол и наряду с фторидом лантана(III) — лазерный материал. Изотопы актиноидов, в первую очередь уран и плутоний, используют как ядерное горючее.

Никаких сведений об эссенциальности хотя бы для одного биологического вида элементов IIIB группы, а также лантаноидов и актиноидов не имеется. Это типичные примесные элементы. В медицине соединения рассматриваемых элементов, кроме гадолиния, применения не нашли. Препарат магневист, используемый для повышения контрастности изображений при исследованиях методом магнитно-резонансной томографии, содержит гадопентеновую кислоту: комплекс гадолиния(III) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой, близкой по структуре к ЭДТА:




## 13.3. Элементы IVB группы

### 13.3.1. Распространенность в природе и свойства

Как и элементы IIIB группы, титан, цирконий и гафний не относятся к эссенциальным элементам. Титан является одним из наиболее распространенных элементов земной коры: его кларк составляет 0,25%, что соответствует 10-й позиции среди всех элементов. Самыми распространенными минералами, содержащими титан, являются рутил (оксид титана $TiO_2$), ильменит (титанат железа $FeTiO_3$) и перовскит (титанат кальция $CaTiO_3$).

Содержание циркония в земной коре сопоставимо с содержанием меди и никеля (кларк $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ %, 24-я позиция). Цирконий образует собственные минералы, наиболее главные из которых — циркон (силикат циркония $ZrSiO_4$) и баддалеит (оксид циркония $ZrO_2$, образовавшийся из циркона в результате действия атмосферных осадков и выветривания). Природные кристаллы оксида циркония, окрашенные примесями в красновато-коричневые цвета, известны как полудрагоценный камень гиацинт. Синтетические монокристаллы оксида циркония под названием фианит используются для имитации алмазов.

Гафний как наиболее тяжелый элемент IVB группы является наименее распространенным (кларк $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ %, 49–51-я позиция). Гафний — рассеянный элемент, не образующий собственных минералов. Он содержится в минералах циркония в массовой доле, не превышающей, как правило, 1%.

Электронная конфигурация валентных электронов атомов элементов IVB группы в основном состоянии соответствуют формуле $(n - 1)d^2ns^2$.

В свободном виде титан и его аналоги — серебристо-белые, тугоплавкие, прочные и пластичные металлы. Оксидная пленка $MO_2$, покрывающая поверхность металлов, обусловливает их относительную инертность и стойкость к коррозии при обычных условиях. При высоких температурах действие оксидной пленки утрачивается, и металлы вступают в реакции с простыми и сложными веществами.

В соединениях все элементы рассматриваемой группы проявляют степень окисления +4. В этом случае атомы металлов не имеют свободных *d*-электронов, поэтому их соединения не имеют окраски. Титан образует также сравнительно устойчивые соединения, в которых его степень окисления равна +3; наличие одного свободного *d*-электрона обусловливает окраску таких соединений (фиолетовая). Титан образует также малоустойчивые соединения, соответствующие степени окисления +2.

В степени окисления +4 титан и его аналоги образуют оксиды и галогениды. Ион $M^{4+}$ не может существовать в гидратированном состоянии вследствие высокой концентрации заряда, поэтому галогениды металлов IVB группы подвергаются гидролизу с образованием сложной смеси продуктов. При гидролизе хлорида титана(IV) в растворе первоначально преобладают комплексные частицы $[Ti(OH)_4(H_2O)_2]^0$, затем, по мере стояния раствора, происходит дегидратация с одновременной полимеризацией: доля лигандов $OH^-$ уменьшается за счет увеличения доли лигандов $O^{2-}$, играющих роль мостиковых лигандов в полиядерных комплексах. При длительном стоянии образуются коллоидные частицы, состоящие из полимерной формы частично гидратированного оксида титана(IV). При удалении из системы воды образуется гидроксид-оксид титана(IV) $TiO(OH)_2$.

Оксид титана(IV) и гидроксид-оксид титана(IV) стойки к действию разбавленных кислот, но реагируют с концентрированными кислотами, при этом образуются либо основные соли, либо соли титанила, содержащие катион $TiO^{2+}$:

$$TiO(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Ti(NO_3)_2(OH)_2 + H_2O$$

$$TiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow TiOSO_4 + H_2O$$

Элементы IVB группы образуют достаточно устойчивые комплексы с фторид-ионами состава $[MF_6]^{2-}$. Это обусловливает способность рассматриваемых металлов растворяться в горячей концентрированной фтороводородной кислоте, например:

$$Ti + 6HF \rightarrow H_2[TiF_6] + 2H_2\uparrow$$

К действию большинства других кислот цирконий и гафний весьма устойчивы; титан медленно реагирует с концентрированными соляной и серной кислотами, при этом образуются соединения титана(III):

$$2Ti + 6HCl \rightarrow 2TiCl_3 + 3H_2\uparrow$$
$$2Ti + 6H_2SO_4 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

При сплавлении $TiO_2$, $ZrO_2$ и $HfO_2$ реагируют с оксидами, гидроксидами или карбонатами щелочных металлов; в этом проявляются их амфотерные свойства, например:

$$TiO_2 + 2KOH \rightarrow K_2TiO_2 \text{ (титанат калия)} + H_2O$$

## 13.3.2. Применение

Титан и сплавы на его основе являются стратегически важными конструкционными материалами в транспортном машиностроении и химической промышленности. Сплавы циркония и гафния используются в ядерной энергетике. Твердый раствор, содержащий карбид титана TiC и карбид гафния HfC в соотношении 4:1, является одним из наиболее тугоплавких материалов ($t_{плавл}$ = = 4200 °C), что обусловило его применение в ракетной технике.

Оксид титана(IV) используется в больших количествах для изготовления титановых белил. Некоторые средства, предохраняющие от солнечного загара, содержат оксид титана(IV).

В медицине применение металлов IVB группы очень ограничено. Титан как весьма инертный металл используется для изготовления протезов при остеопластике. Оксид титана(IV) применяется для изготовления оболочек таблеток, а также в дерматологии. Сталь, легированная добавками циркония, используется для изготовления хирургических инструментов. Лечебное действие «циркониевых браслетов» не доказано, и их применение лежит вне области научной медицины.

## 13.3.3. Аналитическая реакция на ион титана

Для обнаружения ионов титана используют реакцию с пероксидом водорода в нейтральном или слабокислом растворе: титан образует пероксокомплекс, окрашенный в интенсивно оранжевый цвет. Схема реакции может быть представлена так:

$$TiOSO_4 + H_2O_2 \rightarrow [TiO(H_2O_2)]SO_4$$
$$[TiO(H_2O_2)]SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_2[Ti(SO_4)_2O_2] + H_2O$$

Данная реакция используется также для обнаружения пероксида водорода.

## 13.4. Элементы VB группы

### 13.4.1. Распространенность в природе и свойства

Ванадий является распространенным (кларк $6{,}0 \cdot 10^{-3}$ %, 22-я позиция), но рассеянным элементом: он хотя и образует собственные минералы, однако они не образуют сколько-нибудь компактных месторождений. Ниобий и тантал являются менее распространенными элементами: их кларки равны $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ % и $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ %, что соответствует 38–39-й позициям для ниобия и 55–56-й — для тантала. В природе они встречаются вместе. Близость свойств ниобия и тантала нашла отражение в их названиях (Ниоба — дочь царя Тантала из древнегреческой мифологии). Элемент № 105 (первоначальное название нильсборий, с 1995 г. — жолиотий, символ Jl) был синтезирован в микроколичествах; наиболее долгоживущий изотоп $^{262}$Jl имеет период полураспада 34 сек.

Среди элементов VB группы эссенциальность доказана только для ванадия; достоверных сведений об эссенциальности ниобия и тантала хотя бы для одного биологического вида в настоящее время нет; по современным представлениям — это типично примесные элементы, не обладающие заметной токсичностью.

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии имеют следующий вид: $_{23}V[Ar]3d^34s^2$; $_{41}Nb[Kr]4d^45s^1$; $_{73}Ta[Xe]4f^{14}5d^36s^2$.

По внешнему виду ванадий, ниобий и тантал — твердые, тугоплавкие металлы серо-стального цвета (тантал — с синеватым отливом). Некоторые физические свойства этих металлов приведены в табл. 13.2. При обычных условиях они весьма стойки в химическом отношении. Ванадий как более активный металл растворяется во фтороводородной кислоте, концентрированной азотной кислоте и концентрированной серной кислоте (при нагревании):

$$2V + 12HF \rightarrow 2H_3[VF_6] + 3H_2\uparrow$$
$$V + 6HNO_3 \rightarrow VO_2NO_3 + 5NO_2\uparrow + 3H_2O$$
$$V + 3H_2SO_4 \rightarrow VOSO_4 + 2SO_2\uparrow + 3H_2O$$

Обратите внимание, что фтороводородной кислотой ванадий окисляется до состояния +3, серной кислотой — до +4, а азотной — до +5.

Ниобий и тантал стойки практически ко всем кислотам в индивидуальном виде и даже к царской водке, но с заметной скоростью окисляются только смесью азотной и фтороводородной кислот, например:

$$3Ta + 5HNO_3 + 21HF \rightarrow 3H_2[TaF_7] + 5NO\uparrow + 10H_2O$$

Для ванадия характерно координационное число 6, например в гексафторованадате(III) водорода $H_3[VF_6]$, а для ниобия и тантала — 7, например в гептафторотанталате(V) водорода $H_2[TaF_7]$.

Наиболее устойчивая степень окисления ванадия равна +4, а его аналогов — +5. Степень окисления +5 настолько характерна для ниобия и тантала, что все их соединения с более низкими степенями окисления очень неустойчивы и легко окисляются, в то же время соединения Nb(V) и Ta(V) практически не обладают окислительными свойствами.

По сравнению с ниобием и танталом химия окислительно-восстановительных реакций ванадия чрезвычайно богата. Соединения ванадия(II) и (III) — сильные восстановители, легко превращающиеся в соединения ванадия(IV). Соединения ванадия(V) обладают выраженными окислительными свойствами и достаточно легко превращаются также в соединения ванадия(IV). Окислительно-восстановительные реакции ванадия всегда сопровождаются изменением окраски. Богатство цветов солей ванадия обусловило название самого элемента, данного в честь древнескандинавской богини красоты Ванадис. В табл. 13.4 для ванадия приведены формулы оксидов, их гидроксидов и соответствующих им ионов с указанием окраски.

В соответствии с общими закономерностями VO и $V_2O_3$ проявляют основные свойства, причем $V_2O_3$ — существенно более слабое основание; $VO_2$ и $V_2O_5$ обладают амфотерными свойствами, причем у $VO_2$ преобладают основные свойства, а у $V_2O_5$ — кислотные. По кислотным свойствам оксид ванадия(V) превосходит оксид титана(IV), но уступает оксиду хрома(VI).

В отсутствие окислителей соединения ванадия(II) и ванадия(III) в водных растворах в целом сходны с соединениями других *d*-металлов и некоторых *p*-металлов, образующих ионы $M^{2+}$ и (или) $M^{3+}$. Оксиды VO и $V_2O_3$ в воде и в растворах щелочей не растворяются, но растворяются в кислотах:

$$VO + 2H^+ \rightarrow V^{2+} + H_2O;\ V_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2V^{3+} + 3H_2O$$

Гидроксиды ванадия(II) и(III) получают осаждением из соответствующих солей щелочами:

**Таблица 13.4.** Соединения ванадия в различных степенях окисления

| Степень окисления | Оксид | Гидроксид | Ион |
|---|---|---|---|
| +2 | VO<br>Черный | $V(OH)_2$<br>Коричневый | $[V(H_2O)_6]^{2+}$<br>Фиолетовый |
| +3 | $V_2O_3$<br>Черный | $V(OH)_3$<br>Зеленый | $[V(H_2O)_6]^{3+}$<br>Зеленый |
| +4 | $VO_2$<br>Темно-синий | $VO(OH)_2$<br>Желтый | $[V(H_2O)_5O]^{2+}$<br>Голубой |
| +5 | $V_2O_5$<br>Красный | $V_2O_5 \cdot nH_2O$<br>Оранжевый | $VO_2^+$<br>Желтый<br>$VO_4^{3-}$<br>Бесцветный |

$$V^{2+} + 2OH^- \rightarrow V(OH)_2\downarrow;\ V^{3+} + 3OH^- \rightarrow V(OH)_3$$

Гидроксид ванадия(III), как и большинство гидроксидов с приписываемой формулой $M(OH)_3$, имеет переменный состав ($M_2O_3 \cdot nH_2O$). Соли ванадия(II) и гидроксид ванадия(II) быстро окисляются водой даже в отсутствии окислителей, например:

$$2V^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2V^{3+} + 2OH^- + H_2\uparrow$$

Во влажном воздухе окисляются не только соединения ванадия(II), но и соединения ванадия(III):

$$2V(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2VO(OH)_2$$
$$2V(OH)_3 + O_2 \rightarrow 2VO(OH)_2 + 2H_2O$$

В результате окисления образуется наиболее устойчивый в водных растворах катион ванадия: оксопентааквaванадий(IV)-ион $[VO(H_2O)_5]^{2+}$. Этот ион образуется и в результате обменной реакции между оксидом ванадия(IV) и разбавленными кислотами:

$$VO_2 + 2H^+ \rightarrow VO_2^+ + H_2O$$

Оксид ванадия(IV) не реагирует с водой. Амфотерность свойств этого оксида проявляется в его реакции с растворами щелочей:

$$4VO_2 + 2OH^- \rightarrow V_4O_9^{2-} + H_2O$$

Степень окисления +5 для ванадия реализуется только в оксиде $V_2O_5$ и его производных, а также во фториде $VF_5$. Оксид ванадия(V) очень незначительно растворяется в воде, однако образующийся раствор окрашивает лакмус в красный цвет. В настоящее время образую-

щейся ванадиевой кислоте приписывают формулу $H_4[V_{10}H_2O_{28}]$, что соответствует гидрату оксида ванадия(V) состава $5V_2O_5 \cdot 3H_2O$.

Как амфотерный оксид $V_2O_5$ образует соли, в которых ванадий входит в катионную часть (диоксованадий-ион $VO_2^+$) и в анионную часть (различные ванадаты, например метаванадат-ион $VO_3^-$). При растворении в кислотах образуются соли диоксованадия, например:

$$V_2O_5 + 2HNO_3 \rightarrow 2VO_2NO_3 + H_2O$$

Взаимодействие с кислотами-восстановителями является окислительно-восстановительной реакций, так как соединения ванадия(V) — сильные окислители. Пример такой реакции — взаимодействие с соляной кислотой:

$$V_2O_5 + 6HCl \rightarrow 2VOCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

При растворении оксида ванадия в растворах оснований образуются ортованадаты, или метаванадаты:

$$V_2O_5 + 6KOH \rightarrow 2K_3VO_4 \text{ (ортованадат)} + 3H_2O$$

$$V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow 2NH_4VO_3 \text{ (метаванадат)}$$

Существование той или иной формы ванадия(V) обусловлено не только величиной pH раствора, но и концентрацией самих ионов. В достаточно разбавленных растворах ($c < 0{,}01$ моль/л) существуют следующие равновесия:

$$VO_2^+ \text{ (кислая среда)} + 2OH^- \leftrightarrows VO_3^- \text{ (слабокислая, нейтральная, слабощелочная)} + H_2O$$

$$VO_3^- + 2OH^- \leftrightarrows VO_4^{3-} \text{ (щелочная)} + H_2O$$

В более концентрированных растворах устойчивы полимерные формы ванадатов, похожие на полимерные фосфаты: диванадаты $V_2O_7^{4-}$, триванадаты $V_3O_9^{3-}$, полиметаванадаты$(VO_3)_n^{n-}$ и др.

Кислотность оксидов в ряду $V_2O_5 \rightarrow Nb_2O_5 \rightarrow Ta_2O_5$ уменьшается. Оксиды ниобия и тантала $Nb_2O_5$ и $Ta_2O_5$ с водой не реагируют; растворение в концентрированных растворах щелочей сопровождается образованием полимерных ниобатов и танталатов, например:

$$2Nb_2O_5 + 8NaOH \rightarrow Na_8[Nb_4O_{12}(OH)_4] + 2H_2O$$

$$3Ta_2O_5 + 8NaOH \rightarrow Na_8[Ta_6O_{19}] + 4H_2O$$

## 13.4.2. Применение

Чистый ванадий применяют в ядерной энергетике и электронной промышленности. Большая часть ванадия используется для легирования сталей. Сталь, содержащая ванадий, обладает повышенной устойчивостью к вибрациям и толчкам. Ванадаты применяют в текстильной промышленности для протравления тканей при крашении, а также в стекольной и лакокрасочной промышленности в качестве пигментов. Оксид ванадия(V) — катализатор в контактном способе производства серной кислоты. Ниобий и тантал применяются и как легирующая добавка к сталям. Образующиеся сплавы обладают повышенной химической стойкостью и жаропрочностью, поэтому применяются в ракетостроении и ядерной энергетике. Соединения ниобия преимущественно используются в радиоэлектронике.

## 13.4.3. Медико-биологическое значение

В настоящее время эссенциальность ванадия доказана только в отношении некоторых грибов и зеленых водорослей. В эксперименте показано, что ванадий необходим для роста крыс и цыплят, однако механизм этого явления на молекулярном уровне не установлен. В организме человека содержание ванадия составляет 0,11 мг, а концентрация в сыворотке крови оценивается $5 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Существовало и существует много гипотез о биохимической роли ванадия для человека, однако достоверные сведения отсутствуют. Одно время больных гиперхолестеринемией пытались лечить ванадатотартратом аммония, но положительные результаты не были получены. В настоящее время считается, что в дневной рацион человека входит от 10 до 30 мкг ванадия. Поскольку в экспериментах на крысах и курах было показано, что благотворное влияние на рост оказывают большие дозы ванадия, возникла точка зрения, что человек недополучает ванадий, и его стали вводить в состав многих поливитаминных препаратов, содержащих минеральные вещества, однако и в этом вопросе многие специалисты проявляют большую осторожность.

Нефть и продукты переработки ее тяжелых фракций — асфальт и битум — содержат повышенные количества ванадия. Особенно впечатляет тот факт, что в этих материалах он встречается в составе комплекса с порфирином (аналогично гему). Видимо, ванадий играет в жизни бóльшую роль, чем это известно сейчас.

Ванадий не является особо токсичным элементом, хотя случаи хронических и острых ванадозов описаны.

Тантал используется в медицине для наложения швов, скрепления костей, в т. ч. черепа, сосудов, соединения концов нервов, при изготовлении игл для шприцев.

## 13.5. Элементы VIB группы

### 13.5.1. Распространенность в природе и свойства

В группу входят хром, молибден, вольфрам и элемент № 106 (резерфордий, Rf), полученный искусственно.

Хром — достаточно распространенный в земной коре элемент: его кларк равен $8{,}0 \cdot 10^{-3}$ % (20-я позиция). Как и в других группах, более тяжелые элементы распространены в меньшей степени: кларк молибдена составляет $6{,}0 \cdot 10^{-5}$ % (47-я позиция), а вольфрама — $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ % (58–60-я позиция). Все перечисленные металлы образуют собственные минералы, наиболее важными из которых являются хромит $FeCr_2O_4$ и крокоит $PbCrO_4$, молибденит $MoS_2$, вольфрамит (смесь $FeWO_4$ и $MnWO_4$).

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии имеют следующий вид: ${}_{24}Cr[Ar]3d^54s^1$; ${}_{42}Mo[Kr]4d^55s^1$; ${}_{74}W[Xe]4f^{14}5d^46s^2$.

По внешнему виду хром, молибден и вольфрам похожи на большинство других металлов. Они имеют светло-серый цвет. Механическая прочность в значительной степени зависит от состава и количества примесей. Например, технический хром — хрупкий металл, однако в достаточно чистом виде он обладает пластичностью. Вольфрам имеет очень прочную кристаллическую решетку и является самым тугоплавким среди всех металлов. Некоторые физические свойства этих металлов приведены в табл. 13.2.

При обычных условиях хром, молибден и вольфрам очень инертны, что объясняется наличием на их поверхности защитных пленок оксидов. Из перечисленных металлов только хром может растворяться в соляной кислоте и разбавленной серной кислоте, окисляясь до солей хрома(II), например:

$$Cr + H_2SO_4 \rightarrow CrSO_4 + H_2\uparrow$$

Голубая окраска, характерная для гидратированных ионов хрома(II) $[Cr(H_2O_6)]^{2+}$, быстро темнеет за счет окисления хрома(II) до хрома(III).

Металлы VIB группы пассивируются концентрированной серной кислотой, азотной кислотой всех концентраций и даже царской водкой. Для вольфрама пассивирование сохраняется, даже если использовать кипящие кислоты. Пассивирование хрома и молибдена в горячих кислотах снимается, и они начинают окисляться: хром — до степени окисления +3, а молибден — до +6, например:

$$2Cr + 6H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$
$$Mo + 2HNO_3 \rightarrow MoO_3\downarrow + 2NO\uparrow + H_2O$$

Вольфрам растворяется при нагревании в смеси концентрированных азотной и фтороводородной кислот:

$$W + 4HF + 2HNO_3 \rightarrow H_2[WO_2F_4] + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

При нагревании хром окисляется кислородом до оксида хрома(III) $Cr_2O_3$, а его аналоги образуют $MoO_3$ и $WO_3$, т. е. окисляются до состояния +6. Этот факт отражает общие тенденции, характерные для групп *d*-элементов: по мере увеличения порядкового номера увеличивается устойчивость более высоких степеней окисления; тяжелые элементы близки по свойствам и отличаются от своего легкого аналога.

Хром образует четыре оксида: CrO, $Cr_2O_3$, $CrO_2$ и $CrO_3$. Известны также двойные оксиды, содержащие атомы хрома в двух разных степенях окисления: $Cr_5O_{12}$ ($2Cr^{+3}$, $3Cr^{+6}$); $Cr_2O_5$ ($Cr^{+4}$, $Cr^{+6}$); $Cr_3O_8$ ($2Cr^{+5}$, $Cr^{+6}$).

Оксид хрома(II) — вещество черного цвета, обладающее основными и восстановительными свойствами. Гидроксид хрома(II) — вещество желтого цвета. Он вступает в реакцию с разбавленными кислотами, образуя соли хрома(II). Гидратированные ионы хрома $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ легко окисляются кислородом воздуха:

$$4Cr^{2+} + 4H^+ + O_2 \rightarrow 4Cr^{3+} + 2H_2O$$

Оксид хрома(III) — темно-зеленый в аморфном состоянии и черный с металлическим блеском в кристаллическом состоянии. Это очень инертное вещество, не реагирующее ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами. В реакции оксид хрома(III) вступает только при нагревании (в расплаве):

$$Cr_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaCrO_2 + H_2O$$
$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

Эти реакции иллюстрируют амфотерные свойства оксида хрома(III).

При действии щелочей на соли хрома(III) сначала образуется гидроксид хрома(III) серо-зеленого цвета:

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$$

При добавлении избытка щелочи осадок растворяется, и образуется раствор изумрудно-зеленого цвета:

$$Cr(OH)_3 + OH^- + 2H_2O \rightarrow [Cr(OH)_4(H_2O)_2]^-$$

Гидроксокомплексы хрома(III) устойчивы только в водном растворе, содержащем избыток щелочи.

Гидроксид хрома(III) осаждается из раствора в виде полимерного многоядерного комплекса с гидроксид-ионами в качестве мостиковых лигандов. Как и многие другие гидроксиды переменного состава $M_2O_3 \cdot nH_2O$, которым для простоты записи уравнений приписывается формула $Me(OH)_3$, гидроксид хрома претерпевает оксоляцию: замену мостиковых $OH^-$ на $O^{2-}$-ионы. Условная запись такого процесса соответствует образованию метагидроксида хрома(III) из гидроксида хрома(III):

$$Cr(OH)_3 \rightarrow CrOOH + H_2O$$

Гидратированный катион хрома(III) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ имеет фиолетовую окраску, которая характерна и для кристаллогидратов солей хрома(III). При растворении солей хрома(III) в воде образуются растворы разных оттенков: от сине-фиолетового до темно-зеленого. Это явление объясняется гидратной изомерией (см. раздел 10.2.9). Соли хрома(III) заметно гидролизуются, поэтому их водные растворы имеют кислую реакцию среды:

$$Cr^{3+} + H_2O \leftrightarrows Cr(OH)^{2+} + H^+$$

Оксид хрома(IV) $CrO_2$ — неустойчивое вещество черного цвета, легко разлагающееся при нагревании по типу диспропорционирования:

$$3CrO_2 \rightarrow Cr_2O_3 + CrO_3$$

Оксид хрома(VI) $CrO_3$ — темно-красное вещество, легко растворяющееся в воде. При растворении в большом количестве воды образуется сильная хромовая кислота желтого цвета, которая существует только в водном растворе с максимальной массовой долей 75% (в индивидуальном виде не выделена):

$$CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4$$

При растворении в небольшом количестве воды образуется смесь изополихромовых кислот состава $H_2Cr_nO_{3n+1}$ ($n = 2 \div 4$): дихромовой $H_2Cr_2O_7$ (оранжевого цвета), трихромовой $H_2Cr_3O_{10}$ (красного цвета) и тетрахромовой $H_2Cr_4O_{13}$ (темно-красного цвета). При добавлении достаточного количества воды в раствор смеси изополихромовых кислот происходит образование хромовой кислоты, например:

$$H_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_2CrO_4$$

Хромовая кислота образует хроматы, а дихромовая кислота — дихроматы. В кислой среде существуют практически только дихромат-

ионы $Cr_2O_7^{2-}$, в сильнощелочной — хромат-ионы $CrO_4^{2-}$. В нейтральной и слабощелочной среде существуют оба иона. Между хромат- и дихромат-ионами существуют переходы:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O \text{ и } Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

Оксид хрома(VI) — сильный окислитель, воспламеняющий многие органические вещества; с некоторыми восстановителями реагирует со взрывом. При нагревании оксид хрома(VI) разлагается:

$$4CrO_3 \rightarrow 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

Соединения хрома(VI) получаются окислением соединений хрома(III) преимущественно в щелочной среде, например:

$$2K[Cr(OH)_4] + 3Br_2 + 8KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

Соли хрома(VI) — сильные окислители. В твердом виде при нагревании они реагируют со многими восстановителями; в некоторых случаях реакция может заканчиваться взрывом. В водной среде окислительные свойства солей хрома(VI) особенно отчетливо проявляются в кислой среде. В частности:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 2KCl + 7H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Большинство соединений хрома имеют яркую окраску, что и дало название элементу (от греч. *chroma* — цвет). Следует отметить, что многие сложные слова и термины, начинающиеся с основы «хром», не имеют отношения к этому элементу: хромосома, хроматография, хромосфера, хромаффинные клетки, хроматизм и др.

Из всех оксидов молибдена и вольфрама существенное значение имеют только $MoO_3$ и $WO_3$. Кислотные свойства в ряду $CrO_3 \rightarrow MoO_3 \rightarrow WO_3$ значительно уменьшаются. В отличие от $CrO_3$ оксиды $MoO_3$ и $WO_3$, а также их производные в водных растворах окислительными свойствами не обладают.

Молибдаты и вольфраматы в кислой среде склонны к поликонденсации в большей степени, чем хроматы: в кислых и нейтральных растворах существуют анионы, содержащие от 7 до 12 атомов металла:

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \leftrightarrows Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O$$
$$12WO_4^{2-} + 14H^+ \leftrightarrows H_2W_{12}O_{42}^{10-} + 6H_2O$$

В сильнокислых растворах формой существования молибдена и вольфрама в степени окисления +6 являются либо катионные формы:

молибденил-ион $MoO_2^{2+}$ и вольфрамил-ион $WO_2^{2+}$, либо гидратированные оксиды $MoO_3 \cdot H_2O$ и $WO_3 \cdot H_2O$:

$$H_2W_{12}O_{42}^{10-} + 34H^+ \rightarrow 12WO_2^{2+} + 18H_2O$$

$$WO_2^{2+} + 2H_2O \rightarrow WO_3 \cdot H_2O + 2H^+$$

Молибдаты и вольфраматы могут вступать в реакции поликонденсации и с другими кислотами, например ортофосфорной и кремниевой:

$$12MoO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + 23H^+ \rightarrow [PMo_{12}O_{40}]^{3-} + 12H_2O$$

$$12WO_4^{2-} + SiO_3^{2-} + 22H^+ \rightarrow [SiW_{12}O_{40}]^{4-} + 11H_2O$$

Ионы $[XMo_{12}O_{40}]^{n-}$ и $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$, в которых X = P, As ($n$ = 3), Si ($n$ = 4), B ($n$ = 5), называются *гетерополианионами*, а соответствующие им кислоты — *гетерополикислотами*. Существуют также гетерополианионы состава $[X_2Mo_{18}O_{62}]^{n-}$ и $[X_2W_{18}O_{62}]^{n-}$, в которых X = P, As ($n$ = 6). Гетерополикислоты и их соли применяются в качестве катализаторов. Образование некоторых гетерополикислот и их солей используют в химическом анализе.

В отличие от хрома молибден и вольфрам образуют сульфиды $MoS_3$ и $WS_3$. Сульфид молибдена(VI) хорошо растворяется в сульфиде аммония с образованием тетратиомолибдата аммония:

$$MoS_3 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2[MoS_4]$$

## 13.5.2. Применение

Хром, молибден и вольфрам в основном применяют в металлургии. Хром придает сталям высокую коррозионную устойчивость, а молибден и вольфрам — жаропрочность.

Хром входит в состав всех нержавеющих сталей. Некоторые сплавы хрома (нихромы, хромали) используют для изготовления нагревательных элементов печей. Для создания декоративных и антикоррозийных покрытий широко используют хромирование — нанесение тонкого слоя хрома на стальные изделия. Соли хрома применяют для дубления кожи (отсюда пошло название «хромовые сапоги») и для изготовления пигментов. Пленки для видеомагнитофонов изготовляют на основе оксида хрома(IV).

Стали, легированные молибденом, используют в авиационной, автомобильной и химической промышленности. Уникальными свойствами обладает сульфид молибдена(IV). Он имеет очень низкий коэф-

фициент трения и используется в качестве твердой смазки для трущихся частей различных механизмов. Молибденовая синь (см. ниже) применяется как пигмент в текстильной промышленности.

Чистый вольфрам применяют для изготовления нитей ламп накаливания, поскольку высокие температуры плавления и кипения этого металла обеспечивают высокую рабочую температуру (около 2500 °С) и, следовательно, большую светоотдачу, а также низкую скорость испарения и, следовательно, длительный срок службы. Вольфрам является конструкционным материалом катодов и анодов электронных ламп. Стали, легированные вольфрамом, обладают особой жаропрочностью и исключительной твердостью. Карбид вольфрама WC — основа сплава победит, используемого для изготовления режущих, сверлящих и бурящих инструментов.

### 13.5.3. Медико-биологическое значение

Хром — эссенциальный элемент; для организма человека — условно эссенциальный. Развитие представлений о биологической роли хрома тесно связано с усовершенствованием физико-химических методов анализа, позволившим определять минимальные концентрации этого элемента. В 1948 г. была показана эссенциальность хрома для растений. В 1954 г. проведены эксперименты на крысах, доказавшие влияние хрома на уровень холестерина. Позже, в 1959 г., появилось сообщение о «глюкозо-толерантном факторе» — веществе белковой природы, который содержит хром и обладает инсулиноподобным эффектом. Существование этого вещества в 70–80-е годы XX в. неоднократно опровергалось.

В настоящее время состояние проблемы таково. Соединений, содержащих хром и выполняющих определенные функции в организме человека (металлоферменты, гормоны, витамины, медиаторы), в настоящее время не выявлено. Известно, что поступившие в кровяное русло ионы хрома $Cr^{3+}$ транспортируются с помощью белка трансферрина, основная функция которого заключается в транспортировке ионов железа. Установлено, что ионы хрома усиливают действие инсулина, причем во всех метаболических процессах, находящихся под его контролем, а не только в обмене углеводов. Влияние ионов $Cr^{3+}$ на уровень глюкозы в крови существенно только у больных сахарным диабетом. Механизм потенцирования хромом действия инсулина не выяснен. Считают, что недостаток хрома вызывает повышение уровня липидов в крови, а введение препаратов хрома снижает уровень холе-

стерина. Механизм этого действия также неясен, а некоторые исследователи вообще отрицают связь между концентрацией хрома и липидным обменом. Полагают, что ионы хрома каким-то образом определяют структуру нуклеиновых кислот, защищая их от денатурации, и влияют на их функции. Данных, достоверно подтверждающих эту взаимосвязь, пока не получено. Таким образом, отсутствие данных о существовании в организме человека биологически активных веществ, содержащих хром, и механизмах его действия, а также противоречивые сведения о влиянии недостатка ионов хрома на метаболические процессы дают основания считать хром для человека не эссенциальным, а условно эссенциальным элементом.

Проведены неоднократные попытки использовать препараты хрома для терапии и профилактики заболеваний. Установлено, что наиболее эффективно хром всасывается, если находится в составе комплексов либо с никотиновой кислотой, либо с пиколином. Комплексы хрома входят в состав различных поливитаминных препаратов, содержащих микроэлементы. Выпускаются также биологически активные добавки (БАД), содержащие аспарагинат хрома, однако целесообразность их применения остается под вопросом.

В избыточных концентрациях соединения хрома токсичны, причем соединения хрома(VI) значительно более токсичны, чем соединения хрома(III). Хроматы и дихроматы оказывают общетоксическое действие, особенно поражая почки и печень. Соединения хрома(VI) вызывают дерматиты, язву желудка и двенадцатиперстной кишки.

Молибден — эссенциальный элемент для всех организмов. Доказано существование трех молибденсодержащих ферментов в организмах млекопитающих, в том числе человека: ксантиноксидаза, альдегидоксидаза и сульфитоксидаза.

Ксантиноксидаза принимает участие в метаболизме пуриновых оснований, из которых образуется в конечном счете мочевая кислота. Установлено, что повышенная концентрация молибдена в организме, связанная с его избыточным поступлением из окружающей среды, может привести к подагре. Болезнь Ковальского (эндемическая молибденовая подагра), вызванная избытком молибдена, встречается на территории Армении. Для лечения подагры применяют аллопуринол, продукт окисления которого блокирует молибденовый центр ксантиноксидазы, снижая синтез мочевой кислоты. При молибденодефиците активность ксантиноксидазы значительно снижается, что приводит к накоплению ксантина и образованию ксантиновых камней.

Сульфитоксидаза ускоряет окисление сульфитов до сульфатов, атомы молибдена в активном центре фермента при этом восстанавливаются: $Mo^{+6} + 2e^- \rightarrow Mo^{+4}$. Рабочий цикл фермента включает постадийное окисление атомов молибдена: $Mo^{+4} - e^- \rightarrow Mo^{+5}$; $Mo^{+5} - e^- \rightarrow Mo^{+6}$. Снижение активности сульфитоксидазы, вызванное генетическим заболеванием и значительно реже молибденодефицитом, приводит к очень тяжелой патологии.

В последнее время установлена еще одна важная роль молибдена в организме млекопитающих: атомы молибдена стабилизируют связывающие участки рецепторов мембраны, воспринимающих сигналы глюкокортикоидных и, возможно, стероидных гормонов, следствием чего является усиление клеточного ответа. Таким образом, молибден — это модулятор действия гормонов.

В организме млекопитающих существует достоверно выявленный антагонизм между молибденом и медью. Еще в XIX в. было установлено, что так называемый пастбищный понос («болотный понос») сельскохозяйственных животных вызывался в некоторых районах избытком молибдена в почве и растительности, при этом лечение животных проводили солями меди. В настоящее время установлено, что тиомолибдаты, связываясь с плазменными белками, выключают медь из метаболических процессов. В ветеринарии тиомолибдаты применяют при хроническом отравлении медью.

В настоящее время надежно идентифицировано, по крайней мере, 15 различных молибденсодержащих ферментов. Все они катализируют окислительно-восстановительные реакции. Молибденсодержащие ферменты бактерий принимают активное участие в глобальном цикле азота (см. раздел 12.4.3). Напомним, что нитрогеназа, в состав которой входят также атомы железа и серы, катализирует процесс восстановления атмосферного азота:

$$N_2 + 8H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_4^+$$

Молибденсодержащие нитратредуктазы (некоторые из них содержатся не только в бактериях, но и в растениях) восстанавливают нитрат до нитрита.

Вольфрам в настоящее время считается условно эссенциальным элементом. Предполагают, что вольфрам в некоторых микроорганизмах входит в состав металлоферментов, катализирующих восстановление атмосферного оксида углерода(IV) до муравьиной кислоты.

### 13.5.4. Аналитические реакции на ионы хрома и молибдена

Качественной реакцией на катион хрома(III) является его окисление в хромат-ион под действием пероксида водорода в щелочной среде:

$$2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 10OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

Зеленый цвет раствора, характерный для гидроксокомплекса хрома $[Cr(OH)_4]^-$, изменяется на желтый, характерный для хромат-иона $CrO_4^{2-}$. Специфичность реакции придает дальнейший перевод хромат-иона в оксид-дипероксид хрома ярко-синего цвета. Реакция протекает только в кислой среде:

$$CrO_4^{2-} + 2H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow CrO_5 + 3H_2O$$

Оксид-дипероксид хрома быстро разрушается в водном растворе, поэтому для более четкого обнаружения его экстрагируют в амиловый спирт, образующий верхний слой.

Для обнаружения молибдена(VI) используют реакцию образования «молибденовой сини», представляющей собой нестехиометрическую смесь гидратированных оксид-гидроксидов молибдена, в которых он содержится в двух степенях окисления, +5 и +6: $Mo_4O_{10}(OH)_2$ и $Mo_2O_4(OH)_2$. Для проведения реакции к испытуемому раствору добавляют цинк и соляную кислоту. Водород «в момент выделения» частично восстанавливает молибдат-ион до оксида молибдена(V), при этом образуется коллоидный раствор, окрашенный в синий цвет.

## 13.6. Элементы VIIB группы

### 13.6.1. Распространенность в природе

VIIB группу образуют марганец, технеций, рений и борий. Марганец — распространенный элемент земной коры (кларк 0,032 %, 13-я позиция). В природе марганец встречается преимущественно в виде пиролюзита $MnO_2$ и родохрозита $MnCO_3$. Марганец в качестве примеси почти всегда содержится в железных рудах. Еще одно название пиролюзита — черная магнезия, данное в противоположность белой магнезии (смеси основных карбонатов магния). Это объясняет фонетическую близость названия магния и марганца во многих языках.

В 1876 г. английским судном «Челленджер» были подняты с океанического дна шары, напоминавшие булыжники. Впоследствии, когда их природа была

выяснена, их назвали железно-марганцевыми конкрециями. Было установлено, что дно Мирового океана до глубин 2 км практически везде содержит такие конкреции. Коэффициент концентрирования марганца из морской воды в случае железно-марганцевых конкреций составляет 60 000. Предполагают, что железно-марганцевые конкреции образовались в результате действия микроорганизмов.

Существование аналогов марганца (экамарганца и двимарганца) предсказывал Д. И. Менделеев. Рений был открыт последним из стабильных элементов (1928 г.), содержащихся в земной коре. Объясняется это тем, что рений — наименее распространенный (наряду с иридием) стабильный элемент земной коры: его кларк равен всего $8{,}5 \cdot 10^{-9}$ %, (78–79-я позиции). Технеций — самый легкий элемент Периодической системы, не имеющий стабильных изотопов. Он был получен искусственным путем, что и нашло отражение в его названии. Это был первый синтез элемента, не найденного в природе (1937 г.). Полагают, что первоначально содержавшийся в земной коре технеций исчез (наиболее устойчив изотоп $^{99}$Tc с периодом полураспада $2{,}2 \cdot 10^5$ лет). По всей видимости, в небольших количествах технеций образуется в результате радиоактивного распада изотопов урана и как результат воздействия нейтронов жесткого космического излучения на минералы, содержащие молибден, ниобий и рений.

Из элементов рассматриваемой группы широкое практическое применение находит только марганец. Он же является и единственным эссенциальным элементом VIIB группы. Комплекс технеция используется в медицине как диагностическое средство (см. главу 16). В силу этих обстоятельств в данном разделе мы остановимся на свойствах только марганца, тем более что общие закономерности в изменении свойств элементов VIIB группы аналогичны таковым в ранее рассмотренных группах *d*-элементов.

## 13.6.2. Свойства марганца

Марганец, как и большинство металлов, имеет серебристо-серый цвет. Некоторые его физические свойства приведены в табл. 13.2.

Электронная конфигурация невозбужденного атома имеет вид: $[Ar]4s^2 3d^5$. Потеря двух электронов приводит к образованию иона марганца $Mn^{2+}$ с устойчивой конфигурацией валентных электронов $d^5$. Марганец в соединениях может иметь все промежуточные степени окисления между +2 и +7 (максимальной). Окислительные свойства соединений марганца нарастают в ряду $Mn^{+3} < Mn^{+4} < Mn^{+5} < Mn^{+6} < Mn^{+7}$. Наиболее характерными для марганца являются степени окисления +2, +4, +7.

Марганец окисляется гидратированным протоном, поэтому реагирует с соляной кислотой и разбавленной серной кислотой, а в порошкообразном состоянии при нагревании — и с водой:

$$Mn + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2\uparrow$$
$$Mn + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Как многие металлы, марганец пассивируется азотной кислотой и концентрированной серной кислотой, но при нагревании пассивирование снимается.

Марганец активно реагирует с галогенами (образуются $MnF_4$, $MnCl_2$ и др.), горит в кислороде с образованием $Mn_2O_3$ или $Mn_3O_4$, с серой образует сульфид MnS, при температуре свыше 1200 °C вступает в реакции с азотом и графитом, образуя нестехиометрические нитриды и карбиды.

В степени окисления +2 марганец образует оксид зеленовато-серого цвета MnO и гидроксид белого цвета $Mn(OH)_2$. Оба соединения имеют достаточно выраженные основные свойства, поэтому ион марганца $Mn^{2+}$ образует соли почти со всеми анионами. Гидратированный катион $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ имеет бледно-розовый цвет. Гидроксид марганца(II) получают осаждением щелочью из водных растворов солей марганца(II):

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow$$

В водной среде в присутствии щелочи гидроксид марганца(II) неустойчив и быстро окисляется кислородом воздуха сначала до бурого метагидроксида марганца(III), а затем — до черно-бурого оксида марганца(IV); белый студенистый осадок быстро становится серым, а потом — темно-коричневым:

$$4Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4MnO(OH)\downarrow + 2H_2O$$
$$4MnO(OH) + O_2 \rightarrow 4MnO_2 + 2H_2O$$

Степень окисления +3 для марганца — неустойчива. Оксид $Mn_2O_3$ (бурого цвета) и соответствующий ему метагидроксид MnO(OH) при взаимодействии с кислотами, обладающими восстановительными свойствами, окисляют их, например:

$$Mn_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

В кислотах, не обладающих восстановительными свойствами, они либо диспропорционируют (в разбавленных растворах), либо подвергаются внутримолекулярному окислению-восстановлению (в концентрированных растворах), например:

$$2MnO(OH) + H_2SO_4 \text{ (разб)} \rightarrow MnSO_4 + MnO_2\downarrow + 2H_2O$$
(диспропорционирование: $Mn^{+3} + e^- \rightarrow Mn^{+2}$; $Mn^{+3} - e^- \rightarrow Mn^{+4}$)

$$2Mn_2O_3 + 8HNO_3 \rightarrow 4Mn(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 4H_2O$$
(внутримолекулярное окисление-восстановление: $Mn^{+3} + e^- \rightarrow Mn^{+2}$; $O^{-2} - 2e^- \rightarrow O^0$)

Кислотно-основные свойства $Mn_2O_3$ и $MnO(OH)$ выражены слабо: соли, содержащие катион марганца $Mn^{+3}$, немногочисленны, а гидроксокомплекс $[Mn(OH)_6]^{3-}$ — неустойчив. Степень окисления +3 стабилизирована в некоторых ацидокомплексах, например $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ и $[MnF_4]^-$.

Оксид марганца(IV) является одним из самых устойчивых соединений марганца. Кислотно-основные свойства его, как и соединений марганца(III), выражены слабо. При сплавлении со щелочами $MnO_2$ ведет себя как кислотный оксид, образуя соли, в которых входит в состав аниона:

$$4NaOH + MnO_2 \rightarrow Na_4MnO_4 + 2H_2O$$

Известны сульфат марганца(IV) $Mn(SO_4)_2$, в водных растворах нацело гидролизующийся, и крайне неустойчивый хлорид марганца(IV) $MnCl_4$. Таким образом, для оксида марганца(IV) характерны амфотерные свойства.

Для оксида марганца(IV) характерна также окислительно-восстановительная двойственность. Например:

$$MnO_2 \text{ (окислитель)} + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \text{ (разб)} \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

$$3MnO_2 \text{ (восстановитель)} + KClO_3 + 6KOH \text{ (сплавление)} \rightarrow$$
$$\rightarrow 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

В горячих концентрированных $HNO_3$ и $H_2SO_4$ оксид марганца(IV) ведет себя подобно оксиду марганца(III), подвергаясь внутримолекулярному окислению-восстановлению. С разбавленными кислотами $MnO_2$ не взаимодействует.

Одним из немногих примеров соединений марганца(V) является тетраоксоманганат(V) натрия, получаемый при высокой температуре (≈ 800 °C) по реакции:

$$4MnO_2 + O_2 + 12NaOH \rightarrow 4Na_3MnO_4 + 6H_2O$$

Соединения марганца(VI) неустойчивы: оксид и галогениды марганца, соответствующие этой степени окисления, неизвестны. Несколько более устойчивыми являются манганаты (зеленого цвета), со-

держащие ион $MnO_4^{2-}$. Манганаты проявляют сильные окислительные свойства и слабые восстановительные, в частности:

$$K_2MnO_4 \text{ (окислитель)} + 8HCl \text{ (конц)} \rightarrow MnCl_2 + 2Cl_2 + 2KCl + 4H_2O$$

$$2K_2MnO_4 \text{ (восстановитель)} + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$$

Манганаты легко диспропорционируют (реакцию см. в разделе 13.1). Кислота, соответствующая манганатам, неизвестна.

В степени окисления +7 марганец образует оксид $Mn_2O_7$, который в отличие от других оксидов марганца при обычных условиях является не твердым веществом, а маслянистой жидкостью темно-зеленого цвета. Как уже отмечалось, оксиду марганца(VII) соответствует сильная марганцевая кислота $HMnO_4$, существующая в холодных разбавленных растворах. Соли марганцевой кислоты — перманганаты, содержащие анион $MnO_4^-$, — сильные окислители. Свойства перманганата калия подробно обсуждались в разделе 6.4.3.

## 13.6.3. Применение

Марганец применяют преимущественно при производстве стали для удаления примесей (кислород, сера и др.), а также как легирующую добавку. В этих целях часто используют не чистый марганец, а его сплав с железом — ферромарганец, содержащий до 80 % марганца.

Соединения марганца находят широкое применение в разных областях народного хозяйства. Некоторые соли марганца используют как основные компоненты сиккативов — катализаторов окислительной полимеризации растительных масел, т. е. их высыхания с образованием пленки. Оксид марганца(IV) применяют для изготовления сухих гальванических элементов, для осветления стекла. Карбонат марганца(II) используется для изготовления термоиндикаторных покрытий. Хлорид $MnCl_2$ и нитрат $Mn(NO_3)_2$ — компоненты микроудобрений. Обработка семян раствором хлорида марганца(II) обеспечивает усиленный рост растений.

## 13.6.4. Медико-биологическое значение

Марганец — абсолютно эссенциальный элемент. В растениях марганец впервые был обнаружен в 1788 г. (в золе дикого тмина), вскоре после открытия самого элемента. В 1913 г. появилось первое сообщение о содержании марганца в организмах животных. Установлено, что в живых системах марганец находится только в двух из восьми возможных степеней окисления: +2 и +3.

В организмах млекопитающих марганец распределен неравномерно: он концентрируется в костной ткани, преимущественно в трубча-

тых костях, печени и почках; его концентрация в мышечной ткани и крови очень мала.

Наиболее важными металлоферментами марганца являются аргиназа (катализирует расщепление аргинина с образованием мочевины), пируваткарбоксилаза (катализирует присоединение $CO_2$ к пирувату с образованием оксалоацета, что необходимо для синтеза углеводов из пирувата) и супероксиддисмутаза (катализирует диспропорционирование иона $O_2^-$; подробнее см. в главе 17). Известны и другие марганецсодержашие белки, например манганин (в арахисе).

Ионы $Mn^{2+}$, как и ионы $Mg^{2+}$, активируют многие ферменты, которые катализируют реакции с участием АТФ или других соединений, содержащих фосфаты. Это связано с тем, что ионы марганца(II) также образуют комплексы с АТФ и его аналогами, как и ионы магния (см. раздел 11.5.2). Однако в отличие от иона $Mg^{2+}$, связывающегося только с двумя фосфатными группами АТФ, ион $Mn^{2+}$ связывается со всеми тремя фосфатными группами, а также остатком аденина. В связи с этим некоторые ферменты активируются в большей степени ионами магния, чем ионами марганца, а другие — наоборот: ионы марганца для них более предпочтительны, чем ионы магния. Есть и такие ферменты, которые активируются обоими ионами примерно в одинаковой степени.

Марганец оказывает влияние на многие метаболические процессы, однако не все механизмы этого влияния достаточно хорошо изучены. Экспериментально на животных установлено, что при недостатке марганца снижается синтез холестерина и как следствие, — синтез половых гормонов, что приводит к снижению репродуктивной функции. Имеются сведения о нарушении функций мозга у животных при дефиците марганца. Было обнаружено, что у людей, страдающих эпилепсией, концентрация марганца, как правило, понижена.

Ионы марганца(II) в качестве активаторов могут замещать ионы магния в случае ДНК-полимеразы. В присутствии ионов $Mn^{2+}$ процесс полимеризации значительно ускоряется, но теряет специфичность, в результате чего возникают мутации. Полагают, что этот феномен необходим для проявления биологической изменчивости.

Наконец, в настоящее время считают, что марганец усиливает иммунный ответ организма на действие чужеродных белков, ускоряя синтез антител. Один из способов нейтрализации яда каракурта (ядовитого среднеазиатского паука) — внутривенное вливание раствора сульфата марганца.

В растениях марганец ускоряет синтез хлорофилла и витамина С.

Многие продукты содержат марганец, поэтому обычно коррекция содержания этого элемента в диете не требуется. Отмечено, что у

спортсменов после длительной нагрузки значительно снижается содержание марганца и некоторых других микроэлементов, поэтому они нуждаются в более интенсивном поступлении марганца в период тренировок и соревнований. Соли марганца входят в состав различных поливитаминных препаратов.

В дозах, значительно превышающих физиологические, марганец оказывает токсическое действие на организм человека. Манганоз обычно имеет характер профессионального заболевания у рабочих, имеющих контакт с соединениями марганца. Манганоз проявляется в нарушении двигательной активности и психических нарушениях.

Марганец в степени окисления +7 токсичен для мнгих организмов. На этом основано применение растворов перманганата калия («марганцовки») как дезинфицирующего средства.

### 13.6.5. Аналитическая реакция на ион марганца

Надежные способы идентификации иона марганца(II) основаны на его переводе в перманганат-ион, имеющий фиолетовый цвет. Поскольку $MnO_4^-$ является достаточно сильным окислителем, окислить $Mn^{2+}$ до $MnO_4^-$ можно только более сильным окислителем, чем перманганат-ион. Чаще всего для этих целей используют висмутат натрия $NaBiO_3$, оксид свинца(IV) $PbO_2$ или пероксодисульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$:

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$$

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

## 13.7. Элементы 4-го периода VIIIB группы

### 13.7.1. Распространенность в природе и свойства

Легкие элементы VIIIB группы — железо, кобальт и никель — объединяются в семейство железа. Эти элементы близки друг к другу в большей степени, чем к своим тяжелым аналогам. Железо — один из самых распространенных элементов земной коры (кларк 2 %, что соответствует 6–8-й позициям). Никель и кобальт — достаточно распространенные элементы (кларк Ni $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ %, 26-я позиция; кларк Co $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ %, 28–29-я позиции).

Основные минералы железа представлены оксидами, сульфидом ($FeS_2$ — пирит) и карбонатом ($FeCO_3$ — сидерит). Оксидные минералы часто называют железняками: магнитный железняк (магнетит) $Fe_3O_4$, красный железняк (гематит) $Fe_2O_3$, бурый железняк (лимонит) FeO(OH). Кобальт преимущественно содержится в полиметаллических рудах, а также сопутствует меди, никелю, марганцу и железу в их минералах. В природе встречается минерал кобальтин (кобальтовый блеск) CoAsS. Никель в природе встречается в смешанных сульфидных минералах с медью или железом.

Некоторые физико-химические свойства железа, кобальта и никеля приведены в табл. 13.1.

Электронные конфигурации невозбужденных атомов элементов семейства железа различаются числом *d*-электронов: у железа $[Ar]4s^23d^6$; у кобальта $[Ar]4s^23d^7$; у никеля $[Ar]4s^23d^8$. По мере заполнения электронами *d*-подуровня происходит его стабилизация, что приводит к уменьшению устойчивости высоких степеней окисления: для железа характерны степени окисления +2 и +3, а также +6; у кобальта +2 и +3; у никеля +2, +3 и +4. У железа наиболее устойчивой является степень окисления +3, в то время как у кобальта и никеля — +2.

Химическая активность металлов снижается от железа к никелю. Все металлы окисляются гидратированным протоном, т. е. взаимодействуют с кислотами, единственным окислителем которых является протон, однако реакция с железом проходит при комнатной температуре, а с кобальтом и никелем — при нагревании; все металлы при этом образуют гидратированный катион $[Me(H_2O)_6]^{2+}$: железо — бледно-зеленый; кобальт — ярко-розовый, никель — ярко-зеленый.

Концентрированными серной и азотной кислотами металлы семейства железа пассивируются; при нагревании пассивирование снимается. Разбавленная азотная кислота окисляет металлы семейства железа до наиболее устойчивой степени окисления, т. е. при этом образуется $Fe(NO_3)_3$, но $Co(NO_3)_2$ и $Ni(NO_3)_2$.

Галогены окисляют железо с образованием галогенидов $FeX_3$, но с иодом образуется $FeI_2$; кобальт — с образованием галогенидов $CoX_2$, но с фтором образуется $CoF_3$; никель — с образованием только галогенидов $NiX_2$. Наименее интенсивно реакция протекает с фтором. Это объясняется образованием прочных пленок фторидов на поверхности окисляющихся металлов.

При горении порошков металлов в кислороде образуются оксиды: $Fe_3O_4$, CoO и NiO.

Железо, кобальт и никель при незначительном нагревании и повышенном давлении реагируют с оксидом углерода(II):

$$Fe + 5CO \rightarrow [Fe(CO)_5]$$
$$2Co + 8CO \rightarrow [Co_2(CO)_8]$$
$$Ni + 4CO \rightarrow [Ni(CO)_4]$$

Образующиеся при этом карбонилы, содержащие металлы в степени окисления 0, — малоустойчивы. Реакции образования и разложения карбонилов используют для получения металлов высокой чистоты. Карбонилы металлов — летучие и токсичные вещества. Случаи острого профессионального отравления соединениями металлов рассматриваемого семейства элементов практически всегда обусловлены вдыханием паров карбонилов.

В степени окисления +2 металлы семейства железа образуют соли практически со всеми обычными анионами. При действии щелочей на эти соли образуются студенистые осадки гидроксидов, например:

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow \text{ (зеленого цвета).}$$

Гидроксиды $Me(OH)_2$ — слабые основания, поэтому катионы $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$ и $Ni^{2+}$ обратимо взаимодействуют с водой, вследствие чего водные растворы солей, содержащих эти катионы, имеют кислую реакцию среды.

Гидроксид кобальта(II) — розового цвета, но при его осаждении щелочью из солей сначала появляется осадок синего цвета, соответствующий основной соли:

$$Co^{2+} + OH^- \rightarrow CoOH^+ \text{ (синего цвета);}$$
$$CoOH^+ + OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow \text{ (розового цвета).}$$

Наблюдать образование белого гидроксида железа(II) трудно, так как для этого требуются особые условия: удаление из воды растворенного кислорода и проведение эксперимента в инертной атмосфере. В противном случае образующийся гидроксид железа(II) сразу же начинает окисляться кислородом до соединений железа(III), при этом осадок приобретает сначала грязно-зеленый цвет, а затем — бурый:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4FeO(OH) + 2H_2O$$

Как и гидроксид железа(II), соли железа(II), обладая восстановительными свойствами, неустойчивы и достаточно легко окисляются кислородом до солей железа(III):

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4FeOH^{2+} \text{ (в нейтральной среде)}$$
$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \text{ (в кислой среде)}$$

В этом можно убедиться и в повседневной жизни: свежий срез яблока быстро приобретает буроватый оттенок как раз за счет окисления солей железа(II) до солей железа(III). Уменьшение кислотности раствора ускоряет процесс окисления. Как уже упоминалось (см. раздел 6.4.3), наиболее устойчива к окислению соль Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$. Для предотвращения окисления солей железа(II) их растворы, если это возможно, подкисляют, а на дно сосуда, в котором хранится раствор, помещают порошок металлического железа, который восстанавливает ионы железа(III):

$$2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$$

В степени окисления +3 металлы семейства железа образуют метагидроксиды состава MeO(OH). Гидроксиды состава $Me(OH)_3$ для них, как и для других металлов, например алюминия и хрома, не известны, хотя формула $Fe(OH)_3$ широко используется в элементарном курсе химии (для простоты изложения материала).

Если метагидроксид железа(III) легко образуется из гидроксида железа(II) под действием кислорода воздуха, то метагидроксиды кобальта(III) и никеля(III) образуются только под действием сильных окислителей: пероксида водорода, хлора, гипохлоритов, броматов, в частности:

$$2Co(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow 2CoO(OH)\downarrow + 2H_2O$$
$$2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NiO(OH)\downarrow + 2KCl + 2H_2O$$

Соединения кобальта(III) — сильные окислители (см. раздел 13.1). Кислотно-основные свойства метагидроксида кобальта(III) выявить практически невозможно из-за высокой активности в окислительно-восстановительных процессах. Например, метагидроксид кобальта(III) окисляет соляную кислоту, а в растворах серной и азотной кислот подвергается внутримолекулярному окислению-восстановлению:

$$2CoO(OH) + 6HCl \rightarrow 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$$
$$4CoO(OH) + 4H_2SO_4 \rightarrow 4CoSO_4 + O_2\uparrow + 6H_2O$$

Аналогичные реакции характерны и для метагидроксида никеля(III). Метагидроксиды кобальта(III) и никеля(III) не реагируют с растворами щелочей. В отличие от метагидроксидов кобальта(III) и никеля(III), метагидроксид железа(III) обладает слабоамфотерными свойствами.

Соли железа(II) гидролизуются в меньшей степени, чем соли железа(III), так как гидроксид железа(II) — более сильное основание.

Гидроксиды кобальта(II) и никеля(II) растворяются в аммиаке с образованием аммиакатов, причем аммиачный комплекс кобальта(II) значительно менее устойчив:

$$Co(OH)_2 + 6NH_3 \leftrightarrows [Co(NH_3)_6](OH)_2 \text{ (желтый)};$$
$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6](OH)_2 \text{ (фиолетово-голубой)}.$$

Кобальт(II) в составе аммиачного комплекса достаточно быстро окисляется кислородом воздуха до кобальта(III):

$$4[Co(NH_3)_6](OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Co(NH_3)_6](OH)_3 \text{ (вишнево-красный)}.$$

Ферраты, содержащие железо (+6), окисляют воду:

$$4FeO_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow 4FeO(OH) + 8OH^- + 3O_2$$

## 13.7.2. Железо

Развитие металлургии железа в IX в. до н. э. ознаменовало переход человечества в железный век. И в настоящее время железо — основной металл нашей цивилизации. Бóльшая часть железа (≈ 95 %) выплавляется в виде чугуна и стали, которые применяются преимущественно как конструкционные материалы. Основы металлургии железа, свойства и применение железоуглеродистых сплавов достаточно полно описаны в курсе химии средней школы, поэтому здесь на данной проблеме мы не останавливаемся.

Из соединений железа чаще всего применяют оксиды $Fe_3O_4$ и $Fe_2O_3$. Они являются компонентами цементов, термита, футеровочной керамики, пигментов масляных и акварельных красок (желтой — охра, красной — сурик, коричневой — умбра). Для изготовления рабочего слоя магнитных лент используют модификацию оксида железа(III) — $\gamma$-$Fe_2O_3$. Ацетат железа(II) и железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ применяются как консерванты древесины; арсенат железа $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ — инсектицид. Соли железа(III), например нитрат, хлорид, сульфат, применяют в качестве коагулянтов для очистки сточных вод.

В функциональном анализе в органической химии хлорид железа(III) применяют для обнаружения фенольной группы (синее, фиолетовое или красное окрашивание).

Железо — абсолютно эссенциальный элемент, поскольку входит в состав активных центров ферментов, необходимых для метаболизма всех известных биологических видов. В организме млекопитающих функции железа сводятся к следующим трем основным: транспорт кислорода, транспорт электронов, структурная организация оксидаз и некоторых других ферментов.

Среди железосодержащих биосоединений выделяют большую группу ферропорфиринов: соединений, в которых атом железа обязательно связан с тетрадентатным порфином (см. раздел 10.2.6). К ним относятся переносчики кислорода — гемоглобин, миоглобин и эритрокруорины (аналоги гемоглобина, выполняющие аналогичную функцию у некоторых беспозвоночных); ферменты дыхательной цепи (цитохромы); ферменты реакций с участием пероксида водорода (каталаза и пероксидаза), а также триптофанпирролаза — фермент реакции окисления аминокислоты триптофана. Химические основы транспорта кислорода в организме более подробно рассмотрены в главе 16, а цитохромов — в главе 18.

Другую большую группу железосодержащих соединений организма составляют железосеропротеины (ЖСБ, железосеросодержащие белки) — полиядерные комплексы (см. раздел 10.2.6). Считают, что железосеропротеины являются эволюционно более ранними биологическими соединениями железа, чем ферропротеины. Железосеропротеины найдены во всех организмах. Они могут выполнять функцию переносчика электронов в дыхательной цепи (вместе с цитохромами) и ускорять отдельные метаболические реакции. Например, один из ферментов цикла Кребса — сукцинатдегидрогеназа — интегральный железосеросодержащий белок внутренней мембраны митохондрий, имеющий в одной молекуле два центра $Fe_2S_2$ и один центр $Fe_4S_4$, т. е. всего 8 атомов железа. Ксантиноксидаза (см. раздел 13.5.3) содержит, помимо 2 атомов молибдена, 8 атомов железа.

Из желудочно-кишечного тракта железо всасывается преимущественно в двенадцатиперстной кишке в виде соединений железа(II): ионов $Fe^{2+}$ и комплексных соединений, включая гем. В желудочном соке найден белок гастроферрин, обеспечивающий абсорбцию железа. Абсорбция железа не превышает, как правило, 3—10% железа, содержащегося в пищевых продуктах. Всасывание железа облегчается в присутствии аскорбиновой кислоты, восстанавливающей Fe(III) до Fe(II) и образующей комплексы с Fe(II), которые лучше усваиваются организмом. Абсорбции железа способствуют белки, содержащиеся в животной пище, а также аминокислоты — цистеин, гистидин и лизин. Установлено, что всасывание железа облегчают моносахариды. Полифенольные соединения, содержащиеся, например, в кофе и чае, наоборот, угнетают всасывание железа. Таким же действием обладают соевый белок и фосфаты.

В плазме транспорт железа осуществляется большей частью в виде комплексов с трансферрином после предварительного окисления Fe(II) до Fe(III). Трансферрин — белок, содержащий углеводный компонент и имеющий два центра связывания железа на одну молекулу. Один из центров называется *кислотолабильным*: железо из этого центра легко отщепляется в кислой среде.

Другой центр — *кислотоустойчивый*. В норме плазменный трансферрин ежесуточно обеспечивает транспорт около 40 мг $Fe^{3+}$; хотя одновременно в плазме находится не более 4 мг $Fe^{3+}$ в составе комплекса с трансферрином. В плазме циркулируют четыре формы этого белка: апоферритин (без ионов железа), две разновидности, содержащие только по одному атому железа (преобладает форма, в которой железо занимает кислотолабильный центр), и комплекс, содержащий два иона железа в одной молекуле. Обычно не более 40% всего трансферрина плазмы связано с железом. Важной характеристикой в клинической биохимии является железосвязывающая способность сыворотки — максимальное количество железа(III), которое может связаться с белками сыворотки.

Близкими по строению к трансферрину являются содержащийся в молоке лактоферрин и белок куриного яйца овотрансферрин. Бактериостатическое действие яичного белка основано на способности овотрансферрина связывать ионы железа, делая их недоступными для микроорганизмов, в том числе болезнетворных. Содержание лактоферрина в женском молоке значительно больше, чем в коровьем. Этим объясняется повышенная устойчивость к инфекциям младенцев, вскармливаемых грудью.

Трансферрин обеспечивает поступление железа в печень и селезенку, где оно хранится в резервной форме (ферритин и гемосидерин), и в костный мозг, где осуществляется синтез гемоглобина. Ферритин представляет собой сферическую белковую молекулу, имеющую специальные каналы для перемещения ионов $Fe^{3+}$. Внутри такой глобулы может находиться до 4500 атомов железа в составе метагидроксида (обычная ржавчина) или фосфатов железа. Гемосидерин представляет собой ферритин, в той или иной степени лишенный белковой оболочки. При увеличении общего содержания железа в организме соотношение между ферритином и гемосидерином увеличивается в пользу последнего.

Основная масса железа находится в составе гемоглобина эритроцитов (до 3 г). В депонированной форме содержится около 0,7 г. Остальная, причем незначительная масса железа (0,12–0,13 г), находится в тканях, преимущественно в составе миоглобина. В составе металлоферментов масса железа меньше массы цинка.

Железосодержащие белки постоянно обновляются; большая часть железа после разрушения белков затем включается во вновь синтезируемые белки. Ежесуточные потери железа составляют в норме не более 0,6–1,0 мг (у женщин детородного возраста — до 1,5 мг). Выделяется железо преимущественно с желчью и очень незначительно — с мочой. Таким образом, поступление железа в организм должно находиться на уровне 1–1,5 мг, что обеспечивается содержанием железа в продуктах питания на уровне 10–20 мг.

Гомеостаз железа регулируется преимущественно всасыванием железа, а не его выведением. При снижении ежесуточного поступления железа до 1 мг наступают железодефицитные состояния (гипосидероз),

а при увеличении до 150–200 мг — железоизбыточные состояния (гиперсидерозы).

Гипосидероз вызывает серьезные поражения органов и тканей. Гипохромная анемия является наиболее выраженным признаком железодефицита. Связь анемии с дефицитом железа была установлена врачами давно. Известно, что уже в XVII в. при малокровии рекомендовали принимать красное вино, настоенное на железных опилках. Железодефицитные состояния могут быть причиной не только анемии, но и других заболеваний (атрофический ринит, дисфагия и др.). Железодефицитные состояния возникают не только при недостаточном поступлении железа, но и в результате внутренних кровотечений различной этиологии, при наследственной недостаточности синтеза трансферрина. При лечении гипосидероза эффективно введение только соединений железа(II). Для этих целей используют как неорганические соли железа (хлорид, сульфат, карбонат), так и комплексы железа (аскорбат, глицерфосфат, лактат, сахарат, сорбат, фумарат, цитрат). В разделе 10.2.6 была приведена формула ферроцерона, применяемого для лечения гипосидероза. Широко применяемый с этими же целями препарат «Феррум Лек» содержит полиизомальтозат железа(II).

Железоизбыточные состояния возникают в результате длительного поступления в организм больших доз железа. Классический пример — гиперсидероз банту. Банту — народность, проживающая в Южной Африке, в обычаях которой — приготовление любой пищи и напитков в железных котлах. Избыточная нагрузка железом, связанная с некоторыми устойчивыми традициями, характерна для жителей и других регионов. Гиперсидероз может возникать как профессиональное заболевание, связанное с длительным и постоянным контактом с соединениями железа, например у рабочих горно-обогатительных комбинатов. В этом случае чаще всего регистрируется сидероз легких и глазного яблока. Наследственными формами гиперсидероза является гемохроматоз и некоторые другие заболевания.

Для обнаружения ионов $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ чаще всего используют гексацианоферрат(III) калия и гексацианоферрат(II) калия соответственно. В обоих случаях получается одно и то же соединение синего цвета:

$$Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} + K^+ \rightarrow KFe_2(CN)_6$$
$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} + K^+ \rightarrow KFe_2(CN)_6$$

## 13.7.3. Кобальт

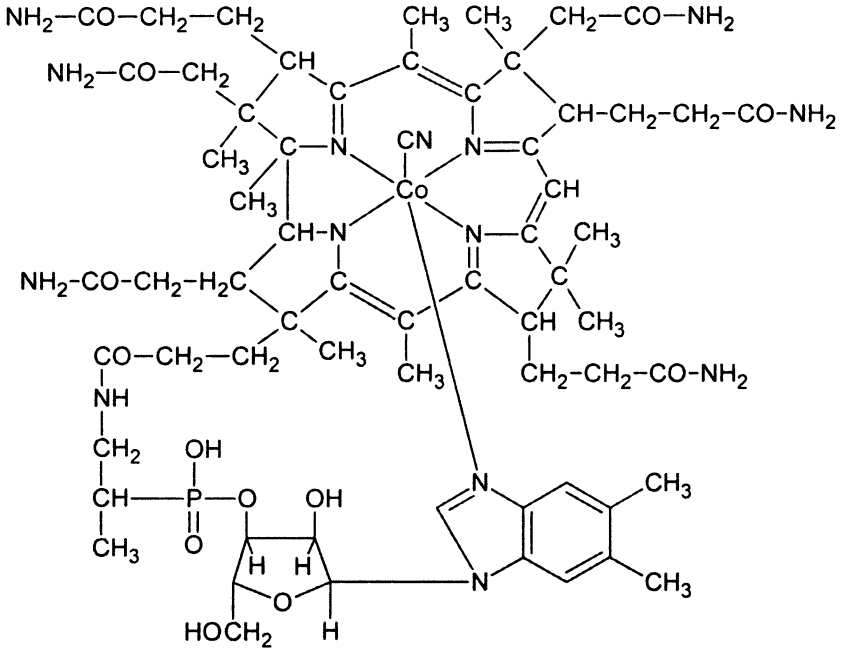
Кобальт — очень важная легирующая добавка к сталям. Сплавы на основе кобальта обладают повышенной жаропрочностью, поэтому идут на изготовление деталей газовых турбин и реактивных двигателей. Сплавы кобальта применяются для изготовления режущих инструментов.

В сельском хозяйстве соли кобальта, например гидроксокарбонат $Co_3(CO_3)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, хлорид $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, применяют для подкормки животных, а также в качестве микроудобрений, преимущественно кобальтовый купорос $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Множество соединений кобальта используются в качестве пигментов для масляных и акварельных красок, а также для окраски стекла, фарфора и керамики. Известно, что в гробнице Тутанхамона был найден осколок синего кобальтового стекла. Некоторые соединения кобальта имеют специальное применение, например $Co_2B$ — компонент резисторов, $CoF_2$ — компонент лазерных материалов. Многие соединения кобальта применяют в органическом синтезе как катализаторы. Соли $CoBr_2$ и $CoI_2$ используют как индикаторы влажности. Водный раствор $CoCl_2$ применялся как симпатические чернила.

Кобальт не является абсолютно эссенциальным элементом, однако он эссенциален для организма человека. Основная биологическая функция кобальта заключается в том, что он является структурным компонентом кобамидных коферментов: метилкобаламина и дезоксиаденозилкобаламина. Метилкобаламин принимает участие в реакциях трансметилирования, т. е. переноса групп $-CH_3$. Дезоксиаденозилкобаламин — кофермент некоторых изомераз, т. е. он необходим для протекания некоторых реакций изомеризации, в частности в обмене жиров. В организме человека найдены только два фермента, для работы которых необходимы кобамидные коферменты: тетрагидроптероилглутаматтрансфераза и метилмалонил-CoA-мутаза. Большинство ферментов, нуждающихся в кобамидных коферментах, выделено из бактерий.

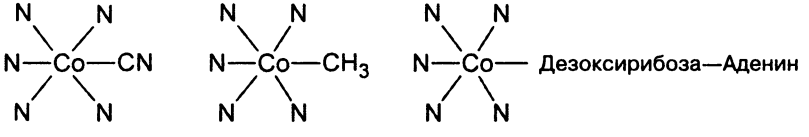
Метилкобаламин и дезоксиаденозилкобаламин — коферментные формы витамина $B_{12}$. Этот витамин синтезируется микрофлорой кишечника млекопитающих. Витамин $B_{12}$ — производное корринового комплекса кобальта (см. 10.2.6). Четыре места в координационной сфере кобальта занято четырьмя атомами азота коррина, пятое — атомом азота бензимидазола. При выделении витамина из природных источников шестое место чаще всего занято цианид-ионом, отсюда и происходит название — цианокобаламин. Цианокобаламин — форма,

в которой витамин $B_{12}$ применяется в медицине с профилактической и лечебными целями:



Цианокобаламин

Метилкобаламин и дезоксиаденозилкобаламин различаются лигандами по шестому месту в координационной сфере кобальта:




Цианокобаламин Метилкобаламин Дезоксиаденозилкобаламин

Витамин $B_{12}$ всасывается из желудочно-кишечного тракта с помощью содержащего углеводный компонент белка, вырабатываемого слизистой оболочкой желудка (фактор Касла). При поступлении в кровь витамин $B_{12}$ связывается с транспортным белком (транскобаламином), при этом изменяются степень окисления кобальта (от +2 до +3) и лигандное окружение (шестое место занимает $OH^-$). Затем одна часть гидроксикобаламина поступает в печень, где превращается в метилкобаламин, содержащий Co(III), а другая — в митохондрии, где путем последовательного восстановления (от +3 до +2 и затем до +1) образуется дезоксиаденозилкобаламин, содержащий Co(I).

Потребность человека в кобальте достаточно мала и полностью удовлетворяется обычными продуктами питания, поэтому истинный дефицит кобальта у людей практически не встречается. Существует точка зрения, что человек нуждается только в кобальте в составе витамина $B_{12}$. При нарушении всасывания витамина $B_{12}$ возникает дефицит кобамидных коферментов, приводящий к пернициозной анемии, считавшейся долгое время неизлечимой болезнью. До открытия в 1948 г. витамина $B_{12}$ ее эмпирически пытались лечить сырой печенью. Нарушение всасывания витамина $B_{12}$ может быть обусловлено генетическими причинами (нарушение синтеза фактора Касла), инвазией глистами (паразитирующие в желудочно-кишечном тракте лентецы поглощают практически весь витамин $B_{12}$, делая его недоступным для организма хозяина) и другими причинами.

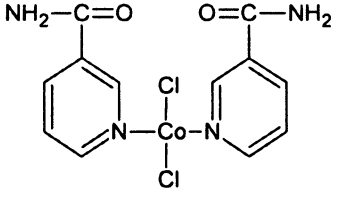
В отличие от человека овцы и крупный рогатый скот очень чувствительны к недостатку кобальта, так как в силу особенностей их метаболизма они нуждаются в большей концентрации кобамидных ферментов, а всасывание витамина $B_{12}$ у них происходит менее интенсивно. Болезни овец и крупного рогатого скота, носившие эндемический характер, отмечались во многих регионах и имели названия, специфические для данной местности (кустарниковая болезнь, сухотка, лизуха, болотная болезнь и др.). Установление связи между упомянутыми эндемическими заболеваниями сельскохозяйственных животных и недостатком кобальта в земле пастбищ, а также попытки лечения пернициозной анемии человека привели к целенаправленному поиску жизненно необходимого кобальтсодержащего фактора, которым стал витамин $B_{12}$.

Установлено, что кобальт оказывает влияние на обмен веществ не только в составе кобамидных коферментов. Из бактерий выделено несколько ферментов, содержащих кобальт, не связанный с корриновым циклом. В организме человека кобальт влияет на активность ряда ферментов, причем по отношению к одним он является активатором (каталаза, многие пептидазы и фосфатазы и др.), а к другим — ингибитором (сукцинатдегидрогеназа, цитохромоксидаза и др.). Ингибирование оксидаз, вероятно за счет связывания групп $-SH$, приводит к гипоксии, что вызывает компенсаторное усиление синтеза эритропоэтина, т. е. усиливает кроветворение.

Избыточное поступление кобальта, как и большинства других микроэлементов, вызывает токсический эффект. В Канаде, США, Бельгии одно время в пиво добавляли хлорид кобальта(II) в концентрации 1,2–1,5 мг/л для улучшения пенообразования. Хроническое отравление солями кобальта приводило к тяжелой сердечной недостаточности, иногда со смертельным исходом («болезнь любителей пива»). Описаны также профессиональные заболевания, связанные с избыточным поступлением кобальта и его соединений.

Соли кобальта(II) в современной медицине в качестве индивидуального лекарственного вещества не применяются из-за невысокой эффективности и достаточно высокой токсичности, однако микродозы кобальта(II) входят в состав ограниченного числа поливитаминных

препаратов. Цианокобаламин применяется как индивидуально, так и в смеси с другими витаминами группы В в виде инъекций. С лечебной целью применяют также дезоксиаденозилкобаламин (кобамамид), гидроксикобаламин, а также препараты животного происхождения, содержащие витамин $B_{12}$, например витогепат. Эффективным является также комплекс кобальта с никотинамидом, выпускаемым под названием *коамид*:




Дихлорникотинамидкобальт (коамид)

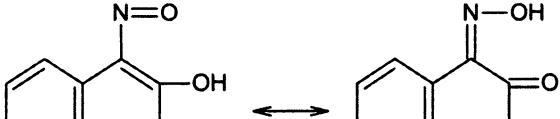
Изотоп кобальта $^{60}Co$ применяется для разрушения злокачественных опухолей мощным γ-излучением («кобальтовая пушка»).

Для обнаружения ионов кобальта(II) применяют реакцию с тиоцианатом калия:

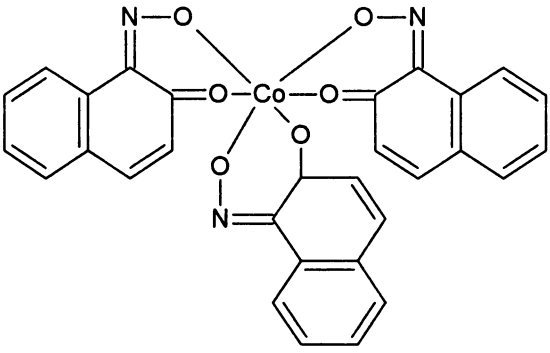
$$Co^{2+} + 4NCS^- \leftrightarrows [Co(NCS)_4]^{2-}$$

При добавлении сухого порошка тиоцианата калия к раствору, содержащему ионы $Co^{2+}$, синее окрашивание, характерное для тетратиоцианокобальтат-иона, возникает только при достаточно большой концентрации ионов $Co^{2+}$, так как тиоцианатный комплекс кобальта(II) в водном растворе неустойчив. Для повышения чувствительности реакции используют экстракцию образующегося комплекса в амиловый спирт. Слой амилового спирта должен окраситься в синий цвет.

Специфическая реакция на ион кобальта — образование красного осадка при добавлении 1-нитрозо-2-нафтола (реакция предложена российским ученым М. А. Ильинским в 1884 г.). Химизм этой реакции недостаточно ясен. 1-Нитрозо-2-нафтол находится в двух таутомерных формах. Кобальт(II) в ходе реакции окисляется до кобальта(III), по всей видимости, за счет части реактива. Образующийся ион $Co^{3+}$ с оставшейся частью реактива вступает в реакцию комплексообразования.




Таутомерные формы 1-нитрозо-2-нафтола



Комплекс Co(III) с 1-нитрозо-2-нафтолом

## 13.7.4. Никель

Никель производится преимущественно для изготовления сплавов. Добавка никеля к стали значительно повышает ее вязкость и коррозионную устойчивость. Нержавеющая сталь содержит около 9% никеля. Жаропрочные сплавы на основе никеля (более 60%), в частности нимоник, инконель, хастеллой, идут на изготовление деталей реактивных двигателей. Для изготовления электронагревательных элементов используют нихром (80% Ni + 20% Cr).

Магнитными свойствами обладает пермаллой (78% Ni + 22% Fe). Сплавы никеля с медью (никелин, константан) применяют в электроизмерительных приборах, так как они обладают высоким электрическим сопротивлением, мало зависящим от температуры. Многие сплавы никеля (например, монельметалл) используют в химическом машиностроении. Для создания антикоррозионных покрытий применяют никелирование — создание поверхностной пленки из никеля, обычно электрохимическим способом.

Никель используют в органическом синтезе как катализатор гидрирования.

Оксид никеля(III) применяют для изготовления кадмиево-никелевых и железо-никелевых аккумуляторов. Оксид никеля(II) нашел применение в керамической промышленности для изготовления красок и эмалей. Сульфат никеля — компонент фунгицидных смесей.

Эссенциальность никеля для некоторых организмов установлена после 1970 г. Впервые он был обнаружен в составе фермента уреазы в бобах канавалии. Позднее было установлено наличие никельсодержащей уреазы и в других растениях — сое, табаке, рисе. Никель был найден в гидрогеназах некоторых микроорганизмов, использующих в качестве источника углерода только углекислый газ, который восстанав-

ливается либо до метана (в метанобразующих бактериях), либо до уксусной кислоты. Интересно, что в ферментных системах этих микроорганизмов никель входит в состав тетрапиррольного макроцикла, приближающегося по структуре к гему и коррину. Полагают, что никель необходим для роста бактерии, вызывающей «болезнь легионеров» (*Legionella pneumophilia*, часто обитающая в системах кондиционирования воздуха). У животных никельсодержащие ферменты не найдены, однако никель входит в состав ферментов микроорганизмов, обитающих в желудочно-кишечном тракте некоторых животных (особенно жвачных) и находящихся с ними в симбиотических отношениях.

Описаны многочисленные эксперименты на лабораторных животных и наблюдения за сельскохозяйственными животными, подтверждающие стимулирующее влияние никеля на многие метаболические процессы, в частности на кроветворение, репродуктивную функцию. Отмечено, что дефицит никеля у животных вызывает повышенное выделение из организма железа и кальция, а также дефицит цинка.

Эссенциальность никеля для организма человека не доказана, поэтому его относят к группе условно эссенциальных элементов. Считают, что никель принимает участие в стабилизации пространственного строения ДНК, РНК и, возможно, некоторых белков. Установлено, что всасывание никеля происходит в тонкой кишке и является эндергоническим процессом. В настоящее время считают, что транспорт никеля в крови осуществляется аналогично транспорту меди с помощью альбумина, а его перенос через клеточную мембрану происходит в виде комплекса с гистидином. Предположительно в транспорте никеля играют роль также никелеплазмин (белок из группы макроглобулинов), а также особый белок, содержащий большое число остатков гистидина.

Для человека патологические состояния, связанные с дефицитом никеля, не описаны, в то же время никель относится к достаточно опасным загрязнителям окружающей среды, и его избыток может вызывать нарушение метаболических процессов. В настоящее время доказано повреждающее действие избыточных количеств никеля на структуру ДНК, преимущественно в местах расположения пуриновых оснований (аденина и гуанина) и, следовательно, канцерогенные свойства соединений никеля. Косвенное канцерогенное действие никеля обусловлено, по-видимому, способностью соединений никеля ингибировать некоторые ферменты микросомального окисления, обезвреживающих экзогенные канцерогенные вещества. Никелевые формы рака легких и рака носовой полости являются преимущественно профессиональными заболеваниям рабочих, занятых на предприятиях по производству никеля. Его развитию, как правило, предшествуют признаки хронического отравления ни-

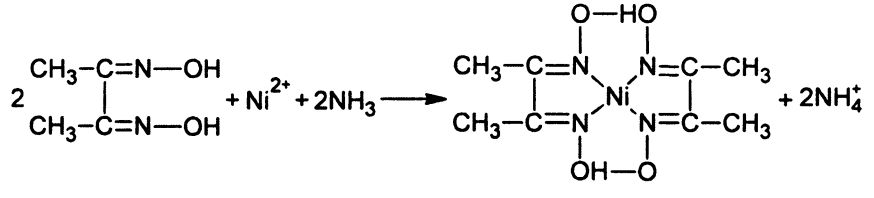
келем: «литейная лихорадка», носовые кровотечения. Сильно ядовитым веществом является тетракарбонилникель $Ni(CO)_4$ — бесцветная летучая жидкость ($t_{кип}$ = 42 °С). Это вещество применяют для получения никеля высокой чистоты. Смерть наступает при вдыхании воздуха с объемной долей $Ni(CO)_4$, равной 0,003–0,006%, в течение 1–30 мин.

В экспериментах установлено, что введение солей никеля в небольших дозах вызывает сужение коронарных сосудов, поэтому в последнее время никель рассматривают как один из факторов развития ишемической болезни сердца.

Сравнительно недавно в Японии было описано новое неврологическое заболевание СМОН (подострая миело-оптико-нейропатия), связанное, по всей видимости, с побочным действием некоторых лекарственных средств, усиливающих всасывание никеля.

С лечебными целями соединения никеля не применяют, однако микродозы его солей входят в состав некоторых комплексных поливитаминных препаратов, а также биологических добавок к пище. Необходимость введения никеля дополнительно к обычному пищевому рациону не является достаточно обоснованным с научной точки зрения.

Для обнаружения никеля применяют реакцию с диметилглиоксимом. Для этого на фильтровальную бумагу наносят исследуемый раствор и раствор диметилглиоксима в этаноле, после чего фильтровальную бумагу обрабатывают парами аммиака. В присутствии ионов никеля появляется пятно розового цвета (диметилглиоксимат никеля применяется как пигмент в губных помадах). Диметилглиоксим в качестве реактива на никель был предложен российским ученым Л. Чугаевым в 1905 г.:



Дополнительные аналитические реакции на ион $Ni^{2+}$ связаны с особенностями свойств его гидроксида. При осаждении щелочью образуется гидроксид светло-зеленого цвета, не растворимый в избытке щелочи, но растворимый в растворе аммиака с образованием аммиаката фиолетово-голубого цвета. Гидроксид никеля(II) окисляется до метагидроксида никеля(III) черного цвета хлорной или бромной водой (реакции были приведены в разделе 13.7.1).

## 13.8. Элементы VIIIB группы: семейство платины

В семейство платины входят две триады элементов: находящиеся в 5-м периоде — рутений, родий и палладий и в 6-м периоде — осмий, иридий и платина. Все они относятся к очень редким элементам. В природе они находятся преимущественно в самородном состоянии, обычно в сплавах на основе платины (осмий также с золотом). Некоторые сведения об этих элементах и образуемых ими простых веществ приведены в табл. 13.5.

**Таблица 13.5.** Физико-химические параметры элементов семейства платины

| | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Кларк, % | $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ | $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ | $5{,}0 \cdot 10^{-7}$ | $8{,}5 \cdot 10^{-9}$ | $5{,}0 \cdot 10^{-8}$ |
| Позиция | 73 | 76 | 71 | 70 | 78-79 | 74-75 |
| Электронная конфигурация | [Kr] $5s^1 4d^7$ | [Kr] $5s^1 4d^8$ | [Kr] $5s^0 4d^{10}$ | [Xe] $6s^2 5d^6$ | [Xe] $6s^2 5d^7$ | [Xe] $6s^1 5d^9$ |
| $t_{плавл}$, °C | 2607 | 1963 | 1554 | 3027 | 2443 | 1772 |
| Плотность, г/см$^3$ | 12,30 | 12,41 | 12,02 | 22,61 | 22,42 | 21,45 |
| $R_{атом}$, пм | 134 | 134 | 137 | 135 | 136 | 139 |
| $E_{иониз}$, кДж/моль | 710 | 720 | 804 | 814 | 865 | 864 |
| Характерные степени окисления | +4 | +3 | +2 | +6, +8 | +3,+4 | +2, +4 |

Все перечисленные металлы обладают свойством растворять водород, причем поглощенный водород находится в металлах в атомном состоянии. Уникальным в этом отношении является палладий: он поглощает максимальный объем водорода среди всех металлов. Насыщенный водородом палладий загорается на воздухе. Большинство металлов семейства платины — серовато-белого цвета; осмий имеет голубой оттенок.

Ни один из металлов семейства платины не является эссенциальным ни для одного из известных биологических видов.

Для металлов семейства платины характерна весьма малая химическая активность, особенно в компактном состоянии. Родий и иридий в компактном состоянии устойчивы по отношению даже к царской водке и реагируют с ней только в мелкораздробленном состоянии, при этом образуются $H_3[RhCl_6]$ и $H_2[IrCl_6]$. Платина окисляется царской водкой только при нагревании:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Осмий в мелкораздробленном состоянии окисляется концентрированной азотной кислотой:

$$Os + 8HNO_3 \rightarrow OsO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$$

Наименее устойчив к действию кислот палладий. Он растворяется не только в концентрированной азотной кислоте, но и в концентрированной серной кислоте (при нагревании):

$$Pd + 2H_2SO_4 \rightarrow PdSO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$Pd + 4HNO_3 \rightarrow Pd(NO_3)_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Все металлы семейства платины вступают в реакции с фтором и хлором, причем фтор как более сильный окислитель окисляет металлы до более высокой степени окисления: $RuF_6$ и $RuCl_3$; $RhF_6$ и $RhCl_3$; $PdF_3$ и $PdCl_2$; $OsF_7$ и $OsCl_4$; $IrF_6$ и $IrCl_3$; $PtF_6$ и $PtCl_4$. Все рассматриваемые металлы в той или иной степени вступают в реакцию с кислородом. Достаточно легко окисляется осмий. Этот металл легко растирается в порошок и в измельченном виде частично окисляется кислородом уже при комнатной температуре. На воздухе осмий сгорает:

$$Os + 2O_2 \rightarrow OsO_4$$

Кроме осмия, только рутений образует оксид в степени окисления +8 ($RuO_4$). При прокаливании рутения, иридия, родия и палладия образуются оксиды $RuO_2$, $IrO_2$, $Rh_2O_3$ и PdO соответственно. Труднее всех окисляется платина (при нагревании с кислородом под давлением образуется $PtO_2$).

Свойства оксидов и соответствующих им гидроксидов металлов семейства платины зависят в целом от степени окисления. Оксиды $Rh_2O_3$ (серо-черного цвета) и $Ir_2O_3$ (сине-черного цвета) обладают преимущественно основными свойствами. Они не взаимодействуют с водой и щелочами, но реагируют с кислотами:

$$Rh_2O_3 + 12HCl \rightarrow 2H_3[RhCl_6] + 3H_2O$$
$$Ir_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Ir_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Из растворов солей щелочами осаждаются гидроксиды $Rh(OH)_3 \cdot 2H_2O$ (светло-желтый) и $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$ (темно-зеленый). Гидроксид иридия(III) на воздухе окисляется до $IrO_2 \cdot nH_2O$.

Оксид PdO обладает амфотерными свойствами. Он не реагируют с водой, а его гидроксид, как и большинство гидроксидов *d*-элементов, получается косвенно. Гидроксид $Pd(OH)_2$ бурого цвета растворяется как в кислотах, так и в щелочах:

$$Pd(OH)_2 + 2HCl \rightarrow PdCl_2\downarrow + 2H_2O$$
$$Pd(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Pd(OH)_4]$$

Гидроксид палладия(II) — очень слабое основание, и соли палладия(II) легко гидролизуются.

Оксид платины(IV) может существовать только в гидратированном виде в водной среде. Гидроксид платины имеет переменный состав: первоначально образуется достаточно реакционноспособный $PtO_2 \cdot 4H_2O$ светло-желтого цвета, легко растворимый как в кислотах, так и в щелочах:

$$PtO_2 \cdot 4H_2O + 6HCl \rightarrow H_2[PtCl_6] + 6H_2O$$
$$PtO_2 \cdot 4H_2O + 2KOH \rightarrow K_2[Pt(OH)_6] + 2H_2O$$

Первоначально образовавшийся осадок $PtO_2 \cdot 4H_2O$ с течением времени «стареет» и изменяет цвет до темно-коричневого, теряя воду и как следствие — реакционноспособность.

Для оксида $RuO_2$ сине-черного цвета кислотно-основные реакции не характерны. Оксиды $OsO_4$ и $RuO_4$ должны обладать слабокислотными свойствами. Оксид рутения(VIII) $RuO_4$ (желто-оранжевого цвета) — сильный окислитель, окисляющий воду с выделением кислорода, поэтому его кислотные свойства в водных растворах не выявляются:

$$4RuO_4 + 4KOH \rightarrow 4KRuO_4\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Окислительными свойствами $RuO_4$ объясняется и его реакция с соляной кислотой:

$$RuO_4 + 6HCl \rightarrow H_2[RuCl_4O_2] + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Оксид $OsO_4$ более устойчив, чем $RuO_4$. Он реагирует с водой, образуя слабокислый раствор:

$$OsO_4 + 2H_2O \rightarrow [Os(H_2O)_2O_4]$$

Оксид осмия реагирует с концентрированными растворами щелочей:

$$OsO_4 + 2KOH \rightarrow K_2[Os(OH)_2O_4]$$

Реакции оксида осмия с галогеноводородными кислотами также объясняются окислительными свойствами элемента в его наивысшей степени окисления:

$$OsO_4 + 10HCl \rightarrow H_2[OsCl_6] + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O$$

Для металлов семейства платины, называемых также благородными металлами, наиболее устойчивым является состояние простого веще-

ства, поэтому любые соединения этих металлов проявляют достаточно выраженные свойства окислителей. Они весьма легко восстанавливаются под действием многих восстановителей. Для соединений металлов семейства платины в промежуточных степенях окисления всегда сохраняются в определенной степени восстановительные свойства, но они, как правило, мало характерны.

Все изучаемые в данном разделе металлы — хорошие комплексообразователи. Осмий и рутений образуют устойчивые комплексы в степени окисления +6, например $[RuO_2X_4]^{2-}$ (X = галоген), а осмий — и в степени окисления +8, например $[OsO_4X_2]^{2-}$ или $[OsO_3N]^-$. С помощью комплексов рутения впервые была осуществлена фиксация молекулярного азота в мягких условиях. Одно из первых соединений, полученных в ходе этих экспериментов, имеет такую формулу: $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$. Родий и иридий образуют устойчивые комплексы в степени окисления +3: цианидные $[Me(CN)_6]^{3-}$, нитритные $[Me(NO_2)_6]^{3-}$, галогенидные $[MeX_6]^{3-}$, амминокомплексы $[Me(NH_3)_6]^{3+}$. Для родия и иридия характерно образование комплексов, содержащих во внутренней координационной сфере как молекулы аммиака, так и галогенид-ионы. Общая формула таких соединений выглядит так: $[Me(NH_3)_aX_b]^{3-b}$ ($a + b = 6$), например $[Me(NH_3)_5Cl]^{2+}$; $[Me(NH_3)_3Cl_3]^0$; $[Me(NH_3)Cl_5]^{2-}$. Соединения родия(IV) неустойчивы, иридий(IV) образует ряд комплексов, например $[IrCl_6]^{2-}$.

Наиболее интересна химия комплексных соединений палладия и платины. Они образуют комплексные соединения в степенях окисления 0, +2 и +4 (преимущественно платина). Цианидные комплексы этих металлов в степени окисления 0 — очень сильные восстановители:

$$K_4[Pd(CN)_4] + 2H_2O \rightarrow K_2[Pd(CN)_4] + H_2\uparrow + 2KOH$$

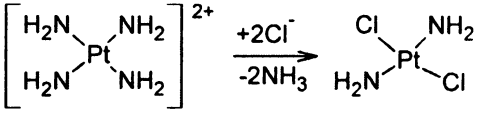
В степени окисления +2 палладий и платина легко образуют устойчивые цианидные комплексы $[Me(CN)_4]^{2-}$ и амминокомплексы $[Me(NH_3)_4]^{2+}$:

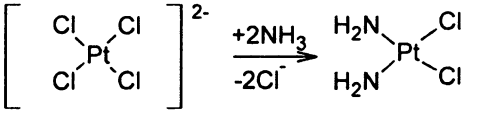
$$Pd(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Pd(NH_3)_4](OH)_2$$
$$PtCl_2 + 4KCN \rightarrow K_2[Pt(CN)_4] + 2KCl$$

Устойчивость галогенидных комплексов палладия и платины подчиняется общей закономерности: комплексы палладия менее устойчивы, чем комплексы платины с одноименным лигандом. Это объясняется большим вкладом дативного взаимодействия в связь между металлом и лигандом (см. раздел 10.2.6, рис. 10.5 и объяснение к нему). Пе-

редача электронной плотности с 5*d*-орбиталей (Pt) энергетически более выгодна, чем с 4*d*-орбиталей (Pd). Для обоих металлов устойчивость галогенидных комплексов увеличивается в ряду: $[MeCl_6]^{2-}$ < < $[MeBr_6]^{2-}$ < $[MeI_6]^{2-}$. Типичная конфигурация комплексов палладия и платины — плоский квадрат. При наличии двух пар разных лигандов такие комплексы могут существовать в виде стереоизомеров (см. раздел 10.2.10).

Было установлено, что при замещении молекул $NH_3$ в комплексе $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ионами $Cl^-$ образуется *транс*-изомер $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, однако при замещении ионов $Cl^-$ в комплексе $[PtCl_4]^{2-}$ молекулами аммиака образуется *цис*-изомер $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:




Особенности замещения лигандов в комплексах, как было показано на примере $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$, объясняются принципом транс-влияния, открытым И. И. Черняевым в 1926 г. Механизм этого явления сложен и в данном курсе не разбирается.

В степени окисления +4 наиболее устойчивы комплексные соединения платины. Наиболее доступным из них является гексагидрат гексахлороплатината(IV) водорода $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$, образующийся при растворении платины в царской водке и используемый для получения большинства других соединений платины.

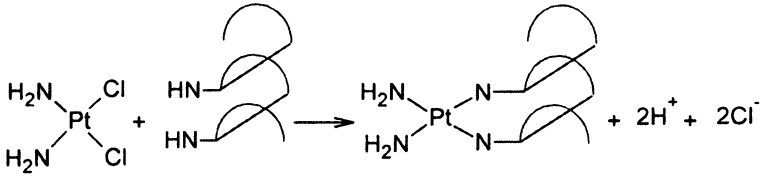
Применение металлов семейства платины обусловлено их высокой коррозионной устойчивостью, но ограничено, за исключением палладия и платины, их высокой стоимостью, связанной как с небольшими их запасами на земле, так и с трудностями их разделения и получения в чистом виде.

Платиновые металлы используют для изготовления химически стойкой посуды, тиглей для плавки лазерных кристаллов, термопар и резисторов, для нанесения защитных покрытий на электрические контакты. Из сплавов платиновых металлов готовят фильеры для производства вискозы. Осмий является компонентом износостойких сплавов для изготовления опорных штифтов и вращающихся осей в приборах высокой точности. Родий, обладающий высокой отражательной способностью, наносят в качестве защитных покрытий

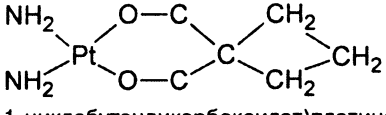
на зеркала высокоточных приборов. Из сплава осмия и иридия готовят наконечники перьевых ручек («золотое перо»). На основе платины и палладия готовят катализаторы, снижающие содержание оксида углерода(II) и углеводородов в выхлопных газах автомобилей. Платину и палладий используют в ювелирном деле, применяют для изготовления специальных медалей и памятных монет.

Медико-биологическое применение элементов семейства платины ограничено. Оксид осмия(VIII) применяется в гистологии для окрашивания препаратов тканей. Следует иметь в виду, что $OsO_4$, как и $RuO_4$, очень ядовит. Палладий используют в зубопротезировании. Из сплава платины с иридием изготавливают проволочные электроды в кардиостимуляторах.

Для лечения онкологических заболеваний применяют комплексные соединения платины: цисплатин и карбоплатин. Цисплатин (*цис*-дихлородиамминплатина, *цис*-ДДП) вступает в организме в конкурентные отношения с фрагментами, образованными донорными атомами азота пуриновых и пиримидиновых оснований, входящих в состав ДНК:



Реакция приводит к блокированию участков, принимающих участие в процессе передачи генетической информации. Образование прочных соединений в результате обмена двух лигандов $Cl^-$ в *цис*-ДДП на атомы азота нуклеиновых оснований происходит благодаря геометрическому соответствию: расстояние между атомами азота в цепи ДНК примерно соответствует расстоянию между атомами азота в *цис*-ДДП. Цисплатин повреждает клетки не только злокачественной опухоли, но и здоровые. Аналогичным действием обладает карбоплатин



Цис-диамино(1,1-циклобутандикарбоксилат)платина (карбоплатин)

# 13.9. Элементы IB группы

## 13.9.1. Распространенность в природе и характеристика элементов

Все металлы IB группы известны человечеству с глубокой древности, поскольку медь, серебро и золото встречаются в природе в самородном виде. Медь относится к достаточно распространенным элементам: ее кларк составляет $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ % (25-я позиция). Серебро и особенно золото относятся к редким элементам: их кларки равны соответственно $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ % и $5{,}0 \cdot 10^{-8}$ % (67-я и 74–75-я позиции). Медь — абсолютно эссенциальный элемент, а серебро и золото — примесные элементы с умеренно выраженной токсичностью.

Медь и серебро встречаются в природе преимущественно в виде соединений с серой: $Cu_2S$ (халькозин), CuS (ковелин), $CuFeS_2$ (халькопирит), $Ag_2S$ (аргентит). Самородное золото всегда содержит в той или иной степени примеси других металлов (меди, серебра, семейства платиновых металлов), поэтому имеет разный цвет (белый, зеленый, желтый, оранжевый, красный). Примеси серебра и реже золота содержатся во многих полиметаллических рудах, откуда их извлекают в значительных количествах.

Некоторые физико-химические параметры элементов IB группы приведены в табл. 13.6.

Медь, серебро и золото обладают исключительно высокой электрической проводимостью и теплопроводностью. По этим свойствам они превосходят все остальные металлы.

Хотя электронная конфигурация валентного слоя атомов элементов IB группы в основном состоянии одинакова: $ns^1(n-1)d^{10}$, устойчивые валентные состояния для них различны. Это обусловлено влиянием

**Таблица 13.6.** Физико-химические параметры элементов IB группы

| | Медь | Серебро | Золото |
|---|---|---|---|
| Цвет | красный | белый | желтый |
| $t_{плавл}$, °C | 1084 | 962 | 1064 |
| Плотность, г/см$^3$ | 8,9 | 10,5 | 19,3 |
| $R_{атом}$, пм | 128 | 144 | 144 |
| $E_{иониз,1}$, кДж/моль | 746 | 731 | 890 |
| $E_{иониз,2}$, кДж/моль | 1958 | 2073 | 1980 |
| $E_{иониз,3}$, кДж/моль | 3555 | 3361 | 2900 |

электронов внутренних слоев. Конфигурация $4d^{10}$ более устойчива, чем $3d^{10}$ или $5d^{10}$. Это находит отражение в том, что конфигурация $4d^{10}$ возникает уже у предшественника серебра — палладия в результате перехода с 5*s*-подуровня на 4*d*-подуровень сразу двух электронов. Как следствие особой устойчивости $4d^{10}$ конфигурации, устойчивой степенью окисления серебра в соединениях является +1 ($4d^{10}$), значительно менее устойчивы степени окисления +2 ($4d^9$) и +3 ($4d^8$). Наиболее устойчивая степень меди +2 ($3d^9$), менее устойчивы соединения меди +1 ($3d^{10}$), соединения меди +3 и +4 известны в очень небольшом числе. Золото, как и предшествующие элементы этой группы, также может образовывать соединения со степенью окисления + 1 ($5d^{10}$), однако существенно более устойчивыми являются соединения золота +3, соответствующие конфигурации $5d^8$. Использование атомом золота бóльшего (по сравнению с Cu и Ag) числа электронов для образования связей обусловлено отталкиванием электронов, находящихся на 4*f*-подуровне. Максимальная степень окисления золота в синтезированных в настоящее время соединениях равна +5.

## 13.9.2. Химические свойства простых веществ

В свободном состоянии металлы IB группы малоактивны; их активность закономерно снижается с увеличением порядкового номера — от меди к золоту.

Молекулярным кислородом окисляется только медь. В зависимости от условий проведения реакции могут образоваться разные оксиды:

$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$$
$$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$$

Оксид меди(I) образуется при более высокой температуре, чем оксид меди(II), или же при окислении в условиях недостатка кислорода.

Серебро окисляется озоном:

$$4Ag + 4O_3 \rightarrow Ag_2O \cdot Ag_2O_3 + 4O_2$$

Золото не окисляется ни кислородом, ни озоном.

С серой реагируют медь и серебро, при этом образуются сульфиды, содержащие металл в степени окисления +1, например:

$$2Cu + S \rightarrow Cu_2S$$

Все металлы IB группы окисляются галогенами. Медь реагирует с хлором и бромом при комнатной температуре, а фтором окисляется

только при повышенной температуре: реакция затруднена из-за образования поверхностной пленки фторида меди. Во всех случаях образуются галогениды меди(II); только в реакции с иодом образуется иодид меди(I). Серебро окисляется всеми галогенами при повышенной температуре. Золото реагирует при комнатной температуре только с бромом. Наименьшей активностью по отношению к золоту обладает фтор. Иод реагирует с золотом только при повышенной температуре, однако иод в водном растворе иодида калия действует на золото уже при комнатной температуре:

$$2Au + I_2 + 2KI \rightarrow 2K[AuI_2]$$

При попадании иодной настойки на ювелирные изделия из золота на них появляется темное пятно, легко удаляемое водой.

Металлы IB группы не взаимодействуют с водородом, углеродом и азотом.

Несмотря на низкую активность, медь и серебро не вполне устойчивы в обычных условиях к атмосферному воздуху, содержащему углекислый газ и следы сероводорода. Медь медленно реагирует во влажном воздухе с $O_2$ и $CO_2$, при этом образуется основной карбонат меди светло-зеленого цвета:

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow (CuOH)_2CO_3$$

Этой реакцией объясняется появление на поверхности изделий из медьсодержащих сплавов налета зеленого цвета, например на скульптурных памятниках. Природный минерал малахит также является основным карбонатом меди(II).

Серебро медленно реагирует с сероводородом и кислородом в присутствии влаги:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$$

Этой реакцией объясняется почернение со временем изделий из серебра (столовое серебро, ювелирные изделия).

В стандартном состоянии ион $H_3O^+$ не может окислить ни один из металлов рассматриваемой группы, поэтому они не реагируют с водой, разбавленной серной кислотой, фосфорной кислотой, уксусной кислотой, т. е. с такими кислотами, в которых единственно возможным окислителем является H(+1). Медь реагирует с иодоводородной кислотой (причина этого явления будет рассмотрена в разделе 18.5) и при определенных условиях обратимо реагирует с соляной и бромоводородной кислотами. При комнатной температуре медь медленно растворяется в разбавленной соляной или серной кислоте; о протекании

реакции можно судить по появлению голубого цвета раствора, характерного для гидратированных ионов меди(II) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, например:

$$2Cu + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$$

Очевидно, что окислителем в этой и подобных реакциях является кислород воздуха.

Медь и серебро при повышенной температуре обратимо реагируют с газообразным хлороводородом. Золото не реагирует с галогеноводородами ни при каких условиях.

Металлы IB группы можно окислить с помощью кислот, функцию окислителя в которых играет анион. Медь при комнатной температуре окисляется концентрированной серной кислотой, а также азотной кислотой любой концентрации:

$$Cu + 2H_2SO_4\ (конц) \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$3Cu + 8HNO_3\ (разб) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$Cu + 4HNO_3\ (конц) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Серебро также окисляется азотной кислотой при обычных условиях, но с концентрированной серной кислотой взаимодействует только при нагревании. Примеры реакций:

$$2Ag + 2H_2SO_4\ (конц) \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$3Ag + 4HNO_3\ (разб) \rightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

Золото устойчиво по отношению к азотной и серной кислотам, но реагирует с безводной селеновой кислотой при температуре около 200 °C (напомним, что селеновая кислота обладает более сильными окислительными свойствами, чем серная, см. раздел 12.5.2):

$$2Au + 6H_2SeO_4 \rightarrow Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O$$

При обычных условиях золото окисляется царской водкой: смесью концентрированных HCl и $HNO_3$. Хлороводород обратимо взаимодействует с концентрированной азотной кислотой, образуя атомарный хлор, который и окисляет золото. Суммарное уравнение можно представить так:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$$

Золото растворяется также в соляной кислоте, насыщенной хлором.

Металлы IB группы образуют устойчивые цианидные комплексы $[Me(CN)_2]^-$. Это обусловливает возможность перевода меди, серебра и

золота в раствор в виде цианидных комплексов. Медь растворяется в концентрированном растворе NaCN или KCN в отсутствии воздуха:

$$2Cu + 4KCN + 2H_2O \rightarrow 2K[Cu(CN)_2] + 2H_2\uparrow + 2KOH$$

Серебро и золото растворяются в растворах цианидов только в присутствии кислорода, в частности:

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

Приведенная реакция используется для выделения золота из смесей в промышленных масштабах.

### 13.9.3. Свойства соединений меди(I), серебра(I) и золота(I)

Как уже отмечалось, степень окисления +1 наиболее устойчива для серебра. Серебро образует оксид темно-коричневого цвета $Ag_2O$, обладающий выраженными основными свойствами: он взаимодействует с кислотами, образуя соли, например:

$$Ag_2O + 2HClO_4 \rightarrow 2AgClO_4 + H_2O$$

Водная суспензия оксида серебра(I) поглощает углекислый газ из воздуха:

$$Ag_2O + CO_2 \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow$$

Сульфид серебра(I) также проявляет основные свойства, что доказывается образованием тиокомплексов с сульфидами кислотного характера, например:

$$Ag_2S + Sb_2S_3 \rightarrow 2Ag[SbS_2]$$
$$Ag_2S + As_2S_5 \rightarrow 2Ag[AsS_3]$$

Оксид серебра(I) с водой не взаимодействует. Большинство солей серебра(I) нерастворимо в воде. Галогениды серебра AgCl (белого цвета), AgBr (светло-желтого цвета) и AgI (лимонно-желтого цвета) светочувствительны, причем степень их разложения прямо пропорциональна времени воздействия света.

Одной из немногих растворимых солей серебра(I) является нитрат. Ионы серебра(I) находятся в растворе практически в негидратированном состоянии. Водный раствор $AgNO_3$ имеет нейтральную реакцию среды, т. е. ионы $Ag^+$ не подвергаются гидролизу. Это косвенно указывает на то, что гидроксид серебра AgOH, соответствующий оксиду $Ag_2O$, должен быть сильным основанием, однако достоверных сведе-

ний о существовании этого гидроксида нет. Действие щелочей на охлажденный до 0 °С раствор нитрата серебра приводит сразу к образованию оксида:

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$$

В степени окисления +1 серебро образует многочисленные комплексы как анионные, так и катионные. Реакции комплексообразования часто используют для перевода в растворимое состояние нерастворимых соединений серебра, например:

$$Ag_2O + 4KSCN + H_2O \rightarrow 2[Ag(SCN)_2] + 2KOH$$
$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$
$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$
$$AgI + 2KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2] + KI$$

Комплексные соединения серебра(I) с координационным числом 2 имеют линейную формулу (*sp*-гибридизация орбиталей атома серебра).

Соединения серебра(I) обладают окислительными свойствами, например:

$$2K[Ag(CN)_2] + Zn \rightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2Ag\downarrow$$
$$2[Ag(NH_3)_2]OH + RCH{=}O \rightarrow 2Ag\downarrow + NH_4RCOO + 3NH_3 + H_2O$$

Первая из приведенных реакций используется для выделения серебра из растворов его комплексных соединений. Вторая реакция широко применяется в функциональном органическом анализе для обнаружения альдегидной группы (реакция «серебряного зеркала»).

Восстановительные свойства соединений серебра(I) выражены слабо, поскольку более высокие степени окисления серебра неустойчивы. Оксид серебра(I), в частности, окисляется озоном до оксида серебра(I, III):

$$4Ag_2O + 2O_3 \rightarrow 2(Ag_2O \cdot Ag_2O_3) + O_2$$

Медь в степени окисления +1 образует оксид, небольшое число средних солей и комплексные соединения.

Оксид меди(I) $Cu_2O$, как и $Ag_2O$, не реагирует с водой и имеет основный характер, что подтверждается его реакциями с кислотами, например:

$$Cu_2O + 2HCl \rightarrow 2CuCl + H_2O$$

Достоверных сведений о существовании гидроксида, соответствующего $Cu_2O$, нет.

Сульфид меди(I) обладает основными свойствами, как и сульфид серебра(I), например:

$$Cu_2S + As_2S_3 \rightarrow 2Cu[AsS_2]$$
$$3Cu_2S + Sb_2S_5 \rightarrow 2Cu_3[SbS_4]$$

Оксид меди(I) $Cu_2O$ обладает окислительно-восстановительной двойственностью, например:

$$Cu_2O \text{ (восстановитель)} + 6HNO_3 \rightarrow 2Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 3H_2O$$
$$Cu_2O \text{ (окислитель)} + H_2 \rightarrow 2Cu + H_2O \text{ (при нагревании).}$$

В среде разбавленной серной кислоты оксид меди(I) диспропорционирует:

$$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu\downarrow + H_2O$$

Сульфат меди(I) $Cu_2SO_4$ можно получить окислением меди безводной серной кислотой при высокой температуре. Однако в водном растворе эта соль не существует вследствие диспропорционирования:

$$Cu_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu$$

Все средние соли меди(I) или нерастворимы в воде (например, CuCl, $Cu_2S$), или неустойчивы в водном растворе ($Cu_2SO_4$). Комплексообразование стабилизирует степень окисления +1 для меди: многие комплексные соединения меди(I) растворимы и устойчивы в водном растворе. Как и серебро(I), медь(I) образует устойчивые комплексы с аммиаком, тиосульфат-ионом, тиоцианат-ионом, цианид-ионом в качестве лигандов, например:

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Cu(NH_3)_2]OH$$
$$CuI + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Cu(S_2O_3)_2] + NaI$$

Обычных, некомплексных соединений золота(I) известно еще меньше, чем аналогичных соединений меди(I). Все они нерастворимы в воде (например AuCl, AuCN, $Au_2S$), а при нагревании их водных суспензий, как и в случае солей меди(I), происходит диспропорционирование, например:

$$3AuCl + H_2O \rightarrow H[AuCl_3OH] + 2Au\downarrow$$

Для соединений золота(I) характерна окислительно-восстановительная двойственность. Они могут быть окислителями, как, например, в реакции:

$$2K[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2Au\downarrow$$

В то же время соединения золота(I) окисляются многими окислителями до соединений с более устойчивой степенью окисления +3.

Золото(I) образует комплексы, во многом сходные с комплексами серебра(I) и меди(I). Аммиакаты золота(I) содержат во внутренней координационной сфере галогенид-ионы, т. е. являются электронейтральными, например $[Au(NH_3)_3Br]$.

У соединений элементов IB группы с электронной конфигурацией $d^{10}$ нет неспаренных электронов на *d*-подуровне, поэтому большинство из них не имеет окраски.

## 13.9.4. Свойства соединений меди(II) и серебра(II)

Как уже отмечалось, среди элементов IB группы устойчивая степень окисления +2 характерна только для меди.

Оксид меди(II) CuO и соответствующий ему гидроксид $Cu(OH)_2$ обладают слабоамфотерными свойствами. Проявляя основные свойства, они легко реагируют с большинством кислот, образуя соли меди(II), в частности:

$$CuO + 2HBr \rightarrow CuBr_2 + H_2O$$
$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O$$

При сплавлении оксида меди(II) с оксидами щелочных или щелочноземельных металлов образуются купраты(II), например:

$$CuO + Na_2O \rightarrow Na_2CuO_2$$

В этом проявляются кислотные свойства CuO. В водной среде комплексные купраты голубого цвета состава $[Cu(OH)_4]^{2-}$ образуются только при действии на $Cu(OH)_2$ предельно концентрированных растворов щелочей:

$$Cu(OH)_2 + 2KOH \rightarrow K_2[Cu(OH)_4]$$

При использовании менее концентрированных растворов щелочей может возникнуть эффект кажущегося растворения осадка, однако в этом случае гидроксокомплекс не образуется, а осадок переходит в коллоидное состояние.

Таким образом, основные свойства оксида меди(II) преобладают над кислотными. Ослабление основных и усиление кислотных свойств по мере увеличения степени окисления элемента проявляются и в сульфидах меди. В отличие от сульфида меди(I) сульфид меди(II) не образует тиокомплексы с кислотными сульфидами, а проявляет

тенденцию к образованию двойных солей. Одна из них, халькопирит $CuFeS_2$, является очень устойчивой: образовавшись в период формирования земной коры, сульфид железа(II)–меди(II) находится в природе в достаточно больших количествах в настоящее время.

Оксид меди(II) не реагирует с водой и его гидроксид получают косвенно, действуя на растворимые соли меди(II) разбавленными растворами щелочей:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

В растворе ионы меди(II) находятся в гидратированном виде: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Аквакомплексы меди(II) имеют голубую окраску.

Гидроксид меди(II) — слабое основание, поэтому растворимые соли меди(II) подвергаются гидролизу, за счет чего водные растворы приобретают кислую реакцию среды:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \leftrightarrows [Cu(H_2O)_3OH]^+ + H_3O^+$$

Все растворимые соли меди(II) кристаллизуются из водных растворов в форме кристаллогидратов, например $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Пентагидрат сульфата меди(II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ синего цвета при прокаливании теряет кристаллизационную воду и превращается в белый сульфат меди(II) $CuSO_4$. Реакция образования $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ из безводного $CuSO_4$ используется для абсолютизации этанола (удаления следов воды).

Соединения меди(II) обладают умеренными окислительными свойствами. В водной среде под действием достаточно сильных восстановителей медь(II) восстанавливается, как правило, до меди(I), например:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$$

Суспензия $Cu(OH)_2$ в растворе щелочи — реактив на альдегидную группу:

$$RCH{=}O + 2Cu(OH)_2 + OH^- \rightarrow RCOO^- + Cu_2O\downarrow + H_2O$$

Характерным признаком этой реакции является образование красного осадка $Cu_2O$ при небольшом нагревании. Сильные восстановители, например метаналь, восстанавливают медь(II) до металлической меди:

$$HCH{=}O + 2Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2Cu\downarrow + 4H_2O$$

В отсутствии альдегидов происходит разложение гидроксида меди(II) с образованием черного осадка CuO:

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO\downarrow + H_2O$$

Восстановительные свойства соединений меди(II) не очень выражены, так как более высокая степень окисления (+3) малоустойчива. Окислить медь(II) можно только с помощью сильных окислителей, например с помощью пероксодисульфатов или гипохлоритов в щелочной среде:

$$2Cu(OH)_2 + (NH_4)_2S_2O_8 + 2NaOH \rightarrow Cu_2O_3\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

$$2Cu(OH)_2 + NaClO + 2NaOH \rightarrow 2Na[Cu(OH)_4] + NaCl$$

Медь(II) образует большое число комплексных соединений. Комплексы меди(II) с биолигандами имеют чрезвычайно важное значение для метаболизма, особенно для окислительно-восстановительных реакций. Комплексы меди(II) с координационным числом 4 могут иметь как тетраэдрическую, например $Cs_2[CuBr_4]$, так и плоскоквадратную форму, например $(NH_4)_2[CuCl_4]$. Галогенидные тетраэдрические комплексы имеют, как правило, зеленую окраску, а плоскоквадратные — оранжевую.

Плоскоквадратные комплексы меди(II) часто рассматривают как сильно искаженные октаэдры, в котором заместители в аксиальном положении значительно удалены от плоскости квадрата и практически утрачивают связь с атомом меди. Например, комплекс $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ (октаэдр) является фактически плоскоквадратным $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, потому что длина связей Cu–O в этом комплексе значительно превышает длину связей Cu–N.

Комплексы с координационным числом 5, например $[Cu(NO_2)_3(py)_2]$ (py = пиридин), имеют форму тригональной бипирамиды, а с координационным числом 6, например $[Cu(NO_2)_6]^{4-}$, — октаэдра.

Соединения серебра(II) малочисленны. Фторид серебра(II) образуется в результате прямого элементного синтеза. Известен также оксид AgO. Бóльшая часть соединений серебра(II) — комплексные с плоскоквадратной геометрией, например $[Ag(py)_4]^{2+}$.

Соединения золота(II) до настоящего времени получены не были. Некоторые соединения золота имеют формулы, в которых формально рассчитанная степень окисления оказывается равна +2, например $Cs[AuCl_3]$ или $AuSO_4$. Реально эти соединения содержат золото в разных степенях окисления: +1 и +3, поэтому формулы должны быть представлены так: $Cs_2[Au^{I}Cl_2][Au^{III}Cl_4]$ и $Au^{I}Au^{III}(SO_4)_2$.

### 13.9.5. Свойства соединений металлов IB группы в степени окисления +3 и выше

Степень окисления +3 характерна практически только для золота. Золото образует оксид золота(III) $Au_2O_3$, химические свойства которого укладываются в общую закономерность: усиление кислотных свойств по мере увеличения степени окисления. Оксид золота(III) обладает достаточно выраженными кислотными свойствами. С водой он не реагирует, а соответствующий ему гидроксид AuOOH получается косвенно.

Оксид золота(III) реагирует как со щелочами, так и с кислотами, но и в том, и в другом случае образуются анионные комплексы золота(III), в частности:

$$Au_2O_3 + 8HCl \rightarrow 2H[AuCl_4] + 3H_2O$$
$$Au_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Au(OH)_4]$$

Ион $Au^{3+}$ в водном растворе не существует, а некомплексные соли золота(III), например галогениды, подвергаются необратимому гидролизу, например:

$$AuCl_3 + 2H_2O \rightarrow [AuCl_3(OH)] + H_3O^+$$

Таким образом, реакции с кислотами, которые приводили бы к образованию средних солей золота(III), не известны. Отсутствие основной функции у метагидроксида золота(III) AuOOH обусловило его тривиальное название: золотая кислота.

Кислотные свойства соединений золота(III) прослеживаются и на других примерах. Аммиачный комплекс золота(III) в отличие от аммиачного комплекса золота(I) не реагирует с кислотами, а слабо диссоциирует по кислотному типу. Сравните:

$$[AuNH_3Cl] + HCl \rightarrow AuCl\downarrow + NH_4Cl$$
$$[Au(NH_3)_4]^{3+} + H_2O \rightarrow [Au(NH_3)_3NH_2]^{2+} + H_3O^+$$

Сульфид золота(III) в отличие от сульфидов меди(I) и серебра(I) образует тиокомплексы не с кислотными, а с основными сульфидами, например:

$$Au_2S_3 + Na_2S \rightarrow 2Na[AuS_2]$$

Подавляющее большинство соединений золота(III) — комплексные.

Соединения золота(III) обладают окислительными свойствами. Приведем примеры двух реакций восстановления тетрахлороаурата(III) водорода:

$$H[AuCl_4] + 3KI \rightarrow AuI\downarrow + I_2 + HCl + 3KCl$$
$$2H[AuCl_4] + 3H_2S \rightarrow 2Au\downarrow + 3S\downarrow + 8HCl$$

Этот пример иллюстрирует общую закономерность: более сильный восстановитель ($H_2S$) вызывает более глубокое восстановление (до $Au^0$).

Медь образует оксид $Cu_2O_3$, кислотные свойства которого в соответствии с общей тенденцией должны быть выражены более явно, чем у оксида CuO. На самом деле оксид $Cu_2O_3$ реагирует с концентрированными щелочами, образуя гидроксокупраты(III):

$$Cu_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Cu(OH)_4]$$

Оксид меди(III) — сильный окислитель:

$$Cu_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2CuCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

Сильными окислительными свойствами обладает также и оксид серебра(I,III):

$$2(Ag_2O \cdot Ag_2O_3) + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Ag_2SO_4 + O_2\downarrow + 2H_2O$$

Неустойчивые степени окисления Cu(III) и Ag(III) стабилизируются до определенной степени комплексообразованием. Примеры таких комплексных соединений: $K_3[CuF_6]$, $K[AgF_4]$. Как правило, комплексы Ag(III) более устойчивы, чем комплексы Cu(III).

Степень окисления +4 известна только для меди: получены $Cs_2[CuF_6]$ и $CuO_2$. Степень окисления +5 известна только для золота: получены $AuF_5$ и некоторые соединения, содержащие ион $[AuF_6]^-$, например $Cs[AuF_6]$ и $[KrF][AuF_6]$.

## 13.9.6. Применение

Медь как относительно дешевый материал, обладающий высокой электрической проводимостью, в большом количестве используют для изготовления проводов. Широко применяют сплавы меди: бронзу (10% олова), мельхиор (30% никеля, по 1% железа и марганца), латунь (40% цинка), нейзильбер (20% цинка и 15% никеля). Медь входит в состав практически всех сплавов для изготовления монет.

Серебро и золото как значительно более коррозионно-устойчивые материалы с высокой электрической проводимостью используют для изготовления контактов в радиоэлектронной и медицинской аппаратуре, от безотказности которой зависит часто не только здоровье, но и жизнь пациента. Серебро используют в больших количествах для изготовления припоев. Серебряные катализаторы применяют в органическом синтезе (получение формальдегида из метанола, оксида этилена из этилена и др.). Золото применяют для изготовле-

ния тонких пленок для линз и отражателей в инфракрасной аппаратуре. Сплавы серебра с медью и золота с медью применяют для изготовления ювелирных изделий. Серебро и золото значительно способствовали становлению нашей цивилизации: став выразителями стоимости, они в течение длительного времени были основой товарно-денежных отношений. Для крупной торговли использовали золото, для мелкой — серебро (соотношение стоимости этих металлов в древних государствах принималось 10:1).

Некоторые соли серебра применяют как компоненты светочувствительных слоев фотобумаги, фото- и кинопленки (преимущественно AgBr, а также AgCl, AgI, $Ag_3PO_4$). В электрооптических и электроакустических устройствах применяют $Ag_3[SbS_3]$. Ряд гальванических элементов и аккумуляторов содержат в качестве твердых электролитов $Ag_2S$ и AgI, а оксид $Ag_2O \cdot Ag_2O_3$ применяют для изготовления электрода в серебряно-цинковых аккумуляторах. Соединения серебра нашли применение как компоненты люминофоров (AgF), детекторов космических излучений и оптических деталей ИК-спектрометров (AgCl), составов для поглощении оксида углерода(II) в противогазах ($Ag_2O$). Хромат серебра $Ag_2CrO_4$ — пигмент для керамики; для серебрения зеркал применяется $AgNO_3$. Для разгона туч используют иодид серебра, на кристаллах которого быстро конденсируются капельки воды, в результате чего возникает искусственный дождь или снег. Соли серебра широко применяют в аналитической химии как реагенты в качественном и количественном анализе (аргентометрия).

Соединения золота используют очень ограниченно. Для золочения фарфора и окраски стекол применяют хлорид золота(III).

## 13.9.7. Медико-биологическое значение

**Медь.** В настоящее время известны следующие медьсодержащие белки организма человека: церулоплазмин, супероксиддисмутаза, тирозиназа, дофамингидроксилаза, группа аминооксидаз, включающая очень важный фермент лизилоксидазу, и цитрохром-с-оксидаза. Все эти ферменты обеспечивают протекание с нужной скоростью окислительно-восстановительных метаболических реакций. Роль меди в редокс-процессах объясняется существованием двух близких устойчивых (в комплексных соединениях) степеней окисления (+1 и +2), между которыми возможны обратимые переходы. Все перечисленные медьсодержащие белки играют ключевую роль в обмене веществ разных классов, поэтому недостаток меди в организме является причиной различных микроэлементозов.

Центральную роль в обмене меди играет печень; до 80% усвоенной организмом меди выделяется с желчью. Всасывание ионов меди происходит в желудке и тонкой кишке за счет образования комплексов со специальным бел-

ком — металлотионеином. Важную роль в транспорте меди играют белок транскупреин и трипептид, состоящий из остатков глицина, гистидина и лизина. Ионы меди вообще имеют большое сродство к имидазольному ядру гистидина.

Церулоплазмин — основной медьсодержащий белок плазмы, содержащий в молекуле по четыре атома Cu(I) и Cu(II). Помимо транспортной функции, он, по всей видимости, влияет на редокс-равновесие Fe(III) ⇆ Fe(II), что необходимо для обмена железа. В ряде случаев при дефиците меди концентрация церулоплазмина снижается, что может стать причиной анемии.

Функция тирозиназы заключается в гидроксилировании тирозина. Эта одна из общих реакций синтеза меланина — пигмента кожи и волос. При снижении активности тирозиназы возникает депигментация, описанная как для человека (альбинизм), так и для ряда сельскохозяйственных животных (овец, индюков и др.). Для биологических экспериментов специально были выведены животные-альбиносы (морские свинки, крысы и кролики).

Дофамингидроксилаза необходима для синтеза катехоламинов: адреналина (гормон) и норадреналина (медиатор). При недостаточности дофамингидроксилазы и цитохром-с-оксидазы, фермента терминального этапа окисления в электронотранспортной цепи (подробнее см. в разделе 18.6), развиваются нейродегенеративные процессы.

Особенно отчетливо в клиническом отношении проявляется снижение активности лизилоксидазы, обеспечивающей окисление $NH_2$-групп боковых цепей лизина до альдегидных групп. Этот процесс необходим для формирования зрелого коллагена — белка соединительной ткани. Отдельные цепи коллагена образуют между собой поперечные сшивки за счет взаимодействия альдегидной группы и аминогруппы (по типу оснований Шиффа) или двух альдегидных групп (по типу кротоновой конденсации). При сниженной активности лизилоксидазы возникают различные поражения соединительной ткани.

Роль супероксиддисмутазы рассмотрена в разделе 17.7.

К медьдефицитным состояниям относят болезнь Марфана, сопровождающуюся тяжелой патологией сердечно-сосудистой системы (деструкция эластических мембран аорты и формирование аневризм), болезнь Менкеса, обусловленную нарушением процесса поступления меди в кровеносное русло из клеток слизистой желудка и тонкой кишки, синдром Элерса—Данло, проявляющийся в аномальном формировании кровеносных сосудов и склонности к кровоизлияниям, повышенной растяжимости и ранимости кожи, эмфиземе легких, перфорациях кишечника и т. д.

Тяжелой патологией обмена меди является гепатоцеребральная дистрофия (болезнь Вильсона). В основе этого заболевания лежит нарушение выделения печенью меди, в результате чего она накапливается в больших количествах в самой печени, а также в ЦНС, в роговице глаза (образуется кольцо зеленого цвета, что характерно для многих соединений меди) и в почках. У здоровых людей только 4% абсорбированной организмом меди выделяется с мочой; при гепатоцеребральной дистрофии концентрация меди в моче значительно уве-

личивается (гиперкупририя). Избыток меди в ЦНС, печени и почках резко тормозит протекание там окислительно-восстановительных реакций из-за окисления меркапто-групп –SH активных центров ферментов и коферментов, например липоевой кислоты. В то же время избыток меди в указанных органах приводит к значительному уменьшению церулоплазмина в плазме и, следовательно, доступности меди для включения ее в активные центры ферментов в других органах. Лечение гепатоцеребральной дистрофии проводят с помощью хелатотерапии (см. раздел 16.3).

У многих животных имеется еще одна оксидаза– уратоксидаза, обеспечивающая превращение мочевой кислоты в аллантоин. У человека этот фермент отсутствует, поэтому подагра, обусловленная накоплением мочевой кислоты и ее солей, — заболевание, специфическое для человека.

Химия медьсодержащих природных соединений еще недостаточно изучена. Так, например, в головном мозге найдены медьсодержащие пептиды (нейрокупреин, альбокупреин и др.), функции которых пока не известны. В то же время субстраты, посредством которых медь влияет на обмен холестерина (недостаток меди приводит к гиперхолестеринемии), воспалительные и аутоиммунные процессы, синтез нейропептидов, надежно не идентифицированы. Предполагают, что некоторые из них также могут содержать медь.

У моллюсков и некоторых членистоногих имеется специальный медьсодержащий белок гемоцианин, функционирующий как переносчик кислорода, аналогично гемоглобину млекопитающих. Вопреки названию этот белок не содержит гема. В настоящее время в природе найдено только одно соединение гема с медью — зеленый пигмент турацин в перьях африканской птицы.

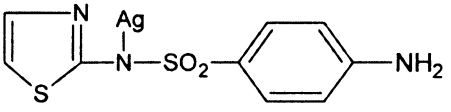
При длительном воздействии избыточных количеств меди возникает гиперкупреоз, при этом могут развиться язвенная болезнь желудка и поражение слизистой оболочки рта. На деснах появляется красная полоса. Отравление соединениями меди возможно при употреблении растительных продуктов, содержащих пестициды. Профессиональное отравление медью возможно у рабочих, занятых на обогащении и переработке медных руд («медная лихорадка»).

Концентрация меди в плазме увеличивается при некоторых заболеваниях (бронхиальная астма, инфаркт миокарда, новообразования и др.).

**Серебро.** Эссенциальность серебра не установлена ни для одного биологического вида. Большинство исследователей относят серебро к потенциально токсичным элементам с предполагаемой канцерогенностью. Избыточное количество серебра, поступившего в организм человека, откладывается в субэпителиальных слоях кожи, вызывая появление серых и коричневых пятен (аргироз).

Еще в античные времена было установлено, что вода, хранившаяся в серебряных кубках и чашах, долго сохранялась без изменения вкуса и запаха. На этом основании в средние века соединения серебра широ-

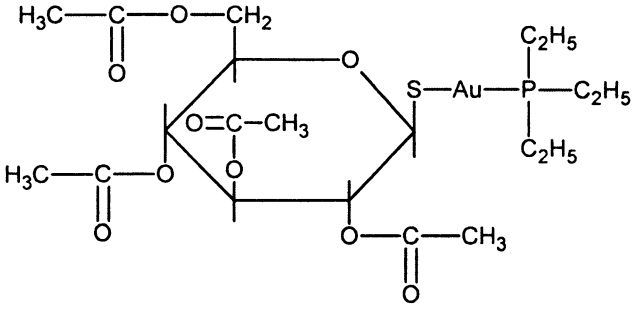
ко применялись для лечения больных, например для очищения крови. Значительно позднее нитрат серебра применялся внутрь для лечения хронических гастритов и язвенной болезни желудка. Бактерицидное действие серебра и его соединений используется и сейчас. В современной медицине нитрат серебра и коллоидные растворы серебра (протаргол, содержащий около 8% серебра, и колларгол, содержащий около 70% серебра) ограниченно применяют как вяжущие, противовоспалительные, а в больших концентрациях — как прижигающие средства. Препараты серебра вытесняются современными и более эффективными антибактериальными препаратами (сульфаниламидами и антибиотиками). Заслуживает внимания применение комбинированного препарата, содержащего сульфаниламид и серебро: сульфатиазол серебра:




Сульфатиазол серебра

**Золото.** Как и серебро, золото рассматривается как потенциально токсичный элемент, но с предполагаемой иммунотоксичностью. Золото применяют в стоматологии для протезирования. Несмотря на большую инертность этого металла, в ряде случаев отмечается аллергическая реакция на установку золотых протезов. Такая же проблема возникает при пластических операциях, заключающихся в армировании лица тонкими золотыми нитями. В организме золото накапливается в тканях головного мозга; объяснения этому феномену пока не найдено. В отличие от меди и серебра золото из организма выводится преимущественно с мочой.

Золото ингибирует меркапто-группы –SH. Это свойство соединений золота используется для снижения активности гидролитических ферментов, которые при ревматоидном артрите высвобождаются из лизосом и разрушают белки соединительной ткани, повреждая суставы. При введении препаратов золота уменьшается концентрация иммуноглобулинов и ревматоидного фактора. Ранее в лечебной практике применяли тиомалат золота (миокризин) $Au–S(CH_2COONa)_2$, тиосульфат золота (санокризин), комплексное соединение золота(I) с тиоглюкозой (солганол), криазанол $(Au–S–CH_2–CHOH–CH_2SO_3)_2Ca$. В настоящее время базисным золотосодержащим препаратом для лечения ревматоидного артрита является ауранофин:



Ауранофин

Препараты золота являются достаточно токсичными и имеют много побочных эффектов. Для лечения онкологических заболеваний используют радиоактивный изотоп золота $^{198}Au$ (период полураспада 186 дней). Поступление избыточных количеств золота, вызывающее поражение почек и диарею, реально наблюдается только при профессиональной деятельности или передозировке золотосодержащих препаратов.

## 13.9.8. Аналитические реакции на ионы меди и серебра

Для обнаружения ионов $Cu^{2+}$ используют реакцию образования амминокомплекса. При осторожном добавлении раствора аммиака к анализируемому раствору в присутствии солей меди сначала образуется осадок основной соли сине-зеленого цвета, а при добавлении избытка реагента осадок растворяется с образованием раствора интенсивно-синего цвета:

$$2CuSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow (CuOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$
$$(CuOH)_2SO_4 + 8NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 + [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Ионы меди(II) при добавлении щелочей образуют гелеобразный осадок голубого цвета $Cu(OH)_2$, разлагающийся при нагревании до температуры кипения с образованием черного осадка оксида меди(II):

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO\downarrow + H_2O$$

Если в анализируемый раствор предварительно добавить винную, лимонную кислоты или глицерин, осаждения ионов меди(II) щелочью не происходит.

Для обнаружения ионов серебра используют сочетание реакций осаждения и комплексообразования. Сначала на анализируемый рас-

твор действуют соляной кислотой. В присутствии ионов серебра образуется белый творожистый осадок хлорида серебра. Затем к осадку добавляют избыток аммиака, в результате чего осадок переходит в неокрашенный раствор:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$
$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

## 13.10. Элементы IIB группы

### 13.10.1. Распространенность в природе и характеристика элементов

В IIB группу входят цинк, кадмий и ртуть. Ртуть относится к 7 металлам древности. Цинк в древности был известен в виде латуни: самые ранние найденные изделия датируются 1500 г. до н. э. Имеются основания считать, что металлический цинк начали получать в V в до н. э. В истории химии открытие металлического цинка датируют очень осторожно: до 1500 г. Кадмий был открыт в 1817 г. немецким химиком Ф. Штромейером.

Цинк — достаточно распространенный элемент: кларк $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ %, 28–29-я позиции. Кадмий и ртуть в природе распространены значительно меньше: их кларки равны $7{,}6 \cdot 10^{-6}$ % и $7{,}0 \cdot 10^{-7}$ % соответственно (62 и 69-я позиции). Металлы IIB группы встречаются в природе преимущественно в виде сульфидных руд: ZnS (вюрцит и сфалерит), CdS (гриконит), HgS (киноварь). Цинк образует также карбонатную руду $ZnCO_3$ (смитсонит). Ртуть встречается также в самородном виде.

Цинк — абсолютно эссенциальный элемент. Кадмий относится к условно эссенциальным элементам с ярко выраженной токсичностью. Ртуть — примесный высокотоксичный элемент.

Электронная конфигурация атомов в невозбужденном состоянии: $(n-1)d^{10}ns^2$. Цинк и кадмий в соединениях имеют степень окисления только +2, а ртуть — +1 и +2. Степень окисления ртути + 1 объясняется образованием кластерного иона $[-Hg-Hg-]^{2+}$ (сокращенно $Hg_2^{2+}$, запись $Hg^+$ ошибочна) по донорно-акцепторному механизму:

$$Hg^0\underset{6s}{\boxed{\uparrow\downarrow}} + \underset{6s}{\boxed{\ }}\ Hg^{2+} \rightarrow [Hg\overset{\sigma\text{-Связь}}{\boxed{\uparrow\downarrow}}\ Hg]^{2+}$$

## 13.10.2. Свойства простых веществ

Металлы IIB группы — серебристо-белые (в чистом виде) металлы. На воздухе они покрываются оксидно-карбонатными пленками, поэтому не имеют характерного для многих металлов блеска. Все металлы IIB группы легкоплавкие, ртуть — единственный жидкий при обычных условиях металл. Некоторые физико-химические параметры рассматриваемых металлов приведены в табл. 13.7.

Ртуть образует сплавы (амальгамы) с большинством металлов. При обычных условиях они жидкие или имеют пастообразную консистенцию.

Активность металлов убывает от цинка к ртути. Все металлы при сжигании в воздухе образуют оксиды: ZnO, CdO, HgO. В реакции с галогенами образуются галогениды. Цинк окисляется хлором, бромом и иодом в водном растворе при комнатной температуре. Кадмий и ртуть реагируют с галогенами при повышенной температуре, но реакция ртути с иодом протекает при обычных условиях. Ртуть с галогенами образует галогениды в двух разных степенях окисления. Например, реакция с хлором при незначительном нагревании (≈ 70 °C) приводит к образованию $HgCl_2$, а при более высокой температуре (≈ 250 °C) образуется $Hg_2Cl_2$. Все металлы рассматриваемой группы окисляются серой, причем ртуть — при комнатной температуре:

$$Hg + S \rightarrow HgS$$

Эта реакция используется для связывания небольшого количества разлившейся ртути.

На воздухе цинк медленно окисляется на поверхности, при этом протекают реакции:

$$2Zn + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Zn(OH)_2$$
$$2Zn + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow Zn_2CO_3(OH)_2$$

**Таблица 13.7.** Физико-химические параметры элементов IIB группы

| | Цинк | Кадмий | Ртуть |
|---|---|---|---|
| $t_{плавл}$, °C | 420 | 320 | −39 |
| Плотность, г/см$^3$ | 7,1 | 8,7 | 13,6 |
| $R_{атом}$, пм | 137 | 152 | 155 |
| $E_{иониз.1}$, кДж/моль | 906 | 868 | 1007 |
| $E_{иониз.2}$, кДж/моль | 1733 | 1631 | 1810 |
| $E_{иониз.3}$, кДж/моль | 3833 | 3616 | 3300 |

Защитная пленка образуется и на поверхности кадмия. Цинк и кадмий могут в стандартном состоянии окислиться ионом $H_3O^+$, а ртуть — нет. При обычных условиях цинк и кадмий не окисляются водой, потому что защищены поверхностными пленками, однако при высоких температурах и цинк, и кадмий реагируют с водяным паром, в частности:

$$Cd + H_2O \rightarrow CdO + H_2\uparrow \ (\approx 350\ ^\circ C)$$

Цинк и кадмий легко окисляются кислотами, в которых единственным окислителем является $H^{+1}$ (HCl, разбавленная $H_2SO_4$, $H_3PO_4$ и др.), например:

$$Zn + 2CH_3COOH \rightarrow Zn(CH_3COO)_2 + H_2\uparrow$$

Ртуть в такие реакции не вступает.

Все металлы IIB группы окисляются азотной кислотой и концентрированной серной кислотой. Цинк как более активный металл восстанавливает азот и серу до более низких степеней окисления. Сравните:

$$Zn + 5H_2SO_4\ (конц.) \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$
$$Hg + 2H_2SO_4\ (конц.) \rightarrow HgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$4Zn + 10HNO_3\ (оч.\ разб.) \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
$$6Hg + 8HNO_3\ (разб.) \rightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Обратите внимание, что в последней реакции образуется нитрат ртути(I). Для получения нитрата ртути(II) используют горячую концентрированную кислоту:

$$Hg + 4HNO_3\ (конц.) \rightarrow Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Цинк — единственный *d*-элемент, окисляющийся водным раствором аммиака в отсутствие кислорода:

$$Zn + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow$$

## 13.10.3. Свойства соединений

Основные свойства оксидов усиливаются в ряду: $ZnO \rightarrow CdO \rightarrow HgO$. Оксид цинка ZnO и соответствующий ему гидроксид $Zn(OH)_2$ обладают выраженными амфотерными свойствами:

$$ZnO + H_2O + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$
$$ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$
$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$$

Амфотерными свойствами ZnO и $Zn(OH)_2$ объясняется легкость растворения цинка в растворах щелочей:

$$Zn + 2H_2O + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow$$

Оксид кадмия коричневого цвета и гидроксид кадмия обладают преимущественно основными свойствами. Гидроксокомплекс кадмия образуется только при длительном кипячении суспензии $Cd(OH)_2$ с концентрированным раствором щелочи:

$$Cd(OH)_2 + 4NaOH \rightarrow Na_4[Cd(OH)_6]$$

Гидроксокомплекс кадмия устойчив только в концентрированном растворе щелочи и при его разбавлении разрушается.

Оксид цинка и оксид кадмия не реагируют с водой, их гидроксиды в виде белых гелеобразных осадков получаются действием щелочей на водные растворы солей, например:

$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow$$

Оксид ртути(II) желтого или красного цвета обладает только основными свойствами.

Катионы цинка $Zn^{2+}$ и кадмия $Cd^{2+}$ находятся в водном растворе в виде гидратированных ионов состава $[Me(H_2O)_4]^{2+}$ или $[Me(H_2O)_6]^{2+}$, поэтому большинство солей указанных металлов выделяется из раствора в виде кристаллогидратов. Гидроксиды цинка и кадмия — слабые основания, поэтому их соли гидролизуются по катиону (кислая реакция среды).

В концентрированных растворах солей цинка и кадмия образуются полиядерные комплексы, например:

$$2[Zn(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Zn_2(H_2O)_{10}(OH)]^{3+} + H_3O^+$$

Строение соединений ртути имеет ряд особенностей: ее галогениды $HgCl_2$, $HgBr_2$, $HgI_2$ и цианид $Hg(CN)_2$ являются молекулярными, а не ионными соединениями. Это линейные молекулы с *sp*-гибридизацией атомных орбиталей ртути. Как следствие они не являются электролитами и хорошо растворяются в некоторых неполярных растворителях.

Один из немногих примеров растворимых в воде солей ртути(II) — нитрат ртути $Hg(NO_3)_2$. В водном растворе он полностью гидролизуется в соответствии с уравнениями (в зависимости от условий):

$$Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow HgOHNO_3\downarrow + HNO_3$$
$$Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow HgO\downarrow + 2HNO_3$$

Нитрат ртути(II) в водном растворе может существовать только в присутствии азотной кислоты, предотвращающей гидролиз. Ион $Hg^{2+}$ образует в этом случае, по всей вероятности, неустойчивый аквакатион $[Hg(H_2O)_2]^{2+}$.

Соединения ртути менее устойчивы, чем соединения цинка и кадмия. Ртуть, например, не образует гидроксиды. Соединения ртути(I) в целом менее устойчивы, чем соединения ртути(II) и склонны к диспропорционированию. Иодид ртути(I) легко разлагается на свету:

$$Hg_2I_2 \rightarrow HgI_2 + Hg$$

Особенно наглядно проявляется диспропорционирование при попытке получения в водном растворе некоторых солей ртути(I), например:

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO\downarrow + Hg\downarrow + H_2O$$
$$Hg_2^{2+} + H_2S \rightarrow HgS\downarrow + Hg\downarrow + 2H^+$$

Соединения ртути(I) проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Примеры реакций окисления и восстановления ртути(I):

$$2Hg_2(NO_3)_2 \text{ (восстановитель)} + O_2 + 4HNO_3 \rightarrow 4Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$$
$$2Hg_2(NO_3)_2 \text{ (окислитель)} + Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2Hg\downarrow$$

Нитрат ртути(I) $Hg_2(NO_3)_2$ — одна из немногих растворимых солей ртути(I). Для предотвращения гидролиза в раствор добавляют азотную кислоту, а для предотвращения самопроизвольного диспропорционирования на дно сосуда наливают немного металлической ртути.

Ионы $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg_2^{2+}$ и $Hg^{2+}$ — хорошие комплексообразователи. Цинк образует преимущественно комплексы с координационным числом 4 тетраэдрической конфигурации, кадмий — с координационным числом 6 октаэдрической конфигурации. Для ртути в комплексных соединениях характерны оба координационные числа: 4 и 6. Ионы $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$ и $Hg^{2+}$ образуют прочные амминокомплексы, например:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

Устойчивость амминокомплексов уменьшается от цинка к ртути. Амминокомплекс ртути(II) образуется только в присутствии солей аммония. При проведении реакции между солями ртути(II) и аммиаком в отсутствие солей аммония образуется амидопроизводное ртути, например:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg(NH_2)Cl\downarrow + NH_4Cl$$

При кипячении солей ртути(II) с концентрированным раствором аммиака образуется производное нитриддиртути, в частности:

$$2HgCl_2 + 4NH_3 + H_2O \rightarrow (Hg_2N)Cl \cdot H_2O\downarrow + 3NH_4Cl$$

Устойчивость комплексов с галогенид-ионами $[MeX_4]^{2-}$ возрастает от цинка к ртути и от хлора к иоду. Галогенидные комплексы цинка, например $K_2[ZnI_4]$, малоустойчивы и могут быть отнесены скорее к двойным солям. Комплексы кадмия устойчивее, например желтый сульфид кадмия, не растворимый, как большинство сульфидов *d*-металлов в воде, растворяется в концентрированном растворе хлорида натрия:

$$CdS + 4NaCl \rightarrow Na_2[CdCl_4] + Na_2S$$

Особая устойчивость комплекса $[HgI_4]^{2-}$ определяет возможность растворения ртути в иодоводородной кислоте:

$$Hg + 4HI \rightarrow H_2[HgI_4] + H_2\uparrow$$

По той же причине нерастворимый в воде сульфид ртути(II) переходит в раствор при избытке иодид-ионов:

$$HgS + 4KI \rightarrow K_2[HgI_4] + K_2S$$

Как уже упоминалось (см. раздел 12.4.3), смесь тетрагидраргирата(II) калия и гидроксида калия называется реактивом Несслера и является очень чувствительным реактивом на аммиак.

Катионы металлов IIB группы образуют устойчивые цианидные комплексы $[Me(CN)_4]^{2-}$.

## 13.10.4. Применение

Цинк входит в состав многих сплавов, преимущественно вместе с медью. Цинкование, т. е. создание тонких поверхностных пленок цинка, предохраняет изделия из стали и чугуна от коррозии. Из цинка изготавливаются электроды некоторых химических источников тока.

Соединения цинка широко используют в самых разных областях народного хозяйства. Их применяют в качестве люминофоров (борат, силикат, сульфид, селенид, теллурид, фторид); лазерных материалов (селенид), приемников ИК-излучения (теллурид). Многие соли цинка применяют в качестве протравы при крашении тканей (ацетат, нитрат), для отбеливания бумаги (сульфат, хлорид), составов для консервации древесины (арсенат, ацетат, гексафторосиликат, формиат, фторид). Некоторые соединения цинка применяют в качестве пигментов художественных и малярных красок (оксид — белый, хромат — лимонно-желтый). Обратим внимание, что с некоторыми сое-

динениями цинка возможен контакт в бытовых условиях. Оксид цинка и стеарат цинка входят в состав косметических кремов и пудр. Стеарат цинка применяют как вспомогательное средство при формовании медицинских таблеток, а также в пищевой промышленности для предотвращения комкования муки. Фосфид цинка — родентицид. В качестве микроудобрения в сельском хозяйстве применяют белый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Кадмий входит в состав некоторых сплавов, применяемых для изготовления подшипников, типографских клише, а также в атомной энергетике для регулирующих стержней реакторов. Кадмий используют для изготовления электродов в некоторых гальванических элементах, например отрицательный электрод в элементе Вестона изготавливается из амальгамы кадмия.

Соли кадмия применяются как электролиты в кадмиевых гальванических элементах (сульфат, фторид, хлорид), пигменты для стекла и фарфора (вольфрамат, сульфид). Некоторые соединения кадмия обладают свойствами полупроводников (арсенид, сульфид, теллурид). Звезды московского Кремля окрашены в рубиновый цвет селенидом кадмия. Для нанесения пленки из кадмия (кадмирования) на стальные изделия чаще всего применяют цианид кадмия. Использование соединений кадмия ограничивается их очень высокой токсичностью.

Ртуть как уникальный жидкий проводник электричества электронного типа применяется в различных областях электротехники, в том числе для электрохимического получения гидроксида натрия и хлора. Металлическая ртуть используется в некоторых измерительных приборах, в том числе медицинского назначения (термометры, высокоточные манометры и др.). Использование ртутного капельного электрода лежит в основе полярографии, очень важного электрохимического метода анализа (подробнее см. в главе 22). Некоторые лампы дневного света заполнены парами ртути.

Соединения ртути применяют в качестве добавок к электролитам в различных химических источниках тока как полупроводниковые материалы. Практически все соединения ртути обладают сильными антисептическими свойствами, поэтому они применяются в качестве добавок к необрастающим краскам для морских судов и в сельском хозяйстве как фунгициды. Использование соединений ртути в качестве пигментов для красок (HgO, HgS) ограничено их высокой токсичностью.

Соли ртути применяют в органическом синтезе как реагенты, например $HgF_2$ для фторирования, $Hg(NO_3)_2$ для нитрования ароматических соединений и как катализаторы. Однако в последнее время этапы синтеза с использованием ртутьсодержащих веществ стараются заменить другими, экологически более безопасными. Многие соединения ртути используются в аналитической химии в качественном и количественном анализе. В настоящее время их стараются использовать только при очевидной необходимости.

## 13.10.5. Медико-биологическое значение

**Цинк.** Цинк является уникальным микроэлементом: он входит в состав активных центров ферментов всех шести классов, т. е. катализирует реакции гидролиза, окислительно-восстановительные реакции, реакции переноса групп, реакции конденсации и изомеризации.

Цинк в большинстве случаев образует сильно искаженные тетраэдрические структуры, приспособленные для выполнения каталитических функций относительно конкретных субстратов. Цинксодержащие активные центры ферментов могут быть сильно напряженными еще до связывания с субстратом. Помимо каталитической функции цинк может выполнять также структурную функцию (стабилизацию третичной структуры белка) и регуляторную функцию.

Во всех организмах цинк входит в состав карбоангидразы (карбонатдегидратазы), катализирующей обратимую реакцию:

$$H_2CO_3 \leftrightarrows CO_2 + H_2O$$

В отсутствие фермента эта реакция протекает со скоростью, не обеспечивающей физиологические потребности организма.

В настоящее время среди всех цинксодержащих ферментов больше всего известно гидролаз, причем наиболее важными и хорошо изученными являются щелочная фосфатаза и фруктозо-1,6-дифосфатаза. Считают, что цинксодержащие ферменты обеспечивают протекание 27 реакций. Механизм действия двух цинксодержащих ферментов (карбоксипептидазы А и карбоангидразы) будет рассмотрен в главе 16 (раздел 16.2.2).

Ион цинка находится в активном центре всех нуклеотидилтрансфераз, например ДНК- и РНК-полимераз, необходимых для передачи генетической информации. Если учесть, что ионы цинка необходимы для стабилизации структуры ДНК и РНК и входят в состав аминоацил-тРНК-синтетаз, то становится ясной исключительно важная роль цинка в работе генетического аппарата клетки.

Цинк является структурным компонентом некоторых оксидоредуктаз. В отличие от марганца, железа, меди и молибдена, способных менять степень окисления, находясь в активных центрах ферментов, цинк во всех металлоферментах всегда имеет степень окисления +2. Каталитическая функция цинка в оксидоредуктазах обусловлена способностью оттягивать на себя электронную плотность (функция кислоты Льюиса). Одной из важных цинксодержащих оксидоредуктаз является алкогольдегидрогеназа, ускоряющая окисление первичных и вторичных спиртов, в том числе этанола из спиртных напитков. Алкогольдегидрогеназа присутствует почти во всех организмах,

включая растения. Алкогольдегидрогеназа печени человека содержит 4 атома цинка в молекуле фермента, причем ионы цинка осуществляют и регуляторную функцию.

Обмен цинка в организме тесно связан с обменом других микроэлементов, в первую очередь меди. Конкурентные отношения цинк — медь в организме опосредованы металлотионеином, с помощью которого происходят всасывание и транспорт ионов меди и цинка. Оба элемента индуцируют синтез металлотионеина на уровне транскрипции РНК, однако цинк обладает более выраженным эффектом; в то же время медь связывается с металлотионеином прочнее, чем цинк. Вследствие этого повышенное по сравнению с нормой поступление в организм цинка приводит к дефициту меди.

Цинк защищает в организме меркаптогруппы –SH ферментов от их окисления ионами $Cu^{2+}$ и $Fe^{3+}$.

В настоящее время известно, что цинк принимает участие в кальцификации и способствует заживлению ран, однако механизмы этого влияния недостаточно изучены. Цинк входит в состав белка околоушных слюнных желез густина. Этот белок необходим для нормальных вкусовых ощущений.

В целом цинк не является особо токсичным элементом, и в норме его избыточное количество быстро выводится из организма, в то время как медь может депонироваться в организме на случай ее возможного дефицита. Цинкизбыточные состояния не очень характерны для организма человека. Гораздо более серьезную проблему представляют цинкдефицитные состояния.

Основным транспортным белком цинка в плазме является альбумин. Абсорбция цинка значительно зависит от доли белка в рационе. Чем богаче белком пища, тем полнее всасывается цинк. Поскольку цинк — структурный компонент ферментов самых разных классов, цинкдефицитные состояния могут проявляться по-разному. В настоящее время к цинкдефицитным заболеваниям относят болезнь Прасада, проявляющуюся в нарушении роста (карликовость), половом недоразвитии (неразвитые семенники и предстательная железа), железодефицитную анемию.

Ионы цинка пролонгируют действие инсулина, поэтому некоторые его препараты содержат $Zn^{2+}$.

Для профилактики и лечения цинкдефицитных состояний используют для приема внутрь сульфат цинка, глюконат цинка и аспартат цинка. Сульфат цинка входит в состав поливитаминных препаратов, содержащих микроэлементы. В редких случаях сульфат цинка назначают в качестве рвотного средства.

Местное применение сульфата цинка оказывает антисептическое, вяжущее, подсушивающее и противовоспалительное действие. С такими же целями применяют оксид цинка в составе различных мазей, паст, линиментов, свечей (мазь цинковая, паста салицилово-цинковая

или паста Лассара, линимент окиси цинка, присыпка детская, свечи «Нео-Анузол») и др.

Ацетат цинка входит в состав зубных цементов.

**Кадмий.** Эссенциальность кадмия остается под вопросом, однако наибольший интерес этот элемент вызывает в связи с его высокой токсичностью. Антропогенная загрязненность этим элементом такова, что большинство людей получают дозы кадмия выше безопасных (по рекомендации ВОЗ допустимая суточная доза установлена на уровне 70 мкг), а жители больших городов — близкие к токсическим и даже токсические (в среднем до 150 мкг). Таким образом, если эссенциальность кадмия и будет когда-нибудь доказана, при сложившейся ситуации кадмиевый дефицит для живых организмов вряд ли возникнет, так как для биосферы в целом характерно кадмийизбыточное состояние.

Кадмий наряду со свинцом и ртутью входит в тройку наиболее опасных элементов-токсикантов. Особая опасность связана со следующими его свойствами: 1) кадмий поступает в организм не только через желудочно-кишечный тракт, но и через органы дыхания; 2) в организме отсутствует гомеостатический механизм регуляции содержания кадмия, поэтому он является кумулятивным токсикантом с чрезвычайно длительным периодом полувыведения (около 25 лет), и его концентрация в тканях постоянно повышается с возрастом; 3) кадмий является антиметаболитом некоторых элементов, но в первую очередь цинка, и выключает из работы большое число ферментов, играющих ключевую роль в метаболизме; 4) кадмий накапливается преимущественно в «критических органах»: печени и почках; 5) кадмий проникает через плаценту, оказывая тератогенное действие.

Основные источники кадмиевого загрязнения атмосферы — сжигание угля и мазута на тепловых электростанциях, газовые выбросы производств, связанных с производством и использованием кадмия. Эти же производства ответственны в первую очередь за загрязнение воды соединениями кадмия. Свой вклад вносит также неправильная утилизация кадмийсодержащих изделий и материалов (бытовые батарейки, краски, металлы с кадмированным покрытием). Использование кадмированных покрытий для изготовления тары, предназначенной для хранения пищевых продуктов, в большинстве стран законодательно запрещено. Вода содержит повышенную концентрацию солей кадмия около рудников, на которых добываются полиметаллические руды. Загрязнение почвы происходит за счет внесения как минеральных удобрений, особенно суперфосфата, так и органических, например навоза.

Существуют организмы, избирательно накапливающие кадмий. Среди растений — это табак, содержащий до 2 мг кадмия в 1 кг сухого веса. Сигаретный дым содержит значительную концентрацию аэрозольного CdO, поражающего легкие с последующим вероятным развитием рака легкого. При выкуривании пачки сигарет в организм поступает 15–18 мг кадмия. В 1976 г. ВОЗ включил кадмий в список канцерогенов для человека.

Повышенное содержание кадмия в донных отложениях обусловливает повышенную его концентрацию в водорослях, моллюсках, ракообразных. Морепродукты, в особенности устрицы, особенно богаты кадмием. Жители приморских районов, в рационе которых морепродукты занимают важное место, подвергаются значительно большей нагрузке кадмием по сравнению с жителями, у которых потребление морепродуктов не в традиции.

О токсичности кадмия стало известно примерно в середине XIX в., однако истинная его опасность стала очевидной в XX в., когда в 1938 г. была впервые описана острая профессиональная интоксикация соединениями кадмия со смертельными исходами и в 1946 г. — эндемическое заболевание «итаи-итаи» в префектуре Тояма в Японии. В последнем случае источником сверхтоксического поступления кадмия был рис, выращенный на полях, орошавшихся из реки, в верхнем течении которой был рудник. Основные признаки болезни — деформации скелета, боли в пояснице и мышцах ног. При отравлении кадмием вокруг шеек зубов появляются характерные золотистые кольца.

Повышенная концентрация соединений кадмия в атмосфере вызывает заболевания органов дыхания (ринит, фарингит, бронхит), при длительном профессиональном контакте может развиться эмфизема легких, у курильщиков высок риск рака легких. Кадмиевый ринит — одна из форм хронического кадмиоза человека.

Кадмий оказывает выраженное нефротоксическое действие. При кадмиевой интоксикации с мочой выделяется большое количество белка (протеинурия), причем появление в моче некоторых белков, например $\beta_2$-микроглобулина, рассматривается как диагностический признак именно кадмиевой интоксикации. Нефротоксическое действие кадмия может иметь значительный латентный период. Описаны случаи тяжелой протеинурии, возникавшей спустя 9–10 лет после того, как был прекращен контакт с соединениями кадмия. Кадмиевая нефропатия также относится к кадмиозам.

Кадмий является причиной размягчения костей (остеомаляции), как при болезни «итаи-итаи». Остеомаляция может быть следствием поражения почек, для которого характерно повышенное выведение из организма $Ca^{2+}$ (гиперкальцурия), $HPO_4^{2-}$ и $H_2PO_4^-$ (гиперфосфатурия), т. е. потеря организмом минеральных компонентов костной ткани. Предполагают, что кадмий активирует щелочную фосфатазу, что способствует деминерализации костной ткани; ингибирует фермент, способствующий образованию активной формы витамина D из неактивной, что препятствует минерализации; подавляет всасывание кальция из желудочно-кишечного тракта. Кадмиевую остеомаляцию рассматривают как отдельную форму кадмиоза.

Еще одной формой кадмиоза считают нейротоксический синдром (головные боли и головокружение, тремор, нарушение обоняния и др.).

Установлено, что ионы кадмия вызывают апоптоз некоторых специализированных клеток. Кадмий оказывает токсическое действие на репродуктивную функцию, поражая семенники. Влияние кадмия на развитие гипертонической болезни и кардиомиопатии достоверно не установлено.

Доля кадмия, поступающего в организм через желудочно-кишечный тракт, не превышает 4–5%; у женщин в среднем больше, чем у мужчин. Всасывание кадмия подавляется ионами цинка и кальция, солями желчных кислот. Уровень усвоения аэрозольного кадмия достигает 80%. В организме кадмий связывается преимущественно с металлотионеином. Кадмий в большей степени, чем цинк, индуцирует синтез металлотионеина, что можно рассматривать как естественную систему детоксикации. Однако комплекс кадмия с металлотионеином настолько прочен, что обычные препараты, используемые для детоксикации организма при отравлениях тяжелыми металлами, малоэффективны, в то время как металлотионеин является одним из важнейших звеньев регуляции гомеостаза меди и цинка. Выведению кадмия из организма через почки способствуют женские половые гормоны (эстрогены), поэтому содержание кадмия в организме женщин ниже, чем у мужчин, особенно в почках.

В некоторых случаях кадмиевый токсикоз ослабляется введением препаратов цинка. Препараты селена предупреждают кадмиевое поражение семенников.

Соединения кадмия в современной медицине не используются, однако в ряде стран соли кадмия ранее использовались в ветеринарии как антигельминтные и антисептические препараты.

**Ртуть.** Ртуть наряду со свинцом и кадмием является одним из наиболее опасных элементов-токсикантов. Ртуть — наиболее летучий металл. В результате естественного испарения ртути из земной коры (десятки тонн ежегодно) ее концентрация в атмосфере превышает концентрацию любого металла. Кроме того, ртуть — один из металлов древности, всегда привлекавший человечество своими необычными свойствами, вследствие чего ему всегда находили применение.

Первоначально ртуть рассматривали как прародитель всех металлов и с ней проводили длительные и масштабные, по временам начального периода становления естествознания, эксперименты. На разных этапах развития цивилизации ртуть и ее соединения применяли для дубления кож, изготовления зеркал (в виде амальгамы олова), извлечения золота и серебра, нанесения золотых покрытий (так первоначально золотились купола церквей). Ртуть использовали для создания взрывателей в зенитных снарядах, выпрямителей электрического тока, как теплоноситель на электростанциях. Широкое при-

менение ртути без должных мер безопасности приводило к тому, что в разные времена люди разных профессий и слоев общества подвергались хронической, а иногда и острой интоксикации ртутью.

Профессиональному ртутному отравлению подвергались и врачи, так как с медицинскими целями ртуть начали применять очень давно. Еще до недавнего времени жидкую ртуть для лечения заворота кишок принимали внутрь; мазь, содержащую ртуть, втирали в кожу при заболевании суставов, сифилисе, кожных паразитарных заболеваниях (способ приготовления серой ртутной мази, содержащей 30% по массе металлической ртути, можно найти и в некоторых современных рецептурных справочниках). Достаточно широко для лечения кожных заболеваний использовались и соединения ртути: оксид ртути(II) HgO (желтая ртутная мазь), амидохлорид ртути $HgNH_2Cl$ (белая ртутная мазь), сулема, или хлорид ртути(II) $HgCl_2$, каломель, или хлорид ртути(I) $Hg_2Cl_2$, оксицианид ртути(II) $Hg(CN)_2 \cdot HgO$. Амидохлорид ртути и сейчас используется в некоторых косметических средствах, в основном в кремах для отбеливания кожи. Препараты ртути повышают светочувствительность кожи и могут быть причиной фотодерматитов. Каломель еще в середине XX в. применяли как слабительное средство, в том числе в педиатрической практике (в некоторых странах каломель и теперь применяется с этой целью).

Особую опасность в настоящее время создает техногенное загрязнение биосферы ртутью. На тепловых электростанциях, сжигающих уголь, ежесуточно в атмосферу выбрасывается до 2,5 кг ртути. Для получения металлической ртути используются пирометаллургический метод, при котором потери ртути в окружающую среду достигают 5–7% от общей массы полученного металла. Элементная ртуть длительно задерживается в атмосфере — от нескольких месяцев до 2 лет. В радиусе 100 км от источника загрязнения парами ртути только около 60% ее выпадает в осадок. Ртуть хорошо адсорбируется почвой за счет образования прочных комплексов с гуминовыми кислотами.

В производстве хлора и каустической соды потери ртути составляют около 1 г на каждую тонну произведенного продукта. В странах с низкой социальной ответственностью граждан дополнительным и очень серьезным источником загрязнения биосферы ртутью являются мусоросжигающие и мусороперерабатывающие заводы, а также неконтролируемые промышленные сбросы.

Ртуть и ее соединения токсичны для всех организмов. Соединения ртути блокируют многие ферментные системы, связывая такие функциональные группы, как $-NH_2$, $-COOH$, $-SH$. Известно, что ртуть включается в состав тРНК, что сказывается на синтезе белков. Ионы ртути повышают в организме концентрацию свободных радикалов,

оказывающих повреждающее действие на многие биоструктуры, включая генетический аппарат клетки. Установлено, что ионы $Hg^{2+}$ нарушают сигнальные пути, обеспечивающие рост и дифференцировку клеток.

Токсический эффект ртути зависит от типа поступающих в организм веществ (металлическая ртуть, неорганические соединения, органические соединения), путей их поступления и дозы.

Пары ртути оказывают преимущественно нейротоксическое действие («ртутная неврастения», «ртутный тремор»). Острое отравление парами ртути практически всегда вызывается несчастными случаями и авариями, например пожарами на ртутных рудниках. Описаны летальные исходы таких отравлений. Хроническое отравление ртутью встречается гораздо чаще, проявляется оно, как правило, через несколько лет (до 10 лет) в форме микромеркуриализма (астеновегетативный синдром с психическими нарушениями, тахикардией, некрозом слизистой оболочки носа и др.). Хроническому отравлению парами ртути подвергаются научные работники и врачи, работающие в помещении, в котором была разлита ртуть, даже в небольшом количестве. Разбиваясь на мелкие шарики, ртуть образует большую поверхность испарения и как следствие значительное парциальное давление. В помещении, где находится пролившаяся ртуть, концентрация паров ртути может достигать 10 мг/м$^3$, в то время как для хронического отравления «достаточно» уже 0,05 мг/м$^3$. ПДК паров ртути в воздухе равна $3 \cdot 10^{-4}$ мг/м$^3$. Пролившуюся ртуть необходимо по возможности собрать полностью и обработать либо серой, либо хлоридом железа(III) для перевода в нерастворимые и малотоксичные формы — HgS и $Hg_2Cl_2$ соответственно.

Растворимые неорганические соединения ртути, поступающие через желудочно-кишечный тракт, вызывают нефротоксическое действие, предваряемое острым язвенно-некротическим гастроэнтеритом. Особенно опасно отравление сулемой, смертельная доза которой равна 0,5 г. Нитрат ртути(II) подвергается в желудочно-кишечном тракте необратимому гидролизу (см. раздел 13.10.3), в результате которого образуются малорастворимые и, следовательно, менее токсичные продукты. Аналогично гидролизуется сульфат $HgSO_4$. В молекуле хлорида ртути(II) связь Hg—Cl не ионная, а ковалентная, что обусловливает способность сулемы легко проникать в жировую ткань. Отравившиеся сулемой либо погибают к концу 1-й недели от анурии, либо выздоравливают через 2–3 недели. Характерное поражение почек при отравлении солями ртути получило название «сулемовой почки». Острое отравление солями ртути встречается чаще всего в результате трагических ошибок или суицидных попыток.

Отравление людей ртутью, находящейся в пищевых продуктах, чаще всего связано с наличием в них соединений метилртути $CH_3Hg^+$, например $CH_3HgCl$. Образование $CH_3Hg^+$ происходит преимущественно под действием

микроорганизмов, живущих в водоемах и особенно в донных отложениях. Биометилирование ртути осуществляется под действием метилкобаламина (см. раздел 13.7.3). Однако, как установлено в последнее время, алкилирование ртути может осуществляться и абиотически, т. е. без участия микроорганизмов. Производные метилртути в результате дальнейшего метилирования переходят в диметилртуть $(CH_3)_2Hg$ — малорастворимое и летучее соединение. Диметилртуть испаряется в атмосферу, где подвергается под действием радиации деметилированию с образованием производных метилртути $CH_3Hg^+$, сорбирующихся аэрозолями. Производные метилртути активно поглощаются планктоном, а затем по пищевой цепи через ракообразных и мелких рыб попадают в крупные рыбы (тунец, лосось и др.).

Производные метилртути хорошо усваиваются в желудочно-кишечном тракте человека (до 95%, в то время как адсорбция ртути неорганических солей находится на уровне 7%). Время жизни метилртути в клетке составляет примерно 70 сут, а катиона $Hg^{2+}$ — 4–5 сут. В 50-е годы XX в. в Японии около залива Минамата было зарегистрировано массовое отравление людей метилртутью, содержащейся в больших количествах в рыбе. Это было связано с тем, что в воды залива длительное время сбрасывались промышленные отходы, содержащие соединения ртути. С тех пор комплекс симптомов отравления метилртутью (парестезии, поражение ЦНС, нарушения зрения, речи, слуха) получил названия болезни Минамата. Метилртуть легко проникает через плаценту в плод и оказывает на него более сильное токсическое действие, чем на организм матери. Отравление новорожденных метилртутью проявлялось в виде церебрального паралича.

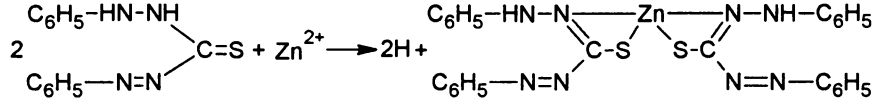
Такие органические соединения ртути, как гранозан, этилмеркурхлорид $C_2H_5HgCl$, этилмеркурфосфат, используются в качестве протравителей семян и могут быть источником сильнейших отравлений при нарушении правил работы с ядовитыми веществами. Первыми признаками отравления соединениями ртути являются ощущение «металлического» вкуса во рту, боли в животе, рвота и упадок сердечной деятельности. Средства экстренной помощи — активированный уголь, яичный белок, молоко, взвесь оксида магния.

Со второй половины XX в. применение соединений ртути в медицине резко ограничено в силу их высокой токсичности. Растворы сулемы в разведении 1:1000 применяют для дезинфекции одежды, белья и предметов ухода за больными. В ветеринарии применяют следующие соли: $Hg_2Cl_2$, $HgCl_2$, $HgI_2$, $Hg(CN)_2$. В стоматологии используют амальгамы серебра и цинка для пломбирования зубов, однако они вытесняются более эффективными и безопасными материалами.

## 13.10.6. Аналитические реакции на ионы цинка, кадмия и ртути

Для обнаружения ионов цинка используют возможность его гидроксида белого цвета растворяться как в аммиаке, так и в щелочи с образованием неокрашенных растворов.

Чувствительной является экстракционная реакция с дитизоном (дифенилтиокарбазоном). В пробирку помещают раствор дитизона в хлороформе (зеленого цвета), несколько капель уксусной кислоты, ацетата натрия и анализируемый раствор. В присутствии цинка слой хлороформа окрашивается в красный цвет:



Качественной реакцией на цинк является образование зелени Ринмана. На фильтровальную бумагу наносят каплю суспензии, полученной при добавлении к анализируемому раствору небольшого количества щелочи. Затем в полученное пятно добавляют раствор нитрата кобальта(II) и фильтровальную бумагу осторожно озоляют. Появление зеленого цвета золы указывает на наличие цинка:

$$2Zn(OH)_2 + 2Co(NO_3)_2 \rightarrow 2CoZnO_2 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Для обнаружения ионов кадмия применяют реакцию осаждения его сульфида желтого цвета сероводородом с последующим растворением осадка в насыщенном растворе хлорида натрия:

$$Cd^{2+} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2H^+$$

$$CdS + 4NaCl \rightarrow Na_2[CdCl_4] + Na_2S$$

Ион кадмия, как и ион цинка, образует окрашенный комплекс с дитизоном, однако $Cd(OH)_2$ белого цвета не растворяется в отличие от $Zn(OH)_2$ ни в щелочи, ни в аммиаке.

Для обнаружения иона ртути(I) $Hg_2^{2+}$ применяют осадительную реакцию образования мелкокристаллического осадка каломели белого цвета:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow$$

При обработке раствором аммиака осадок чернеет:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl\downarrow \text{ (белый)} + Hg\downarrow \text{ (черный)} + NH_4Cl$$

Для обнаружения иона ртути(II) $Hg^{2+}$ через анализируемый раствор медленно пропускают сероводород. В присутствии солей ртути(II) сначала образуется белый осадок $HgCl_2 \cdot 2HgS$, затем цвет осадка меняется на желто-красный, бурый и после завершения образования осадка HgS — на черный. Осадок сульфида ртути имеет ряд особенностей. Он, как уже отмечалось, растворяется в растворе сульфида натрия с образованием тиокомплекса $Na_2[HgS_2]$. Кроме того, высушенный сульфид ртути при нагревании примерно до 350 °С меняет цвет на красный.

Для обнаружения следов ртути в моче к пробе добавляют иодид калия: сначала появляется желтая окраска (образование $Hg_2I_2$), а затем — красная окраска (образование $HgI_2$).

## *Вопросы*

13.1. Постоянную степень окисления в соединениях имеют:
1) ртуть; 2) серебро; 3) цинк; 4) скандий; 5) кадмий.

13.2. При взаимодействии титана с концентрированной серной кислотой образуется:
1) $TiOSO_4$; 2) $[TiO(H_2O_2)]SO_4$; 3) $H_2[Ti(SO_4)_2O_2]$; 4) $Ti_2(SO_4)_3$;
5) $TiO_2 \cdot nH_2O$.

13.3. Диоксованадий-ион образуется при взаимодействии оксида ванадия(V):
1) с соляной кислотой; 2) с азотной кислотой; 3) с аммиаком;
4) с гидроксидом калия; 5) с водой.

13.4. Осадок $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ подвергается оксоляции с образованием:
1) $Cr(OH)_3$; 2) $[Cr(OH)_4(H_2O)_2]^-$; 3) CrOOH; 4) $Cr(OH)_2$; 5) $CrOH^{2+}$.

13.5. При взаимодействии хромат-иона с пероксидом водорода в кислой среде образуется:
1) $Cr_2O_5$; 2) $CrO_5$; 3) $Cr_2O_3$; 4) $CrO_3$; 5) CrO.

13.6. Молибден относится к группе элементов:
1) эссенциальных для всех организмов; 2) эссенциальных только для отдельных биологических видов; 3) условно-эссенциальных для организма человека; 4) примесных с высокой степенью токсичности.

13.7. Анионом гетерополикислоты является:
1) $W_{12}O_{42}^{10-}$; 2) $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$; 3) $V_3O_9^{3-}$; 4) $[RuCl_4O_2]$; 5) $[OsO_3N]^-$.

13.8. Гиперсидероз обусловлен наличием избытка в организме:
1) ртути; 2) марганца; 3) молибдена; 4) меди; 5) железа.

13.9. Взаимодействие оксида марганца(III) с соляной кислотой относится к:
1) кислотно-основным взаимодействиям; 2) внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции; 3) межмолекулярной окислительно-восстановительной реакции; 4) диспропорционированию; 5) комплексообразованию.

13.10. Для процесса азотфиксации, протекающего в клубеньковых бактериях, необходим фермент, содержащий:
1) молибден; 2) марганец; 3) ванадий; 4) никель; 5) кобальт.

13.11. Стабильных изотопов не имеют:
1) уран; 2) рутений; 3) технеций; 4) рений; 5) рутений.

13.12. Ярко-зеленая окраска характерна для иона $[M(H_2O)n]^{2+}$, в котором M:
1) никель; 2) кобальт; 3) цинк; 4) медь; 5) железо.

13.13. В карбониле железа координационное число центрального атома равно:
1) 3; 2) 4; 3) 5; 4) 6; 5) 8.

13.14. Внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакцией является взаимодействие:
1) метагидроксида кобальта(III) с разбавленной серной кислотой; 2) феррата натрия с водой; 3) хромата калия с серной кислотой; 4) гидроксида никеля(II) с пероксидом водорода; 5) метагидроксида марганца(III) с разбавленной серной кислотой.

13.15. Реакцию с 1-нитрозо-2-нафтолом используют для обнаружения:
1) $Fe^{2+}$; 2) $Ni^{2+}$; 3) $Cu^{2+}$; 4) $Zn^{2+}$; 5) $Co^{2+}$.

13.16. К характеристике никеля относятся утверждения:
1) условно-эссенциальный для организма элемент; 2) степень окисления +3 более устойчива, чем +2; 3) электронная конфигурация атома $[Ar]4s^23d^8$; 4) реагирует со всеми галогенами, образуя соединения состава $NiX_2$; 5) менее активен, чем железо и кобальт.

13.17. Кобальт входит в состав:
1) карбоангидразы; 2) витамина $B_{12}$; 3) цитохромов; 4) супероксиддисмутазы; 5) ксантиноксидазы.

13.18. Среди металлов семейства платины наименее устойчив к действию кислот:
1) осмий; 2) палладий; 3) родий; 4) иридий; 5) рутений.

13.19. С концентрированными растворами щелочей реагируют:
1) гидроксид палладия(II); 2) оксид осмия(VIII); 3) оксид родия(III); 4) оксид рутения(IV); 5) гидрат оксида платины(IV).

13.20. Среди перечисленных элементов наиболее распространенным в природе является:
1) цинк; 2) кадмий; 3) ртуть; 4) серебро; 5) молибден.

13.21. Наибольшее число металлоферментов образует:
1) цинк; 2) медь; 3) железо; 4) молибден; 5) марганец.

13.22. Все металлы IB группы вступают в реакцию с:
1) озоном; 2) водородом; 3) хлором; 4) азотом; 5) серой.

13.23. К плоскоквадратным комплексам относится:
1) $K[Cu(CN)_2]$; 2) $Cs_2[CuBr_4]$; 3)$(NH_4)_2[CuCl_4]$; 4) $[Cu(NO_2)_3(py)_2]$ (py = пиридин); 5) $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

13.24. Оксид серебра(I) как восстановитель реагирует с:
1) водой; 2) озоном; 3) углекислым газом; 4) хлорной кислотой; 5) аммиаком.

13.25. Необратимый гидролиз характерен для:
1) AgCl; 2) CuCl; 3) $CuCl_2$; 4) $AuCl_3$; 5) AuCl.

13.26. С уксусной кислотой вступают в реакцию:
1) медь; 2) железо; 3) цинк; 4) кадмий; 5) ртуть.

13.27. Все металлы IIB группы образуют:
1) галогениды $MX_2$; 2) аммиакаты $[M(NH_3)_4]^{2+}$; 3) гидроксиды $M(OH)_2$; 4) нитраты $M(NO_3)_2$; 5) сульфаты $MSO_4$

13.28. Болезнь Минамата обусловлена поступлением в организм:
1) солей кадмия; 2) метилртути; 3) карбонила никеля; 4) оксида осмия(VIII); 5) сулемы.

13.29. Осаждение сероводородом с последующим растворением сульфида в концентрированном растворе хлорида натрия является аналитической реакцией на ион:
1) $Cd^{2+}$; 2) $Zn^{2+}$; 3) $Hg^{2+}$; 4) $Hg_2^{2+}$.

# Глава 14

# ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ

## 14.1. Основные положения протолитической теории

В главе 3 были рассмотрены кислотно-основные реакции с позиций классической теории. В современной химии для описания реакций, сопровождающихся изменением кислотно-основных свойств реагирующих веществ, пользуются протолитической теорией (Дж. Бренстед, Т. Лоури, 1923 г.). Протолитическая теория шире трактует кислотно-основные взаимодействия по сравнению с классической теорией кислот и оснований С. Аррениуса.

В соответствии с положениями протолитической теории кислота — молекула или ион — донор протонов (HB); основание — молекула или ион — акцептор протонов (B). Молекула и ион (или два иона), отличающиеся по составу на один протон, называются *сопряженной* кислотно-основной парой. В водных растворах кислот и оснований всегда имеются две сопряженные пары, одну из которых образует вода.

### 14.1.1. Автопротолиз воды

Для воды характерна протолитическая амфотерность. Реакция самоионизации (автопротолиза) воды, в ходе которой протон от одной молекулы воды (кислоты) переходит к другой молекуле воды (основанию), описывается уравнением:

$$H_2O + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$$

Константа равновесия самоионизации воды равна:

$$K = \frac{\tilde{c}(H_3O^+)\tilde{c}(OH^-)}{\tilde{c}^2(H_2O)}.$$

Поскольку $c(H_2O)$ — величина постоянная (55,6 моль/л), то и произведение $Kc^2(H_2O)$ также величина постоянная. Она обозначается $K_w$ и называется *константой автопротолиза воды*.

$$K_w = \tilde{c}(H_3O^+)\tilde{c}(OH^-). \quad (14.1)$$

Иногда используют устаревшее название этой константы — ионное произведение воды. Константа автопротолиза воды при 25 °С равна $10^{-14}$. Используя это значение, можно рассчитать концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов в чистой воде:

$$\tilde{c}(H_3O^+) = \tilde{c}(OH^-) = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

В главе 6 (раздел 6.4.1) было приведено упрощенное определение водородного показателя pH. Водородный показатель введен в химическую практику датским химиком С. Серенсеном в 1909 г. Точно величина pH определяется как десятичный логарифм, взятый со знаком минус, активности ионов гидроксония $a(H_3O^+)$:

$$pH = -\lg a(H_3O^+). \quad (14.2)$$

Для приблизительных расчетов величины pH вместо активности используют молярную концентрацию протонов (ионов гидроксония) в растворе:

$$pH = -\lg c(H^+). \quad (14.2, а)$$

Аналогично величине pH можно определить величину pOH:

$$pOH = -\lg c(OH^-). \quad (14.2, б)$$

Поскольку для чистой воды соблюдается условие $c(H_3O^+) = c(OH^-)$, pH и pOH в этом случае равны между собой. Так, при 25 °С pH и pOH чистой воды равны 7:

$$pH = -\lg c(H_3O^+) = -\lg 10^{-7} = 7;$$
$$pOH = -\lg c(OH^-) = -\lg 10^{-7} = 7.$$

Таким образом, при 25 °С справедливо:

$$pH + pOH = 14.$$

Константа автопротолиза воды, как и любая термодинамическая константа, зависит от температуры. При температуре физиологического оптимума (310 К) $K_w = 2{,}40 \cdot 10^{-14}$, а значение pH чистой воды 6,81. Следовательно, раствор, имеющий при 25 °С pH 6,9, считается слабокислым, а раствор с таким же значением pH при 37 °С — слабощелочным. Для любой произвольно выбранной температуры справедливо:

$$pH + pOH = pK_w,$$

где $pK_w$ — показатель константы автопротолиза воды, т. е. десятичный логарифм константы автопротолиза, взятый со знаком минус.

Равновесия, устанавливающиеся в растворах между кислотами и сопряженными основаниями, называют *протолитическими*. Понятия «кислота» и «основание» являются относительными, так как одни и те же частицы, молекулы или ионы могут проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от партнера.

В дальнейшем любую кислоту будем обозначать «а», а основание — «b». Обозначениям «а», «b» приписывают индекс «1» или «2», при этом у основания и кислоты одной протолитической пары индекс одинаковый. Если одну из протолитических пар образует вода, то ей присваивается индекс «2»; в остальных случаях нумерация произвольная.

Реакции кислотной и основной диссоциации, нейтрализации, ионного гидролиза являются по существу реакциями переноса протона от кислоты к основанию, направление которых определяется соотношением силы кислот.

## 14.1.2. Сила кислот и оснований

Рассмотрим с позиций протолитической теории процесс диссоциации кислоты. Сила кислот определяется их способностью отдавать протон. Мерой этой способности служит константа кислотности $K_a$. В водном растворе для произвольной кислоты HB функцию основания выполняет вода:

$$\underset{a_1}{HB} + \underset{b_2}{H_2O} \leftrightarrows \underset{a_2}{H_3O^+} + \underset{b_1}{B^-}$$

Константа равновесия в соответствии с законами термодинамики имеет следующий вид:

$$K = \frac{\tilde{c}(B^-)\tilde{c}(H_3O^+)}{\tilde{c}(HB)\tilde{c}(H_2O)}.$$

Поскольку $c(H_2O)$ = const, произведение $Kc(H_2O)$ также является постоянной величиной, оно численно равно константе кислотности:

$$K_a = \frac{\tilde{c}(B^-)\tilde{c}(H_3O^+)}{\tilde{c}(HB)}. \qquad (14.3)$$

Величины констант кислотности приведены в табл. 14.1.

Чем больше константа кислотности, тем сильнее кислота. Например, уксусная кислота сильнее, чем циановодородная кислота, так как $K_a(CH_3COOH) = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$; $K_a(HCN) = 1 \cdot 10^{-9}$. Для удобства расчетов и записи часто пользуются не самими константами, а их показателями,

т.е. десятичными логарифмами, взятыми со знаком минус: $pK_a = -\lg K_a$. Величину $pK_a$ называют силовым показателем кислоты.

Например, $pK_a(CH_3COOH) = -\lg K_a(CH_3COOH) = -\lg 1{,}74 \cdot 10^{-5} = 4{,}76$. $pK_a(HCN) = 9$. Чем больше величина $pK_a$, тем слабее кислота.

**Таблица 14.1.** Константы кислотности и силовые показатели важнейших протолитических пар в водном растворе при 298 K

| | Кислота/основание | $K_a$ | $pK_a$ |
|---|---|---|---|
| Al | $Al^{3+} \cdot H_2O/AlOH^{2+}$ | $9{,}55 \cdot 10^{-6}$ | 5,02 |
| B | $B(OH)_3/B(OH)_4^-$ | $7{,}24 \cdot 10^{-10}$ | 9,14 |
| C | $CO_2 + H_2O/HCO_3^-$ | $4{,}26 \cdot 10^{-7}$ | 6,37 |
| | $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ | $4{,}68 \cdot 10^{-11}$ | 10,33 |
| | $HCOOH/HCOO^-$ | $1{,}79 \cdot 10^{-4}$ | 3,75 |
| | $CH_3COOH/CH_3COO^-$ | $1{,}74 \cdot 10^{-5}$ | 4,76 |
| | $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$ | $6{,}46 \cdot 10^{-2}$ | 1,19 |
| | $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ | $6{,}16 \cdot 10^{-5}$ | 4,21 |
| | $C_2H_5COOH/C_2H_5COO^-$ | $1{,}35 \cdot 10^{-5}$ | 4,87 |
| | $CH_2(OH)CH(OH)COOH$ (глицериновая кислота)/ $CH_2(OH)CH(OH)COO^-$ (глицерат-ион) | $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ | 3,52 |
| | $CH_3CH(OH)COOH$ (молочная кислота)/ $CH_3CH(OH)COO^-$ (лактат-ион) | $1{,}48 \cdot 10^{-4}$ | 3,83 |
| | $CH_3C(O)COOH$ (пировиноградная кислота)/ $CH_3C(O)COO^-$ (пируват-ион) | $3{,}24 \cdot 10^{-3}$ | 2,49 |
| | $HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$ (винная кислота)/ $HOOCCH(OH)CH(OH)COO^-$ (гидротартрат-ион) | $9{,}12 \cdot 10^{-4}$ | 3,04 |
| | $HOOCCH(OH)CH(OH)COO^-$ (гидротартрат-ион)/ $^-OOCCH(OH)CH(OH)COO^-$ (тартрат-ион) | $4{,}3 \cdot 10^{-5}$ | 4,37 |
| | $CH_2(OH)[CH(OH)]_4COOH$ (глюконовая кислота)/ $CH_2(OH)[CH(OH)]_4COO^-$ (глюконат-ион) | $1{,}38 \cdot 10^{-4}$ | 3,86 |
| | $HOOCCH_2CH_2COOH$ (янтарная кислота)/ $HOOCCH_2CH_2COO^-$ (гидросукцинат-ион) | $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ | 4,21 |
| | $HOOCCH_2CH_2COO^-$ (гидросукцинат-ион)/ $^-OOCCH_2CH_2COO^-$ (сукцинат-ион) | $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ | 5,63 |
| | $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$ | $6{,}31 \cdot 10^{-5}$ | 4,20 |
| | $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$ | $1 \cdot 10^{-10}$ | 10,0 |
| Cl | $HClO/ClO^-$ | $2{,}82 \cdot 10^{-8}$ | 7,55 |

| | Кислота/основание | $K_a$ | $pK_a$ |
|---|---|---|---|
| Cr | $Cr^{3+} \cdot H_2O/CrOH^{2+}$ | $1{,}12 \cdot 10^{-4}$ | 3,95 |
| Cu | $Cu^{2+} \cdot H_2O/CuOH^{+}$ | $4{,}57 \cdot 10^{-8}$ | 7,34 |
| F | $HF/F^{-}$ | $6{,}61 \cdot 10^{-4}$ | 3,18 |
| Fe | $Fe^{2+} \cdot H_2O/FeOH^{+}$ | $1{,}82 \cdot 10^{-7}$ | 6,74 |
| | $Fe^{3+} \cdot H_2O/FeOH^{2+}$ | $6.76 \cdot 10^{-3}$ | 2,17 |
| | HHB (гемоглобин)/ $HB^{-}$ (гемоглобинат-ион) | $6{,}31 \cdot 10^{-9}$ | 8,20 |
| | $HHB \cdot O_2$ (оксигемоглобин)/ $HB \cdot O_2^{-}$ (оксигемоглобинат-ион) | $1{,}12 \cdot 10^{-7}$ | 6,95 |
| N | $NH_4^{+}/NH_3$ | $5{,}75 \cdot 10^{-10}$ | 9,24 |
| | $CH_3NH_3^{+}/CH_3NH_2$ | $2{,}2 \cdot 10^{-11}$ | 10,66 |
| | $C_6H_5NH_3^{+}/C_6H_5NH_2$ | $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ | 4,63 |
| | $C_5H_5NH^{+}$ (пиридиний-ион)/$C_5H_5N$ (пиридин) | $5{,}6 \cdot 10^{-6}$ | 5,25 |
| | $HCN/CN^{-}$ | $1 \cdot 10^{-9}$ | 9,0 |
| | $HNO_2/NO_2^{-}$ | $5{,}13 \cdot 10^{-4}$ | 3,29 |
| | $H_4Y/\ H_3Y^{-}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | 2,00 |
| | $H_3Y^{-}/\ H_2Y^{2-}$ | $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ | 2,67 |
| | $H_2Y^{2-}/HY^{3-}$ | $6{,}9 \cdot 10^{-7}$ | 6,16 |
| | $HY^{3-}/Y^{4-}$ ($Y^{4-}$ — этилендиаминтетраацетат-ион) | $5{,}5 \cdot 10^{-11}$ | 10.26 |
| O | $H_2O/OH^{-}$ | $1{,}82 \cdot 10^{-16}$ | 15,74 |
| | $H_3O^{+}/H_2O$ | 1 | 0 |
| | $H_2O_2/HO_2^{-}$ | $2{,}40 \cdot 10^{-12}$ | 11,62 |
| P | $H_3PO_4/H_2PO_4^{-}$ | $7{,}24 \cdot 10^{-3}$ | 2,14 |
| | $H_2PO_4^{-}/HPO_4^{2-}$ | $6{,}16 \cdot 10^{-8}$ | 7,21 |
| | $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ | $4{,}57 \cdot 10^{-13}$ | 12,34 |
| Pb | $Pb^{2+} \cdot H_2O/PbOH^{+}$ | $7{,}08 \cdot 10^{-7}$ | 6,15 |
| S | $H_2S/HS^{-}$ | $1{,}05 \cdot 10^{-7}$ | 6,98 |
| | $HS^{-}/S^{2-}$ | $1 \cdot 10^{-13}$ | 13 |
| | $SO_2 + H_2O/\ HSO_3^{-}$ | $1{,}66 \cdot 10^{-2}$ | 1,78 |
| | $HSO_3^{-}/SO_3^{2-}$ | $6{,}31 \cdot 10^{-8}$ | 7,20 |
| | $HSO_4^{-}/SO_4^{2-}$ | $1{,}12 \cdot 10^{-2}$ | 1,95 |
| Zn | $Zn^{2+} \cdot H_2O/ZnOH^{+}$ | $2{,}04 \cdot 10^{-8}$ | 7,69 |

Сильные кислоты практически полностью отдают свой протон молекуле воды, поэтому кислотой, присутствующей в растворе, является фактически ион гидроксония.

В связи с этим при расчете pH раствора сильной одноосновной кислоты концентрацию протонов приравнивают к концентрации кислоты $c(H_3O^+) = c(HB)$.

**Пример 14.1.** Рассчитайте pH растворов азотной кислоты с концентрациями: 1) 0,1 моль/л; 2) 0,01 моль/л; 3) $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4) $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л при 25 °C.

*Решение.* Для первых трех растворов воспользуемся формулой (14.2, а). Подстановка данных условия задачи дает результат:

$$pH_1 = -\lg 0{,}1 = 1;\ pH_2 = -\lg 0{,}01 = 2;\ pH_3 = -\lg 10 \cdot 10^{-4} = 4.$$

Для раствора с концентрацией $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л этой формулой пользоваться нельзя, поскольку концентрация ионов водорода в чистой воде ($1 \cdot 10^{-7}$) на порядок больше концентрации кислоты ($1 \cdot 10^{-8}$). Величина pH поэтому будет определяться преимущественно концентрацией ионов водорода, образующихся при диссоциации воды, т.е. pH будет практически равен 7 (на очень малую величину меньше этого значения).

Заметим, что расчет pH первых трех растворов проводился без учета ионной силы раствора. Ионная сила раствора азотной кислоты будет численно равна его концентрации. Коэффициенты активности иона водорода при значениях $I = 0{,}1$ и $I = 0{,}01$ равны 0,83 и 0,91 соответственно (таблица 9.8). Таким образом, более точно значения pH для первого и второго растворов нужно рассчитывать так:

$$pH_1 = -(\lg 0{,}1 \cdot 0{,}83) = 1{,}08;\ pH_2 = -(\lg 0{,}01 \cdot 0{,}91) = 2{,}04.$$

Третий раствор является достаточно разбавленным, для него численные значения активности и концентрации ионов гидроксония практически совпадают и следовательно совпадают значения pH, рассчитанные с использованием обоих способов.

В растворах слабых кислот концентрация ионов гидроксония значительно ниже концентрации кислоты. Она рассчитывается на основании закона разведения Оствальда:

$$c(H_3O^+) = \sqrt{K_a c(HB)}. \qquad (14.4)$$

Логарифмирование обеих частей вышеприведенного уравнения дает формулу для расчета pH растворов слабых кислот:

$$pH = 0{,}5\ (pK_a - \lg c(HB)). \qquad (14.5)$$

**Пример 14.2.** Вычислите pH растворов:
1) муравьиной кислоты; 2) циановодородной кислоты, каждого с концентрацией 0,03 моль/л (25 °С).

*Решение.* Значения силовых показателей кислот найдем в табл. 14.1: $pK_a(HCOOH) = 3,75$; $pK_a(HCN) = 9,0$. Подстановка значений силовых показателей и концентрации кислоты из условия задачи в выражение (14.5) дает результат:

$$pH(HCOOH) = 0,5\ (3,75 - lg0,03) = 2,64;$$
$$pH(HCN) = 0,5\ (9 - lg0,03) = 5,26.$$

Анализ полученного ответа показывает, что чем слабее кислота, тем большее значение pH будет у ее водного раствора (при условии равенства концентраций).

Рассмотрим с позиций протолитической теории процессы, протекающие в растворах оснований. Сила оснований определяется их способностью принимать протон. Мерой этой способности служит константа основности $K_b$. Для произвольного основания B в водном растворе функцию кислоты выполняет вода:

$$\underset{b_1}{B} + \underset{a_2}{H_2O} \leftrightarrows \underset{a_1}{HB^+} + \underset{b_2}{OH^-}$$

Опуская рассуждения, сделанные ранее при выводе константы кислотности, приведем выражение для константы основности $K_b$:

$$K_b = \frac{\tilde{c}(OH^-)\tilde{c}(OB^+)}{\tilde{c}^2(B)}. \qquad (14.6)$$

Приложение закона разведения Оствальда к растворам слабых оснований, способных принять только один протон, дает возможность определить в таких растворах концентрацию гидроксид-ионов:

$$c(OH^-) = \sqrt{K_b c(B)}. \qquad (14.7)$$

После логарифмирования обеих частей вышеприведенного выражения получаем:

$$pOH = 0,5\ (pK_b - lgc(B)),$$

или

$$pH = pK_w - 0,5(pK_b - lgc(B)), \qquad (14.8)$$

где $pK_b$ — силовой показатель основания (десятичный логарифм константы основности, взятый со знаком минус).

Константы кислотности и основности в сопряженной паре для водного раствора связаны между собой:

$$K_a K_b = K_w. \qquad (14.9)$$

Очевидно, чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание, и наоборот. Выше отмечалось, что уксусная кислота ($pK_a = 4{,}76$) сильнее, чем циановодородная кислота ($pK_a = 9{,}0$). Следовательно, цианид-ион $CN^-$ — более сильное основание, чем ацетат-ион $CH_3COO^-$.

При 298 K в водном растворе сумма силовых показателей кислоты и основания в сопряженной протолитической паре равна 14:

$$pK_a + pK_b = 14. \qquad (14.10)$$

В справочных таблицах для кислотно-основных пар часто приводятся значения только константы кислотности и ее силового показателя: $K_a$ и $pK_a$. В связи с этим в формулах для расчета pH различных протолитических систем часто используют величину $pK_a$ вместо величины $pK_b$. Подставляя в (14.8) $pK_b = pK_w - pK_a$, получаем:

$$pH = 0{,}5(pK_w + pK_a + \lg c(B)),$$

или, при 25 °C

$$pH = 7 + 0{,}5(pK_a + \lg c(B)). \qquad (14.11)$$

**Пример 14.3.** Рассчитайте без учета ионной силы pH растворов гидроксида натрия с концентрациями: 1) 0,1 моль/л; 2) 0,01 моль/л; 3) $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4) $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л при 25 °C.

*Решение.* Как сильное основание гидроксид натрия в водном растворе нацело диссоциирует на ионы натрия и гидроксид-ионы, поэтому можно считать, что $c(OH^-) = c(NaOH)$. Для расчета pOH следует воспользоваться формулой (14.2б). При 25 °C

$$pH = 14 - pOH.$$

Следовательно,

$$pOH_1 = -\lg 0{,}1 = 1;\ pH = 14 - 1 = 13;$$
$$pOH_2 = -\lg 0{,}01 = 2;\ pH = 14 - 2 = 12;$$
$$pOH_3 = -\lg 10 \cdot 10^{-4} = 4;\ pH = 14 - 4 = 10.$$

Как и в случае с сильной кислотой, для раствора с концентрацией $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л формулой $pX = -\lg c(X)$ пользоваться нельзя, поскольку концентрация гидроксид-ионов в чистой воде ($1 \cdot 10^{-7}$) на порядок больше концентрации щелочи ($1 \cdot 10^{-8}$). Величина pH поэтому будет определяться преимущественно концентрацией гидроксид-ионов, образующихся при диссоциации воды, т.е. pH будет практически равен 7 (на очень малую величину больше этого значения).

**Пример 14.4.** Вычислите pH раствора аммиака с концентрацией 0,0025 моль/л. Вычислите концентрацию раствора метиламина, имеющего такое же значение pH (25 °C).

*Решение.* Основанию $NH_3$ соответствует сопряженная кислота $NH_4^+$. Силовой показатель иона аммония равен 9,24 (из табл. 14.1). Подставляя в формулу (14.11) справочное значение $pK_a$ и концентрацию из условия задачи, получаем:

$$pH = 7 + 0{,}5(9{,}24 + \lg 0{,}0025) = 10{,}3.$$

Сопряженная кислота метиламина $CH_3NH_2$ — ион метиламмония $CH_3NH_3^+$. Подстановка в формулу (14.9) $c(CH_3NH_2) = x$ (моль/л), справочной величины $pK_a(CH_3NH_3^+) = 10{,}66$ и рассчитанного ранее значения pH раствора дает:

$$10{,}3 = 7 + 0{,}5(10{,}66 + \lg x),$$

откуда

$$\lg x = -4{,}06 \text{ и } x = 8{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Для многоосновных кислот $K_a$ определяется по каждой ступени ионизации.

На примере фосфорной кислоты.

$$\underset{\quad a_1}{(I)\ H_3PO_4} + \underset{\quad b_2}{H_2O} \leftrightarrows \underset{\quad a_2}{H_3O^+} + \underset{\quad b_1}{H_2PO_4^-}$$

$$K_a(H_3PO_4)_I = \frac{\tilde{c}(H_3O^-)\tilde{c}(H_3PO_4^-)}{\tilde{c}(H_3PO_4)} = 7{,}2 \cdot 10^{-3}$$

$$\underset{\quad a_1}{(II)\ H_2PO_4^-} + \underset{\quad b_2}{H_2O} \leftrightarrows \underset{\quad a_2}{H_3O^+} + \underset{\quad b_1}{HPO_4^{2-}}$$

$$K_a(H_3PO_4)_{II} = \frac{\tilde{c}(H_3O^+)\tilde{c}(H_3O_4^{2-})}{\tilde{c}(H_3PO_4)} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$$

$$\underset{\quad a_1}{(III)\ HPO_4^{2-}} + \underset{\quad b_2}{H_2O} \leftrightarrows \underset{\quad a_2}{H_3O^+} + \underset{\quad b_1}{PO_4^{3-}}$$

$$K_a(H_3PO_4)_{III} = \frac{\tilde{c}(H_3O^+)\tilde{c}(H_3O_4^{3-})}{\tilde{c}(H_3PO_4^{2-})} = 4{,}6 \cdot 10^{-13}$$

Заметим, что константа кислотности фосфорной кислоты по второй ступени может трактоваться как константа кислотности дигидрофосфат-иона, а константа кислотности по третьей ступени — как константа кислотности гидрофосфат-иона, т. е.:

$$K_a(H_3PO_4)_{II} = K_a(H_2PO_4^-);\ K_a(H_3PO_4)_{III} = K_a(HPO_4^{2-}).$$

Константа равновесия процесса

$$(I\text{–}III)\ H_3PO_4 + 3H_2O \leftrightarrows 3H_3O^+ + PO_4^{3-}$$

рассчитывается, как обычно рассчитывается константа последовательного процесса (по уравнению 7.42):

$$K_a(H_3PO_4)_{I-III} = K_a(H_3PO_4)_I K_a(H_3PO_4)_{II} K_a(H_3PO_4)_{III} =$$
$$= 7{,}2\cdot10^{-3}\cdot6{,}2\cdot10^{-8}\cdot4{,}6\cdot10^{-13} = 2{,}1\cdot10^{-22}.$$

**Пример 14.5.** Силовые показатели селенистой кислоты $H_2SeO_3$ по первой и второй ступеням равны 2,75 и 8,50 соответственно. Вычислите константу равновесия процесса:

$$H_2SeO_3 + 2H_2O \leftrightarrows 2H_3O^+ + SeO_3^{2-}$$

*Решение.* Каждая из двух стадий ионизации селенистой кислоты

$$(I)\ H_2SeO_3 + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + HSeO_3^-$$
$$(II)\ HSeO_3^- + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + SeO_3^{2-}$$

характеризуется константой равновесия, которую можно вычислить, зная силовой показатель, по формуле $K_a = 10^{-pKa}$.

Таким образом, $K_a(I) = 10^{-2,75} = 1{,}78\cdot10^{-3}$; $K_a(II) = 10^{-8,50} = 3{,}0\cdot10^{-9}$.

Поскольку диссоциация селенистой кислоты

$$H_2SeO_3 + 2H_2O \leftrightarrows 2H_3O^+ + SeO_3^{2-}$$

является последовательным процессом, который состоит их двух стадий (I) и (II), для него применимо выражение $K_{I-II} = K_I K_{II}$. После подстановки получаем:

$$K_{I-II} = 1{,}78\cdot10^{-3}\cdot3{,}0\cdot10^{-9} = 5{,}3\cdot10^{-12}.$$

Обратим внимание, что в рассмотренном выше процессе ступенчатой диссоциации фосфорной кислоты дигидросфат-ион в реакции(I) выполняет функцию основания, а в реакции(II) — кислоты. Аналогично гидросфат-ион в реакции(II) — основание, а в реакции(III) — кислота. Частицы, способные к взаимодействию как с кислотами, так и с основаниями, называются *амфолитами*.

Типичным примером амфолитов являются аминокислоты. На примере глицина:

$$\underset{a_1}{{}^+NH_3CH_2COO^-} + \underset{b_2}{OH^-} \leftrightarrows \underset{b_1}{NH_2CH_2COO^-} + \underset{a_2}{H_2O}$$

$$\underset{b_1}{{}^+NH_3CH_2COO^-} + \underset{a_2}{H_3O^+} \leftrightarrows \underset{a_1}{{}^+NH_3CH_2COOH} + \underset{b_2}{H_2O}$$

### 14.1.3. Реакции нейтрализации с позиций протолитической теории

Одной из разновидностей протолитических процессов являются реакции нейтрализации. Они могут протекать между двумя слабыми электролитами, например:

$$\underset{b_1}{NH_3} + \underset{a_2}{CH_3COOH} \leftrightarrows \underset{a_1}{NH_4^+} + \underset{b_2}{CH_3COO^-}$$

между сильными и слабыми электролитами, например: $NH_3$ и HCl, $CH_3COOH$ и NaOH

$$\underset{b_1}{NH_3} + \underset{a_2}{H_3O^+} \leftrightarrows \underset{a_1}{NH_4^+} + \underset{b_2}{H_2O}$$

$$\underset{a_1}{CH_3COOH} + \underset{b_2}{OH^-} \leftrightarrows \underset{a_1}{H_2O} + \underset{b_2}{CH_3COO^-}$$

между сильными электролитами, например: HCl и NaOH:

$$\underset{a_1}{H_3O^+} + \underset{b_2}{OH^-} \rightarrow \underset{b_1}{H_2O} + \underset{a_2}{H_2O}$$

Выведем выражение для константы равновесия реакции нейтрализации в общем виде. Обозначим слабую кислоту HA, а слабое основание — B. В растворе устанавливается равновесие:

$$HA + B \leftrightarrows HB^+ + A^-$$

Оно характеризуется константой равновесия:

$$K = \frac{\tilde{c}(HB^+)\tilde{c}(A^-)}{\tilde{c}(HA)\tilde{c}(B)}$$

Умножим и числитель, и знаменатель на одну и ту же величину — концентрацию ионов гидроксония:

$$K = \frac{\tilde{c}(HB^+)\tilde{c}(A^-)\tilde{c}(H_3O^+)}{\tilde{c}(HA)\tilde{c}(B)\tilde{c}(H_3O^+)}$$

В полученном выражении можно выявить константы кислотности слабой кислоты HA и константы кислотности кислоты $HB^+$, сопряженной слабому основанию:

$$K = \frac{\tilde{c}(HB^+)\tilde{c}(A^-)}{\tilde{c}(B)\tilde{c}(H_3O^+)} \times \frac{\tilde{c}(H_3O^+)}{\tilde{c}(HA)}$$

Таким образом, константу равновесия реакции нейтрализации можно выразить не только через равновесные концентрации веществ и

ионов, но и через константы кислотности. В общем случае выражение для константы реакции нейтрализации, как и для любого другого типа протолитического взаимодействия, можно получить, разделив константу кислотности вещества, стоящего в левой части уравнения, на константу кислотности вещества, стоящего в правой части уравнения:

$$K_{\text{общ}} = \frac{K_a(\text{в левой части уравнения})}{K_a(\text{в правой части уравнения})} \qquad (14.12)$$

**Пример 14.6.** Вычислите константу равновесия реакции, протекающей между аммиаком и уксусной кислотой.

*Решение.* Уравнение реакции имеет вид:

$$CH_3COOH + NH_3 \leftrightarrows NH_4^+ + CH_3COO^-$$

Найдем в табл. 14.1 константы кислотности уксусной кислоты и иона аммония. В соответствии с (14.12):

$$K = \frac{K_a(CH_3COOH)}{K_a(NH_4^+)} = \frac{1{,}74 \cdot 10^{-5}}{5{,}75 \cdot 10^{-10}} = 3 \cdot 10^4.$$

### 14.1.4. Реакции гидролиза с позиций протолитической теории

К протолитическим реакциям относится также ионный гидролиз. В главе 3 упоминалось, что соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами, гидролизуются по аниону, в результате чего реакция раствора становится щелочной. Основание, сопряженное слабой кислоте, может быть достаточно сильным, чтобы в какой-то степени конкурировать с гидроксид-ионом за протон. Некоторая часть анионов $B^-$ присоединяет протоны от молекул воды, входящих в гидратную оболочку, высвобождая гидроксид-ионы. Концентрация гидроксид-ионов будет тем больше, чем сильнее основание, сопряженное кислоте, т. е. чем слабее кислота. Это можно подтвердить анализом выражения константы гидролиза $K_h(B^-)$, совпадающей по смыслу с константой основности ионного основания $K_b(B^-)$. В общем случае гидролиз по аниону можно записать так:

$$B^- + H_2O \leftrightarrows HB + OH^- .$$

Кислотой в левой части уравнения является $H_2O$, в правой — HB. В соответствии с выражением (14.12) константа гидролиза по аниону $K_h$ имеет вид:

$$K_h(B) = \frac{K_w}{K_a(HB)}. \qquad (14.13)$$

Из выражения (14.13) вытекает, что чем слабее кислота, тем полнее протекает гидролиз и, следовательно, более щелочной будет реакция среды. Например, раствор ацетата калия имеет более щелочную реакцию среды, чем раствор формиата калия той же молярной концентрации.

Интенсивность гидролиза, которую можно оценить по его степени, увеличивается с разбавлением раствора, т. е. с уменьшением концентрации. Степень гидролиза, как и степень ионизации, выводится с помощью закона разведения Оствальда. Степень гидролиза численно равна отношению количества вещества иона, подвергшегося гидролизу, к общему количеству вещества иона в растворе и рассчитывается следующим образом:

$$\alpha = \sqrt{K_h / c}. \qquad (14.14)$$

**Пример 14.7.** Сравните степень гидролиза растворов ацетата бария с концентрациями 0,1 моль/л и 0,1 ммоль/л при 25 °С.

*Решение.* В растворе ацетата бария устанавливается равновесие:

$$\underset{b_1}{CH_3COO^-} + \underset{a_2}{H_2O} \leftrightarrows \underset{a_1}{CH_3COOH} + \underset{b_2}{OH^-}$$

характеризующееся константой:

$$K_h(CH_3COO^-) = \frac{K_w}{K_a(CH_3COOH)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}74 \cdot 10^{-5}} = 5{,}75 \cdot 10^{-10}$$

Концентрация ацетат-ионов в растворе с концентрацией ацетата бария 0,1 моль/л равна 0,2 моль/л, а в растворе с концентрацией 0,1 ммоль/л — $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В соответствии с (14.14):

$$\alpha_1 = \sqrt{5{,}75 \cdot 10^{-10} / 2 \cdot 10^{-1}} = 5{,}4 \cdot 10^{-5}; \quad \alpha_1 = \sqrt{5{,}75 \cdot 10^{-10} / 2 \cdot 10^{-4}} = 1{,}7 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, в первом растворе степень гидролиза составляет всего 0,0054%, а во втором — 0,17%.

Расчет pH раствора соли, гидролизующейся по аниону, проводят по формуле:

$$pH = 7 + 0{,}5pK_a + 0{,}5 \lg c(B^-), \qquad (14.15)$$

где $c(B^-)$ — концентрация аниона, численно равная или кратная концентрации соли.

**Пример 14.8.** Сравните значения pH растворов фторида натрия и цианида калия с концентрациями 0,15 моль/л каждый (25 °С).

*Решение.* Для расчета pH растворов солей воспользуемся формулой (14.15), предварительно найдя в табл. 14.1 значения силовых показателей соответствующих кислот: $pK_a(HF) = 3,18$; $pK_a(HCN) = 9,0$.

$$pH(NaF) = 7 + 0,5 \cdot 3,18 + 0,5 \lg 0,15 = 8,18;$$
$$pH(KCN) = 7 + 0,5 \cdot 9,0 + 0,5 \lg 0,15 = 11,09.$$

Анализ рассчитанных значений подтверждает, что при одинаковых концентрациях раствор соли более слабой кислоты (KCN) имеет более щелочную реакцию среды, чем раствор соли более сильной кислоты (NaF).

Анионы многоосновных кислот подвергаются гидролизу ступенчато. В общем виде для двухзарядного аниона:

$$(I)\ B^{2-} + H_2O \leftrightarrows HB^- + OH^-$$
$$(II)\ HB^- + H_2O \leftrightarrows H_2B + OH^-$$

Гидролиз по второй ступени проходит в большинстве случаев незначительно, и им часто пренебрегают. Утверждение, что чем слабее кислота, образующая соль, тем в большей степени протекает гидролиз, справедливо и для гидролиза по второй ступени, однако в этом случае следует иметь в виду, что кислота, сопряженная аниону $B^{2-}$, — это $HB^-$, а не $H_2B$. Иными словами, для сравнения полноты гидролиза сульфита натрия $Na_2SO_3$ и сульфида натрия $Na_2S$ по первой ступени нужно сравнивать силу $HSO_3^-$ ($pK_a = 7,2$) и $HS^-$ ($pK_a = 13$). Очевидно, что гидролиз сульфид-иона $S^{2-}$ протекает значительно полнее, чем гидролиз сульфит-иона $SO_3^{2-}$. Для сравнения полноты гидролиза этих же солей по второй ступени нужно сравнивать силу сернистой кислоты, точнее гидрата окиси серы(IV) $SO_2{+}H_2O$ ($pK_a = 1,78$) и сероводорода $H_2S$ ($pK_a = 6,98$). Таким образом, гидролиз сульфита натрия по второй ступени практически не идет, а гидролиз сульфида натрия протекает примерно так, как гидролиз сульфита натрия по первой ступени. Это подтверждается экспериментально: приготовленный раствор сульфита натрия запаха оксида серы(IV) не имеет, а раствор сульфида натрия имеет отчетливый запах сероводорода.

**Пример 14.9.** Рассчитайте степень гидролиза и pH раствора сульфита натрия с концентрацией 0,01 моль/л.

*Решение.* Исходя из вышеизложенных соображений, будем считать, что в этом случае гидролиз протекает практически только по первой ступени, т. е. в растворе сульфита натрия устанавливается равновесие:

$$SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows HSO_3^- + OH^-$$

Для того чтобы рассчитать степень гидролиза, найдем предварительно константу гидролиза по уравнению (14.13):

$$K_h = \frac{K_w}{K_a(HSO_3^-)} = \frac{10^{-14}}{6{,}31 \cdot 10^{-8}} = 1{,}58 \cdot 10^{-7}$$

В соответствии с (14.14):

$$\alpha_1 = \sqrt{1{,}58 \cdot 10^{-7} / 1 \cdot 10^{-2}} = 3{,}97 \cdot 10^{-3} \quad \text{или} \quad 0{,}397\%$$

Величину pH раствора рассчитаем по (14.15):

$$pH = 7 + 0{,}5pK_a(HSO_3^-) + 0{,}5\lg(Na_2SO_3);$$
$$pH = 7 + 0{,}5 \cdot 7{,}2 + 0{,}5\lg 1 \cdot 10^{-2} = 9{,}6.$$

Соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, гидролизуются по катиону, в результате чего реакция раствора становится кислой. В общем случае гидролиз по катиону можно записать так:

$$HB^+ + H_2O \leftrightarrows B + H_3O^+$$

Константа равновесия этого процесса является одновременно константой кислотности ионной кислоты $HB^+$ и константой гидролиза по катиону:

$$K_a(HB^+) = \frac{\tilde{c}(B^+)\tilde{c}(H_3O^+)}{\tilde{c}(HB^+)} = K_h(HB^+) \qquad (14.16)$$

Используя выражение (14.9), можно преобразовать уравнение (14.16) к виду:

$$K_h(HB^+) = \frac{K_w}{K_b(B)}$$

Из этого следует, что чем слабее основание, тем полнее протекает гидролиз и, следовательно, более кислой будет реакция среды.

Расчет pH раствора соли, гидролизующейся по катиону, проводят по формуле:

$$pH = 0{,}5pK_a - 0{,}5\lg c(HB^+), \qquad (14.17)$$

где $c(HB^+)$ — концентрация катиона, в том числе и гидратированного иона металла.

**Пример 14.10.** Чему равны константа гидролиза и величина pH раствора нитрата аммония с концентрацией 0,1 моль/л (25 °С)?

*Решение.* В водном растворе нитрата аммония устанавливается равновесие:

$$\underset{a_1}{NH_4^+} + \underset{b_2}{H_2O} \leftrightarrows \underset{a_2}{H_3O^+} + \underset{b_1}{NH_3}$$

Константа гидролиза иона аммония $NH_4^+$ совпадает по смыслу с константой кислотности иона аммония, которую находим в табл. 14.1: $K_a(NH_4^+) = 5{,}75 \cdot 10^{-10}$.

Величину pH раствора рассчитаем по (14.17):

$$pH = 0{,}5pK_a(NH_4^+) - 0{,}5\lg c(NH_4NO_3);\ pH = 0{,}5 \cdot 9{,}24 + 0{,}5\lg 0{,}1 = 5{,}12.$$

В растворах солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями, в реакцию с молекулами воды могут вступать как катионы, высвобождая протоны, так и анионы, высвобождая гидроксид-ионы. Для определения характера среды растворов таких солей необходимо сравнивать между собой силу кислоты и основания. Например, раствор ацетата аммония имеет практически нейтральную реакцию, потому что силовой показатель уксусной кислоты ($pK_a = 4{,}76$) практически совпадает с силовым показателем аммиака ($pK_b = 4{,}76$). Оба процесса:

$$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + NH_3$$

протекают с одинаковой интенсивностью, и $c(OH^-) \approx c(H_3O^+)$. Таким образом, равновесие автопротолиза воды не нарушается и pH ≈ 7, однако это частный случай. В большинстве случаев либо сопряженная кислота (катион $HB^+$), либо сопряженное основание (анион $A^-$) взаимодействуют с водой в большей степени, т. е. характеризуются большей степенью гидролиза.

Раствор фторида аммония имеет кислую реакцию среды, потому что фтороводородная кислота ($pK_a = 3{,}18$) полнее подвергается ионизации, чем аммиак. Следовательно, из двух возможных процессов:

$$F^- + H_2O \leftrightarrows HF + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + NH_3$$

преобладает второй и $c(H_3O^+) > c(OH^-)$, pH < 7.

Раствор цианида аммония имеет щелочную реакцию среды, потому что аммиак полнее подвергается ионизации, чем циановодородная кислота ($pK_a = 9{,}0$). Следовательно, из двух возможных процессов:

$$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + NH_3$$

преобладает первый и $c(OH^-) > c(H_3O^+)$, pH > 7.

В некоторых случаях гидролиз протекает полностью и необратимо, например сульфид алюминия в присутствии следов влаги полностью разлагается с образованием кислоты и основания:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Водные растворы солей, образованных только сильными электролитами, имеют pH 7. Это объясняется тем, что ионы, сопряженные сильным электролитам, являются настолько слабыми протолитами, что не вступают во взаимодействие с водой. Равновесие автопротолиза воды в таком случае не нарушается.

### 14.1.5. Совмещенные протолитические равновесия и конкурирующие протолитические процессы

Особый интерес представляет поведение анионов кислых солей. Теоретически они могут реагировать с водой двояко. Рассмотрим это на примере кислых солей ортофосфорной кислоты.

Как уже указывалось, дигидрофосфат-ион способен к кислотной ионизации:

$$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-};\ K_a(H_2PO_4^-) = 6{,}2 \cdot 10^{-8}.$$

В то же время дигидрофосфат-ион может вступать с водой в реакцию гидролиза:

$$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrows H_3PO_4 + OH^-;$$

$$K_h(H_2PO_4^-) = K_w : K_a(H_3PO_4) = 1 \cdot 10^{-14} : 7{,}2 \cdot 10^{-3} = 1{,}4 \cdot 10^{-12}.$$

Сравнение полученных констант ($K_a > K_h$) показывает, что в растворе дигидрофосфата натрия должен преобладать процесс кислотной ионизации, т. е. раствор должен быть кислым, что подтверждается экспериментально.

Для гидрофосфат-иона принципиально возможны те же процессы — кислотная ионизация:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + PO_4^{3-};\ K_a(HPO_4^{2-}) = 4{,}6 \cdot 10^{-13}$$

и гидролиз:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrows H_2PO_4^- + OH^-;$$

$$K_h(HPO_4^{2-}) = K_w : K_a(H_2PO_4^-) = 1 \cdot 10^{-14} : 6{,}2 \cdot 10^{-8} = 1{,}6 \cdot 10^{-7}.$$

Поскольку $K_h > K_a$, очевидно, что преобладающим является процесс гидролиза, в результате чего раствор гидрофосфата натрия имеет щелочную реакцию среды.

Протолитические равновесия могут быть изолированными и совмещенными. Существование в растворе только одной сопряженной кислотно-основной пары (кроме воды) отвечает изолированному протолитическому равновесию. В том случае если в растворе существуют, по крайней мере, две сопряженные кислотно-основные пары, то в системе возникают конкурентные отношения между основаниями за протон. Такое состояние отвечает совмещенному равновесию. Например, в водном растворе, содержащем несколько кислот, устанавливается совмещенное равновесие: наиболее сильная кислота подавляет ионизацию слабых кислот. Так, соляная кислота, находящаяся в желудочном соке, подавляет ионизацию уксусной кислоты

(поступающей с пищей) или ацетилсалициловой кислоты (лекарственное вещество). Это явление, характерное и для других видов равновесий с участием ионов, получило название *эффект общего иона*. Аналогично сильные основания подавляют ионизацию слабых, гидролиз соли по катиону подавляется кислотой, а гидролиз по аниону — щелочами.

В системах с совмещенным равновесием преобладающим становится процесс, который характеризуется бóльшим значением константы равновесия, т. е. большей убылью энергии Гиббса.

Так, более сильные электролиты вытесняют менее сильные электролиты из их солей. Уксусная кислота, например, вытесняет фенол из феноксида натрия:

$$\underset{a_1}{CH_3COOH} + \underset{b_2}{C_6H_5O^-} \leftrightarrows \underset{b_1}{CH_3COO^-} + \underset{a_2}{C_6H_5OH}$$

Константа равновесия этого процесса, рассчитанная по формуле (14.12), имеет значение, существенно больше 1:

$$K = \frac{K_a(CH_3COOH)}{K_a(C_6H_5OH)} = \frac{1{,}74 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-10}} = 1{,}74 \cdot 10^5.$$

### 14.1.6. Кислотно-основные индикаторы

На совмещении протолитических равновесий основано использование индикаторов для определения величины pH. Индикаторы представляют собой слабые кислоты или основания, изменяющие характер или интенсивность окраски в обратимых протолитических реакциях. У одноцветных индикаторов молекулярная форма бесцветна, ионная — окрашена. В растворе индикатора — кислоты устанавливается равновесие:

$$\underset{a_1}{HInd\ (\text{бесцветная форма})} + \underset{b_2}{H_2O} \leftrightarrows \underset{a_1}{H_3O^+} + \underset{b_2}{Ind^-\ (\text{окрашенная форма})}.$$

При прибавлении к водному раствору такого индикатора более сильной, чем индикатор, кислоты сопряженное основание($Ind^-$) переходит в соответствующую бесцветную кислоту (HInd); интенсивность окраски ослабевает или она исчезает вовсе. Наоборот, прибавление нескольких капель раствора гидроксида натрия вызывает смещение равновесия в противоположном направлении: концентрация окрашенной формы индикатора $Ind^-$ возрастает, интенсивность окраски усиливается. Можно добиться практически полного смещения равно-

весия влево (индикатор существует только в молекулярной форме; раствор не окрашен) и вправо (индикатор существует только в ионной форме; интенсивность окраски максимальна). Это соответствует определенному диапазону значений pH. Очевидно, что и в этом случае возникают конкурентные отношения между основаниями ($OH^-$ и $Ind^-$) за протон. Изменение концентрации одного из этих оснований ($Ind^-$) сопровождается изменениями окраски в определенном диапазоне значений pH, что позволяет судить о положении равновесия и, следовательно, концентрации другого основания ($OH^-$), т. е. величине pH.

Преобразовав уравнение кислотной ионизации (14.3) применительно к индикатору-кислоте, получим:

$$c(H_3O^+) = \frac{K_a(HInd)c(HInd)}{c(Ind^-)} \quad \text{или} \quad pH = pK_a(HInd) + \lg\frac{c(Ind^-)}{c(HInd)}$$

Последнее уравнение можно преобразовать к виду:

$$pH = pK_a + \lg\frac{\alpha}{1-\alpha}, \qquad (14.18)$$

где $\alpha$ — степень ионизации индикатора.

Величина pH раствора равна значению $pK_a(HInd)$, если концентрации молекулярной и ионной форм индикатора равны между собой. Уже отмечалось, что интенсивность окраски индикатора изменяется в определенном диапазоне значений pH, отвечающих двум крайним случаям полного смещения равновесия, однако отчетливые визуальные наблюдения и точные измерения с помощью фотометров возможны только в том случае, если концентрация одной формы превышает другую не более чем в 10 раз:

$$\frac{c(HInd)}{c(Ind^-)} = 0{,}1 \text{ и } pH = pK_a(HInd) + 1 \text{ и } \frac{c(HInd)}{c(Ind^-)} = 10 \text{ и } pH = pK_a(HInd) - 1$$

Диапазон значений $pH = pK_a(HInd) \pm 1$ называется *интервалом перехода окраски индикатора.*

К одноцветным индикаторам относятся изомерные нитрофенолы и динитрофенолы, фенолфталеин и др.

В отличие от одноцветных, двухцветные индикаторы в зоне перехода меняют не интенсивность, а характер окраски, так как сопряженные кислота и основание окрашены в разные цвета. Наиболее часто применяются двухцветные индикаторы: метиловый оранжевый, метиловый красный, бромтимоловый синий и др.

**Пример 14.11.** Вычислите pH раствора, в котором степень ионизации γ-динитрофенола равна 25%.

*Решение.* Найдем в справочнике величину силового показателя γ-динитрофенола (5,15). Подставим это значение и данную в условии задачи степень ионизации, выраженную в долях единицы (0,25) в формулу (14.18):

$$pH = 5{,}15 + \lg\frac{0{,}25}{1-0{,}25}, \quad \text{откуда } pH = 5{,}15 + \lg 0{,}333 = 4{,}67.$$

**Пример 14.12.** Вычислите степень ионизации фенолфталеина в растворе с pH 9,2.

*Решение.* Для решения воспользуемся той же формулой, что и в предыдущем примере. Из справочной таблицы $pK_a$(фенолфталеина) = 9,37. Искомую степень ионизации индикатора обозначим α (в долях единицы). Тогда:

$$9{,}2 = 9{,}37 + \lg\frac{\alpha}{1-\alpha},$$

откуда

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = 10^{-0{,}17}.$$

В результате получаем α = 0,403 или 40,3%.

## 14.1.7. Протолитические буферные системы

Большинство реакций в организме протекает при строго контролируемых значениях pH. Система, поддерживающая протолитический гомеостаз, включает в себя не только физиологические механизмы (легочную и почечную компенсацию), но и физико-химические: буферное действие, ионный обмен, диффузию.

Поддержание на заданном уровне кислотно-основного равновесия обеспечивается на молекулярном уровне действием буферных систем.

Буферная система — это равновесная система, способная поддерживать примерно на постоянном уровне какой-либо параметр при определенных внешних воздействиях. Протолитические буферные системы поддерживают постоянство pH при добавлении небольших количеств кислот и оснований, а также при разбавлении. Протолитические буферные системы состоят из слабой кислоты и сопряженного с ней основания (1-й тип например, ацетатная буферная система, состоящая из уксусной кислоты и ацетата щелочного металла) или слабого основания и сопряженной с ним кислоты (2-й тип, например аммиачная буферная система, состоящая из аммиака и соли аммония с сильной кислотой). Важно отметить, что концентрации этих кислот на несколько порядков превышают концентрации $H_3O^+$ и $OH^-$.

*Раствор*, содержащий одну или несколько буферных систем, называется *буферным раствором*. Буферные растворы можно приготовить двумя способами:

1) частичной нейтрализацией слабого электролита сильным:

$$CH_3COOH \text{ (избыток)} + NaOH;\ NH_3 \text{ (избыток)} + HCl$$

2) смешиванием растворов слабых электролитов с их солями (или двух солей):

$$CH_3COOH \text{ и } NaCH_3COO;\ NH_3 \text{ и } NH_4Cl;\ NaH_2PO_4 \text{ и } Na_2HPO_4.$$

Причина возникновения в растворах нового качества — буферного действия — заключается в совмещении нескольких протолитических равновесий.

В соответствии с принципом Ле Шателье добавление в раствор слабой кислоты

$$HB + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + B^-$$

сильной кислоты или соли, содержащей анионы $B^-$, смещает равновесие влево (эффект общего иона), а добавление щелочи ($OH^-$) — вправо, так как вследствие реакции нейтрализации уменьшается концентрация ионов гидроксония.

Добавление в раствор соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой

$$B^- + H_2O \leftrightarrows HB + OH^-$$

щелочи или слабой кислоты HB смещает равновесие влево (эффект общего иона), а сильной кислоты — вправо вследствие реакции нейтрализации.

При совмещении двух изолированных равновесий (кислотная ионизация молекулярной кислоты и гидролиз по аниону) оказывается, что процессы, которые в них будут протекать при воздействии одних и тех же внешних факторов — добавлении ионов гидроксония и гидроксид-ионов — разнонаправленны. Кроме того, концентрация одного из продуктов каждой из совмещаемых реакций влияет на положение равновесия другой реакции. Иными словами, протолитическая буферная система представляет собой совмещенное равновесие ионизации и гидролиза.

Уравнение буферной системы выражает зависимость pH буферного раствора от состава буферной системы:

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(\text{основания})}{c(\text{кислоты})} \qquad (14.19)$$

Для ацетатного буфера, представляющего собой смесь уксусной кислоты и ацетата натрия, $c$(основания) = $c(NaCH_3COO)$; $c$(кислоты) = $= c(CH_3COOH)$. Для аммиачного буфера, состоящего из аммиака и хлорида аммония, $c$(основания) = $c(NH_3)$; $c$(кислоты) = $c(NH_4Cl)$. Для фосфатного буфера, приготовленного смешиванием кислых солей фосфорной кислоты, $c$(основания) = $c(HPO_4^{2-})$; $c$(кислоты) = $c(H_2PO_4^-)$.

Анализ уравнения (14.19) показывает, что величина pH буферного раствора зависит от природы веществ, образующих буферную систему, соотношения концентраций компонентов и температуры (так как от нее зависит величина $pK_a$).

**Пример 14.13.** При определении альбумина по реакции с бромкрезоловым зеленым применяют ацетатный буфер. Уксусную кислоту объемом 50 мл смешивают с 13,2 мл раствора гидроксида натрия (концентрация каждого раствора равна 1 моль/л) и объем доводят дистиллированной водой до 1 л. Вычислите pH приготовленного раствора.

*Решение.* При смешении двух растворов протекает реакция:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow NaCH_3COO + H_2O$$

Количества реагирующих веществ $n$ рассчитаем по формуле $n = cV$. Таким образом, $n(CH_3COOH)$ = 50 мл · 1 моль/л = 50 ммоль и $n(NaOH)$ = 13,2 мл · · 1 моль/л = 13,2 ммоль.

Вещество, вступающее в реакцию полностью, — NaOH. Следовательно,

$$n(CH_3COOH)_{вст} = n(NaCH_3COO)_{обр} = n(NaOH) = 13{,}2 \text{ ммоль}.$$

Таким образом, в получившемся растворе останется уксусной кислоты: $n(CH_3COOH)_{ост} = n(CH_3COOH)_{исх} - n(CH_3COOH)_{вст}$ = 50 ммоль — 13,2 ммоль = = 36,8 ммоль. Поскольку оба вещества — уксусная кислота и ацетат натрия — находятся в одном растворе, отношение концентраций в формуле (14.19) можно заменить отношением количеств веществ:

$$pH = pK_a(CH_3COOH) + \lg\frac{n(NaCH_3COO)}{n(CH_3COOH)},$$

$$pH = 4{,}76 + \lg 0{,}369 = 4{,}32.$$

**Пример 14.14.** Вычислите объемы растворов гидрофосфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л и дигидрофосфата натрия с концентрацией 0,15 моль/л для приготовления буферного раствора объемом 1 л с pH = 7,0.

*Решение.* Протолитическое равновесие в буферном растворе имеет следующий вид:

$$\underset{a_1}{H_2PO_4^-} + \underset{b_2}{H_2O} \leftrightarrows \underset{a_2}{H_3O^+} + \underset{b_1}{HPO_4^{2-}}$$

В уравнение (14.19) подставим заданное значение pH буферного раствора и справочное значение $pK_a(H_2PO_4^-)$.

$$7{,}0 = 7{,}21 + \lg\frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)}.$$

Найдем отношение концентраций солей в буферном растворе, который надо приготовить:

$$\lg\frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)} = -0{,}21; \quad \frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)} = 10^{-0{,}21} = 0{,}617.$$

Обозначим объем раствора гидрофосфата натрия за $x$ (л), тогда объем раствора дигидрофосфата натрия будет $(1 - x)$ (л). Количества веществ этих солей в приготовленном растворе равны соответственно $0{,}1x$ (моль) и $0{,}15(1 - x)$ (моль). Поскольку эти количества веществ находятся в одном и том же объеме, отношение концентраций можно заменить отношением количеств веществ:

$$\frac{0{,}1x}{0{,}15(1-x)} = 0{,}617.$$

откуда $x = 0{,}48$ (л), т. е. $V(Na_2HPO_4) = 0{,}48$ л; $V(NaH_2PO_4) = 0{,}52$ л.

Таким образом, для приготовления буферного раствора нужно взять 480 мл раствора гидрофосфата натрия и 520 мл дигидрофосфата натрия.

**Пример 14.15.** Вычислите массу хлорида аммония, которую следует добавить к раствору аммиака с концентрацией 0,137 моль/л и объемом 2 л, чтобы получить буферный раствор с pH 10,34. Изменением объема за счет добавления твердого вещества пренебречь.

*Решение.* В буферном растворе устанавливается равновесие между слабым основанием ($NH_3$) и сопряженной этому основанию кислотой ($NH_4^+$):

$$\underset{b_1}{NH_3} + H_2O \leftrightarrows \underset{a_1}{NH_4^+} + \underset{b_2}{OH^-}$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad a_2 \quad\quad\quad\quad\quad\quad$$

В уравнение (14.19) подставим заданное значение pH буферного раствора и справочное значение $pK_a(NH_4^+)$:

$$10{,}34 = 9{,}24 + \lg\frac{c(NH_3)}{c(NH_4^+)}.$$

откуда

$$\frac{c(NH_3)}{c(NH_4^+)} = 10^{1{,}1} = 12{,}6.$$

$$c(NH_4^+) = c(NH_3):12{,}6 = 0{,}137:12{,}6 = 0{,}0109 \text{ моль/л}.$$

Массу хлорида аммония рассчитаем по формуле, используемой в элементарном курсе химии:

$$m(NH_4Cl) = c(NH_4Cl)V(NH_4Cl)M(NH_4Cl) =$$
$$= 0{,}0109 \text{ моль/л} \cdot 2 \cdot \text{л} \cdot 53{,}5 \text{ г/моль} = 1{,}17 \text{ г}.$$

Механизм действия буферной системы разберем на примере буферной системы 1-го типа. Предположим, что имеется 1 л буферного раствора, содержащего слабую кислоту HA и ее соль MA. Слабая кислота в присутствии одноименного аниона существует в растворе практически в неионизированном виде.

При введении в буферный раствор небольшого количества ($x$ моль) сильной одноосновной кислоты, т. е. $x$ моль гидратированных протонов, они связываются имеющимся в растворе сопряженным основанием $A^-$ в слабый электролит HA. Концентрация слабой кислоты при этом увеличивается на $x$ моль, а концентрация соли (сопряженного основания) на ту же величину уменьшается. Водородный показатель буферного раствора после прибавления к 1 л его $x$ моль $H_3O^+$ можно вычислить, модифицировав уравнение (14.19):

$$\text{pH} = \text{p}K_\text{a} + \lg \frac{c(\text{соль}) - x}{c(\text{кислота}) + x}$$

Количество сильной кислоты, которое может связать данный буфер без заметного изменения величины pH раствора, зависит от концентрации соли MA.

При введении в 1 л буферного раствора небольшого количества ($y$ моль) гидроксид-ионов в виде раствора щелочи величина его pH почти не изменится за счет смещения ионизации кислоты вправо в результате связывания одного из продуктов ионизации — протонов — в слабый электролит (воду). Концентрация слабой кислоты при этом уменьшится на y моль, а концентрация соли на эту же величину увеличится. В этом случае для расчета pH раствора после добавления к нему щелочи можно воспользоваться модифицированным уравнением (14.19):

$$\text{pH} = \text{p}K_\text{a} + \lg \frac{c(\text{соль}) + y}{c(\text{кислота}) - y}$$

Количество гидроксид-ионов, которое может связать данный буфер без существенного изменения величины pH раствора, зависит, следовательно, от концентрации кислоты HA.

**Пример 14.16.** Сравните изменение величины pH при пропускании 0,01 моль газообразного хлороводорода через 1 л: а) ацетатного буферного раствора, содержащего оба компонента в концентрации 0,1 моль/л; б) дистиллированной воды (25 °C).

*Решение.* Поскольку в буферном растворе $c$ (кислоты) = $c$ (основания), в соответствии с уравнением (14.19) начальное значение pH раствора равно $\text{p}K_\text{a}(CH_3COOH) = 4{,}76$.

После пропускания хлороводорода значение $pH_{1итог}$ раствора меняется в соответствии с выражением:

$$pH_{1и.} = pK_a + \lg\frac{c(\text{соль}) - x}{c(\text{кислота}) + x}; \quad pH_{1и.} = 4{,}76 + \lg\frac{0{,}1 - 0{,}01}{0{,}1 + 0{,}01}.$$

После произведенных вычислений получаем $pH_{1итог} = 4{,}67$. Таким образом, изменение pH составило всего 4,76 — 4,67 = 0,09 единицы pH.

Величина pH дистиллированной воды при 25 °С равна 7,0. После пропускания 0,01 моль хлороводорода через 1 л воды получаем соляную кислоту $c(HCl) = 0{,}01$ моль/л. Величина pH определяется по формуле (14.2, а): $pH = -\lg 0{,}01 = 2$. Таким образом, изменение pH раствора в этом случае составит 7–2 = 5 единиц pH.

Буферное действие сохраняется в определенном интервале значений pH (зона буферного действия) и зависит от соотношения концентраций компонентов буферной системы. Установлено, что выраженное буферное действие наблюдается, если концентрация одного из компонентов превышает концентрацию другого не более чем в 10 раз:

$$0{,}1 < \frac{c(\text{основания})}{c(\text{кислоты})} < 10, \quad \text{т. е. } pH = pK_a \pm 1.$$

Таким образом, на основе кислоты, имеющей определенное значение $pK_a$, можно приготовить буферные растворы, поддерживающие значение pH в диапазоне от $pK_a - 1$ до $pK_a + 1$.

**Пример 14.17.** Какое максимальное и минимальное количество вещества муравьиной кислоты можно добавить к 5,6 г гидроксида калия, чтобы после растворения смеси в воде получился буферный раствор?

*Решение.* Формиатный буфер может образоваться в результате частичной нейтрализации муравьиной кислоты гидроксидом калия по реакции:

$$HCOOH + KOH \rightarrow KHCOO + H_2O$$

Образующийся формиат калия и остающаяся муравьиная кислота образуют буферную систему $HCOOH/HCOO^-$.

Исходное количество вещества формиата калия равно:

$$n(KOH) = m(KOH):M(KOH) = 5{,}6 \text{ г} : 56 \text{ г/моль} = 0{,}1 \text{ моль}.$$

Обозначим исходное количество вещества муравьиной кислоты $n(HCOOH)_{исх} = x$ (моль).

После частичной нейтрализации:

$$n(KHCOO)_{обр} = n(HCOOH)_{вст} = n(KOH) = 0{,}1 \text{ моль};$$
$$n(HCOOH)_{ост} = n(HCOOH)_{исх} - n(HCOOH)_{вст} = x - 0{,}1 \text{ (моль)}.$$

Границами зоны буферного действия являются выражения:

$$c_b/c_{a(min)} = 10;\ c_b/c_{a(max)} = 0{,}1.$$

Поскольку оба компонента находятся в одном растворе, отношение концентраций можно заменить отношением количеств веществ:

$$\frac{0{,}1}{x_{min} - 0{,}1} = 10, \text{ откуда } x_{min} = 0{,}11 \text{ (моль);}$$

$$\frac{0{,}1}{x_{max} - 0{,}1} = 0{,}1, \text{ откуда } x_{max} = 1{,}1 \text{ (моль).}$$

**Пример 14.18.** Серия растворов приготовлена смешением двух растворов:

| | Раствор 1 | | | Раствор 2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | вещество | *c*, моль/л | *V*, мл | вещество | *c*, моль/л | *V*, мл |
| А | NaOH | 0,1 | 10 | $CH_3COOH$ | 0,05 | 5 |
| Б | NaOH | 0,05 | 5 | $CH_3COOH$ | 0,1 | 10 |
| В | $NaCH_3COO$ | 0,1 | 10 | HCl | 0,05 | 5 |
| Г | $NaCH_3COO$ | 0,1 | 10 | $CH_3COOH$ | 0,01 | 5 |
| Д | NaOH | 0,1 | 10 | $NaCH_3COO$ | 0,01 | 5 |

*Решение.* Только исходные растворы для приготовления системы Г образуют буферную систему, т. е. протолитическую пару слабая кислота — сопряженное основание. В растворах А, Б, В подобные пары могут образоваться в результате обменных реакций. Однако необходимо сделать расчет, так как в избытке может оказаться и слабый электролит (пара образуется), и сильный (пара не образуется). Раствор Д не содержит компоненты, отвечающие данным условиям, и они не могут образоваться в результате реакций. Раствор Д однозначно не обладает буферным действием.

Рассчитаем, какие компоненты останутся после протекания реакции в растворах А, Б, В. Для этого рассчитаем количества вступающих в реакции веществ(в ммоль):

А. $n(NaOH) = 0{,}1 \cdot 10 = 1$ ммоль и $n(CH_3COOH) = 0{,}05 \cdot 5 = 0{,}25$ ммоль.

Поскольку кислота прореагирует полностью, то по окончании реакции в растворе останутся NaOH и $CH_3COONa$; протолитическая пара не образуется.

Б. $n(NaOH) = 0{,}05 \cdot 5 = 0{,}25$ ммоль и $n(CH_3COOH) = 0{,}1 \cdot 10 = 1$ ммоль.

Поскольку щелочь прореагирует полностью, по окончании реакции в растворе будут:

$CH_3COOH$ (1 — 0,25 = 0,75 ммоль) и $CH_3COONa$ (0,25 ммоль);
протолитическая пара образуется.

В. $n(CH_3COONa) = 0{,}1 \cdot 10 = 1$ ммоль и $n(HCl) = 0{,}05 \cdot 5 = 0{,}25$ ммоль.

Поскольку кислота прореагирует полностью, по окончании реакции в растворе будут:

$CH_3COOH$ (0,25 ммоль) и $CH_3COONa$ (1 — 0,25 = 0,75 ммоль);
протолитическая пара образуется.

Для окончательного ответа на вопрос надо выяснить, отвечает ли соотношение компонентов в растворах Б, В, Г зоне буферного действия:

$$\text{Б)}\ \frac{c_b}{c_a} = \frac{0{,}25}{0{,}75} = 0{,}33; \quad \text{В)}\ \frac{0{,}75}{0{,}25} = 3; \quad \text{Г)}\ \frac{10 \cdot 0{,}1}{5 \cdot 0{,}01} = 20.$$

Соотношение компонентов только в растворах Б и В отвечает зоне буферного действия.

О т в е т: буферным действием обладают растворы Б и В.

Количественно буферное действие характеризуется буферной емкостью. Теоретически буферная емкость ($B$) равна производной количества вещества сильной кислоты или щелочи, добавленных к 1 л буферного раствора, по изменению pH:

$$B = \pm\frac{dn}{dpH}.$$

Практически буферную емкость осмысливают как количество вещества эквивалента сильной кислоты или сильного основания, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить значение его pH на единицу.

Буферная емкость будет тем больше, чем больше суммарная концентрация компонентов буферного раствора при постоянном соотношении их концентраций. При одинаковой суммарной концентрации буферная емкость больше у того раствора, у которого соотношение концентраций приближается к 1; максимальная буферная емкость будет при соотношении $c$(основание)/$c$(кислота) = 1.

Различают буферную емкость по кислоте $B_a$ и буферную емкость по основанию $B_b$.

**П р и м е р 14.19.** Буферные растворы приготовлены смешением растворов:

| | Аммиак | | Хлорид аммония | |
|---|---|---|---|---|
| | $c$, моль/л | $V$, мл | $c$, моль/л | $V$, мл |
| А | 0,02 | 7,5 | 0,02 | 2,5 |
| Б | 0,01 | 15,0 | 0,02 | 2,5 |
| В | 0,02 | 7,5 | 0,01 | 5,0 |
| Г | 0,01 | 15,0 | 0,01 | 5,0 |

Расположите растворы в порядке возрастания их буферной емкости. Ответ подтвердите расчетом.

*Решение.* Рассчитаем для каждого раствора количества вещества основания ($NH_3$) и кислоты ($NH_4^+$).

| | $n(NH_3)$, ммоль | $n(NH_4^+)$, моль |
|---|---|---|
| А) | 7,5·0,02 = 0,15 | 2,5·0,02 = 0,05 |
| Б) | 15,0·0,01 = 0,15 | 2,5·0,02 = 0,05 |
| В) | 7,5·0,02 = 0,15 | 5,0·0,01 = 0,05 |
| Г) | 15,0·0,01 = 0,15 | 5,0·0,01 = 0,05 |

Приведенные расчеты показывают, что отношения количеств веществ во всех растворах одинаковы. Следовательно, этот фактор в данной задаче не может быть использован для ответа на вопрос, поэтому необходимо рассмотреть влияние другого фактора — суммарной концентрации. Суммарное количество веществ для всех растворов также одинаково: 0,15 + 0,05 = 0,20 ммоль, однако это количество вещества находится в разных объемах:

| | | | |
|---|---|---|---|
| А) | 7,5 + 2,5 = 10,0 мл | Б) | 15,0 + 2,5 = 17,5 мл |
| В) | 7,5 + 5,0 = 12,5 мл | Г) | 15,0 + 5,0 = 20,0 мл |

Чем меньше объем приготовленного буферного раствора, тем больше суммарная концентрация его компонентов и больше буферная емкость. В порядке убывания объема растворы располагаются следующим образом: Г, Б, В, А. В этой последовательности и будет возрастать буферная емкость.

**Пример 14.20.** Буферные растворы приготовлены смешением растворов:

| | Муравьиная кислота | | Формиат натрия | |
|---|---|---|---|---|
| | $c$, моль/л | $V$, мл | $c$, моль/л | $V$, мл |
| А | 0,05 | 5,0 | 0,04 | 5,0 |
| Б | 0,02 | 7,5 | 0,12 | 2,5 |
| В | 0,09 | 2,5 | 0,03 | 7,5 |
| Г | 0,04 | 5,0 | 0,05 | 5,0 |

Расположите буферные растворы в порядке возрастания их буферной емкости по кислоте.

*Решение.* В приготовленных системах суммарная концентрация муравьиной кислоты и сопряженного ей основания (формиат-иона) равна 0,45 ммоль. Для ответа на поставленный вопрос необходимо сравнить количества веществ формиата натрия в каждом буферном растворе, так как чем больше количество NaHCOO в буферном растворе, тем больше буферная емкость по кислоте.

А) $n(NaHCOO) = 5 \cdot 0{,}04 = 0{,}200$ ммоль;
Б) $n(NaHCOO) = 2{,}5 \cdot 0{,}12 = 0{,}300$ ммоль.
В) $n(NaHCOO) = 7{,}5 \cdot 0{,}03 = 0{,}225$ ммоль;
Г) $n(NaHCOO) = 5{,}0 \cdot 0{,}05 = 0{,}250$ ммоль.

Таким образом, буферные растворы в порядке возрастания их буферной емкости по кислоте располагаются в следующем порядке: А, В, Г, Б.

Экспериментально буферную емкость можно определить титрованием с последующим расчетом по уравнению:

$$B = \frac{c(1/z\,T)V(T)}{V\Delta pH}, \qquad (14.20)$$

где $c(1/z\,T)$ — молярная концентрация эквивалента титранта (HCl или KOH); $V(T)$ — объем титранта; $\Delta pH$– изменение pH буферного раствора в процессе титрования; $V$ — объем буферного раствора, взятого для анализа.

**Пример 14.21.** Буферная емкость раствора по кислоте равна 40 ммоль/л. Вычислите, какой объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/л можно добавить к 150 мл этого раствора, чтобы сместить pH не более, чем на 0,5 единицы?

*Решение.* Подставим данные условия задачи в формулу (14.20), учтя, что $c(1/2\,H_2SO_4) = 2c(H_2SO_4) = 0{,}4$ моль/л:

$$0{,}04 = \frac{0{,}4V(H_2SO_4)}{0{,}15 \cdot 0{,}5},$$

откуда $V(H_2SO_4) = 0{,}0075$ л $= 7{,}5$ мл.

## 14.2. Протолитические равновесия и процессы в живых системах

### 14.2.1. Водородные показатели биологических сред

Для большинства организмов протолитический гомеостаз находит выражение в достаточно постоянных значениях pH биологических сред и способности восстанавливать нормальные значения pH при воздействии кислот и оснований. В процессе метаболизма в организме постоянно образуются кислоты, однако значение pH тканей поддерживается примерно постоянным. В таблице 14.2 приведены значения pH наиболее важных систем организма человека.

**Таблица 14.2.** Значения pH жидкостей организма и тканей человека в норме

| Название системы | pH |
|---|---|
| Плазма крови (артериальная кровь) | 7,37—7,45 |
| Плазма крови (венозная кровь) | 7,34—7,43 |
| Эритроциты | 7,25 |
| Спинно-мозговая жидкость | 7,35—7,80 |
| Слезная жидкость | 7,6—7,8 |
| Слюна | 6,35—6,85 |
| Желудочный сок (чистый) | около 0,9 |
| Панкреатический сок | 7,8—8,4 |
| Желчь в пузыре | 6,0—7,0 |
| Желчь в протоках | 7,3—8,0 |
| Кишечный сок (двенадцатиперстная кишка) | 7,2—8,0 |
| Кишечный сок (тонкая кишка) | 7,2—7,5 |
| Кишечный сок (толстая кишка) | 8,5—9,0 |
| Молоко | 7,4 |
| Кожа (внутриклеточная жидкость) | 6,2—7,5 |
| Сперма | 7,0—7,5 |

Реакция нейтрализации играет большую роль в жизнедеятельности. Постепенная нейтрализация очень кислого желудочного содержимого с помощью желчи и секретов кишечника позволяет обеспечить в максимальной степени переваривание пищи, поскольку ферменты, необходимые для этого, имеют значительно различающиеся оптимальные величины pH (см. 8.6.2): $pH_{опт}$(пепсина) = 2,0; $pH_{опт}$(гастриксина) = 3,0–3,5; $pH_{опт}$(трипсина) = 7,8; $pH_{опт}$(панкреатической липазы) = 9,0.

Реакция нейтрализации обеспечивает оплодотворение яйцеклетки сперматозоидом. Движению сперматозоида способствует слабощелочная среда, в кислой среде они ригидны. Поскольку у влагалищных секретов среда в норме кислая, для ее нейтрализации первая капля спермы, в которую добавляется специальный секрет, вырабатываемый придаточными половыми железами, имеет сильнощелочную реакцию среды. Под действием семенной жидкости кислая среда влагалища становится слабощелочной, что обеспечивает оптимальные условия для продвижения сперматозоидов.

Водородный показатель межклеточной жидкости большинства органов составляет в норме 7,4 (7,36–7,44); pH межклеточной жидкости мышечной ткани равен 6,8. В целом pH внутриклеточной жидкости варьирует в диапазоне от 4,5 (клетки предстательной железы) до 8,5 (остеобласты).

Даже в одном органе клетки, отличающиеся в морфологическом отношении, имеют разные значения pH внутриклеточного содержимого. Так, в печени значение pH для звездчатых ретикуло-эндотелиоцитов (клетки Купфера) 6,4–6,5; для клеток, расположенных в центре долек, — 6,7–6,9, по периферии долек — 7,1–7,4. Определенное значение pH поддерживается и в отдельных структурах внутри клеток. Например, содержимое лизосом всех клеток имеет pH 5. Такая дифференцировка биологических сред по значениям pH необходима для оптимального функционирования в них тех или иных систем.

Следует отметить, что значения pH среды, оптимальные для развития патогенных для человека бактерий, очень близки к значениям pH плазмы крови и межклеточной жидкости: для стрептококков и менингококков — от 7,4 до 7,6; для стафилококков — 7,4; для пневмококков — 7,6–7,8; для гонококков — 7,0–7,4.

## 14.2.2. Буферные системы организма

Главными буферными системами организма являются: гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая.

Гидрокарбонатная система образована оксидом углерода(IV) (кислота) и гидрокарбонат-ионом (сопряженное основание). Условно все количество $CO_2$ как физически растворенного, так и гидратированного — $H_2CO_3$, принято рассматривать как угольную кислоту. Уравнение (14.11) применительно к гидрокарбонатной буферной системе носит название уравнения Гендерсона–Гассельбальха и имеет следующий вид:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a' + \lg \frac{c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)}$$

Величина силового показателя $pK_a'$, входящая в это уравнение, отличается от справочного значения $pK_a$ угольной кислоты, так как в уравнение Гендерсона–Гассельбальха входит показатель константы, определяемой с помощью следующего уравнения:

$$K_a' = \frac{\tilde{c}(H^+)\tilde{c}(HCO_3^-)}{\tilde{c}(CO_2) + \tilde{c}(H_2CO_3)} = 7{,}95 \cdot 10^{-7};\ pK_a' = 6{,}1.$$

Выразим концентрацию $CO_2$ через парциальное давление: $c(CO_2) = s'p(CO_2)$, где $s'$ — коэффициент растворимости $CO_2$ в воде, т. е. растворимость $CO_2$ при парциальном давлении 101 кПа, и получим другую форму уравнения Гендерсона–Гассельбальха:

$$pH = 6{,}1 + \lg\frac{c(HCO_3^-)}{s'p(CO_2)}; \quad pH = 6{,}1 + \lg\frac{c(HCO_3^-)}{0{,}033p(CO_2)}.$$

Протекающая в организме обратимая реакция ускоряется цинксодержащим ферментом карбоангидразой:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$$

Анализ соотношения концентраций кислотной и основной форм гидрокарбонатной буферной системы показывает, что ее буферная емкость по кислоте значительно больше буферной емкости по основанию. Главное назначение гидрокарбонатной системы заключается в нейтрализации кислот. Гидрокарбонатный буфер представляет собой основную буферную систему плазмы крови; он является системой быстрого реагирования, так как продукт его взаимодействия с кислотами — углекислый газ быстро выводится через легкие. Помимо плазмы, гидрокарбонатная система содержится в эритроцитах, интерстициальной жидкости, почечной ткани.

Гемоглобиновая система представлена двумя слабыми кислотами — гемоглобином и оксигемоглобином и сопряженными им основаниями — соответственно гемоглобинат- и оксигемоглобинат-ионами:

$$HHb \leftrightarrows H^+ + Hb^-$$
$$HHb\text{–}O_2 \leftrightarrows H^+ + Hb\text{–}O_2^-$$

Гемоглобиновый буфер — главная буферная система эритроцитов, на долю которой приходится около 35% всей буферной емкости крови. Оксигемоглобин — более сильная кислота ($pK_a = 6{,}95$), чем гемоглобин ($pK_a = 8{,}20$). При pH 7,25 (внутри эритроцитов) оксигемоглобин ионизирован на 65%, а гемоглобин — на 10%. Как видно, присоединение кислорода к гемоглобину уменьшает значение pH крови, так как при этом образуется более сильная кислота. С другой стороны, по мере отдачи кислорода оксигемоглобином в тканях значение pH крови вновь увеличивается. Процессы переноса кислорода гемоглобином и буферирования тесно связаны между собой.

Фосфатная система функционирует в основном в плазме. Она представлена дигидрофосфат-ионом (кислота) и гидрофосфат-ионом (основание). Концентрация гидрофосфат-ионов выше, чем дигидро-

фосфат-ионов. Следовательно, и эта система имеет буферную емкость по кислоте больше, чем по основанию. В отличие от гидрокарбонатной фосфатная система более консервативна, так как избыточные продукты нейтрализации выводятся через почки.

Помимо уже перечисленных буферных систем, в организме функционируют белковая, аминокислотная и аммиачная (в почках) системы.

### 14.2.3. Взаимосвязь буферных систем организма человека

Рассмотрим взаимодействие буферных систем в организме по стадиям.

1. В процессе газообмена в легких кислород поступает в эритроциты, где протекает следующая реакция:

$$HHb + O_2 \leftrightarrows HHb\text{-}O_2 \leftrightarrows H^+ + Hb\text{-}O_2^-$$

2. По мере перемещения крови в периферические отделы кровеносной системы происходит отдача кислорода ионизированной формой оксигемоглобина:

$$Hb\text{-}O_2^- \leftrightarrows Hb^- + O_2$$

Кровь из артериальной становится венозной. Отдаваемый в тканях кислород расходуется на окисление различных субстратов, в результате чего образуется углекислый газ, большая часть которого диффундирует в эритроциты.

3. В эритроцитах в присутствии карбоангидразы со значительной скоростью протекает следующая реакция:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$$

4. Образующийся избыток протонов (стадия 3) связывается с гемоглобинат-ионами, образовавшимися на стадии 2, в слабую кислоту:

$$H^+ + Hb^- \leftrightarrows HHb$$

Связывание протонов смещает равновесие реакции стадии 3 вправо, вследствие чего концентрация гидрокарбонат-ионов возрастает, и они диффундируют через мембрану в плазму. Для соблюдения электронейтральности в противоположном направлении (внутрь эритроцитов) диффундируют хлорид-ионы. В результате встречной диффузии ионов, отличающихся кислотно-основными свойствами (хлорид-ион протолитически неактивен; гидрокарбонат в условиях организма является основанием), возникает так называемый гидрокарбонатно-хло-

ридный сдвиг. Этим объясняется более кислая реакция среды в эритроцитах (pH 7,25) по сравнению с плазмой (pH 7,4).

5. Поступающие в плазму гидрокарбонат-ионы нейтрализуют накапливающийся там избыток протонов, возникающий в результате метаболических процессов:

$$H^+ + HCO_3^- \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows CO_2 + H_2O$$

6. Образовавшийся углекислый газ взаимодействует с компонентами белковой буферной системы:

$$CO_2 + Prt\text{-}NH_2 \leftrightarrows Prt\text{-}NHCOOH \leftrightarrows H^+ + Prt\text{-}NHCOO^-$$

7. Избыток протонов нейтрализуется фосфатным буфером:

$$H^+ + HPO_4^{2-} \leftrightarrows H_2PO_4^-$$

8. После того как кровь вновь попадает в легкие, в ней увеличивается концентрация оксигемоглобина (стадия 1), который реагирует с гидрокарбонат-ионами, не диффундировавшими в плазму:

$$HCO_3^- + HHb\text{-}O_2 \leftrightarrows Hb\text{-}O_2^- + CO_2 + H_2O$$

Образующийся углекислый газ выводится через легкие. В результате уменьшения концентрации гидрокарбонат-ионов в этой части кровеносного русла наблюдаются их диффузия в эритроциты и диффузия хлорид-ионов в обратном направлении. Углекислый газ может переноситься также в форме карбгемоглобина.

9. В почках также накапливается избыток протонов в результате реакции стадии 3, который нейтрализуется гидрофосфат-ионами (аналогично стадии 8) и аммиаком (аммиачный буфер):

$$H^+ + NH_3 \leftrightarrows NH_4^+$$

Таким образом, гемоглобиновая система участвует в двух следующих процессах: связывании протонов, накапливающихся в результате метаболических процессов (кислотная функция), и протонировании гидрокарбонат-иона с последующим выделением углекислого газа (основная функция). Протонирование гидрокарбонат-иона осуществляется более сильной кислотой — оксигемоглобином. Угольная кислота и оксигемоглобин являются сопоставимыми по силе кислотами. Смещение равновесия реакции (стадия 8) вправо происходит за счет постоянного удаления углекислого газа в процессе газообмена в легких. Связывание протонов осуществляется более сильным основанием — гемоглобинат-ионом.

Гемоглобиновую буферную систему можно рассматривать как одно из важнейших звеньев в транспорте углекислого газа из тканей в легкие в форме гидрокарбонат-иона.

Анионы всех буферных систем, кроме гидрокарбонатной, называются буферными основаниями. Их роль в связывании метаболического $CO_2$ можно выразить суммарным уравнением:

$$CO_2 + H_2O + Buf^- \rightleftarrows HBuf + HCO_3^-$$

Количество протонов, которое может быть связано, зависит от концентрации буферных оснований. Поскольку постоянство pH обеспечивается изменением концентраций компонентов буферной системы, поддержание кислотно-основного состояния организма зависит от его способности восстанавливать предел сопротивляемости (буферной емкости).

Все механизмы, поддерживающие протолитический гомеостаз, тесно связаны. Изменение концентрации одного из видов ионов, происходящее при включении буфера, влечет за собой изменение концентраций ионов, не участвующих в протолитических реакциях, для сохранения электронейтральности плазмы крови:

$$c(^1/_z \text{ катионов}) = c(^1/_z \text{ анионов}) = 0{,}153 \text{ ммоль/л}.$$

Изменение концентрации ионов вызывает изменение осмотического давления, которое также поддерживается в организме на постоянном уровне.

Состояния, характеризующиеся отклонением значения pH крови от нормы, называют *ацидемией* (уменьшение pH) и *алкалиемией* (увеличение pH). Некомпенсированные нарушения кислотно-основного состояния организма, в том числе и снижение буферной емкости крови, называют *ацидозом* (увеличение кислотности сред организма) и *алкалозом*. При серьезном дисбалансе механизма протолитического гомеостаза и существенном изменении величины pH может наступить смерть. Изменение величины pH крови на 0,6 единицы в любую сторону приводит к гибели организма.

Нарушение кислотно-основного состояния возникает в результате нарушения транспорта углекислого газа в организме или при изменении его концентрации во вдыхаемом воздухе. При гиповентиляции легких (заболевания органов дыхания, угнетение дыхательного центра некоторыми лекарственными препаратами, например барбитуратами) в крови накапливается избыток, по сравнению с нормой, угольной кислоты. В соответствии с уравнением (14.15) это и приводит к уменьшению величины pH.

При газовом алкалозе концентрация угольной кислоты в крови снижается за счет гипервентиляции легких (возбуждение дыхательного центра вследствие поражения мозга, вдыхание разреженного воздуха при подъеме на высоту).

Негазовый ацидоз или алкалоз может быть экзогенного и эндогенного характера.

*Экзогенный ацидоз* возникает при употреблении излишне кислой пищи (избыточное содержание кислот: лимонной, уксусной и др.); отравлении кислотами, а также веществами, метаболизирующими с образованием кислот: метанолом, этиленгликолем, салицилатами; а также при несбалансированном парентеральном питании. Экзогенный ацидоз возникает при поступлении ингибиторов карбоангидразы (например, диакарба) или при дефиците цинка, необходимого для нормального функционирования карбоангидразы. Ацидоз вызывают некоторые диуретики, например верошпирон, хлорид аммония и др. Водные растворы хлорида аммония имеют кислую реакцию среды. Кроме того, хлорид аммония превращается в печени в мочевину, в результате чего также образуется кислота:

$$2NH_4Cl + H_2CO_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + 2HCl + 2H_2O$$

Экзогенный алкалоз возникает при поступлении веществ щелочного характера с пищей (например, соды), отравлении щелочами, неправильном лечении ацидоза. Избыточное выведение ионов калия также приводит к экзогенному алкалозу, так как ионы $K^+$ вызывают переход части ионов водорода из плазмы в клетку. Потеря $K^+$ становится возможной при лечении диуретиками, не сохраняющими ионов калия (например, гипотиазид), или препаратами с активностью минералокортикоидов (дезоксикортикостерон-ацетат). Алкалоз может вызвать ацетат калия, применяемый как диуретик, поскольку водный раствор $KCH_3COO$ имеет щелочную реакцию среды вследствие гидролиза по аниону.

*Эндогенный ацидоз* или алкалоз возникает при изменении концентрации протолитически активных продуктов обмена вследствие увеличения синтеза, изменения скорости выведения или потери. При сахарном диабете синтезируются кетоновые тела, накопление которых вызывает диабетический кетоацидоз. Кетоновые тела накапливаются также при хроническом алкоголизме (алкогольный кетоацидоз). Общей причиной лактатного ацидоза является тканевая гипоксия, в результате чего молочная кислота не успевает окисляться до конечных продуктов окисления ($CO_2$ и $H_2O$). Тканевая гипоксия, в свою очередь, может возникнуть у нетренированного организма при тяжелой физической нагрузке или вследствие поступления в организм достаточно больших количеств сорбита, фруктозы, этанола, а также при лечении некоторыми лекарственными препаратами: антидиабетическими средствами группы бигуанидов, например буформином. Причиной метаболического ацидоза может быть задержка фосфатов, сульфатов, анионов органических кислот в результате снижения величины клубочковой фильтрации в почках, так как перечисленные ионы вытесняют гидрокарбонат из плазмы.

Эндогенный алкалоз возникает при повышенной секреции минералокортикоидов при синдроме Кушинга или синдроме Кона.

Потеря кислого желудочного содержимого при неукротимой рвоте или поносе, сопровождающаяся потерей гидрокарбонат-ионов, способствуют развитию алкалоза. В случае потери щелочного кишечного содержимого (забрасывание в желудок с последующей нейтрализацией гидрокарбонатов соляной кислотой) развивается ацидоз.

При нарушении кислотно-основного состояния в организме быстро включается буферная компенсация (через 10–15 мин). Легочная компенсация развивается в норме в течение 10–18 ч и заключается в стабилизации отношения $c(HCO_3^-)/sp(CO_2)$ путем изменения объема легочной вентиляции. Почечная компенсация связана с включением ряда дополнительных ферментативных процессов, поэтому она развивается в течение 2–3 сут. Длительности включения почечной и легочной компенсации соответствует и длительность обратных процессов. Это учитывается при коррекции нарушений кислотно-основного состояния в организме.

## 14.2.4. Коррекция кислотно-основного состояния организма

В качестве экстренной меры при ацидозе применяют внутривенное вливание растворов гидрокарбоната натрия (по 100–200 мл 4,5%-раствора, в острых случаях — до 100 мл 8,4% раствора), однако при введении гидрокарбоната натрия в результате нейтрализации кислоты выделяется $CO_2$, что снижает эффективность средства. Этого недостатка лишен трисамин, связывающий избыточные протоны:

$$H_2N\text{–}C(CH_2OH)_3 + H^+ \rightarrow H_3N^+\text{–}C(CH_2OH)_3$$

Трисамин выпускается в виде 3,66% водного раствора с pH 10,5. Трисамин эффективен только при внутривенном введении. В качестве средства, корригирующего ацидоз, используют также лактат натрия в виде 11% раствора для внутривенного введения.

Для устранения явлений алкалоза в некоторых случаях вводят 5% раствор аскорбиновой кислоты (pH 6,0–7,0 из-за добавки гидрокарбоната натрия).

Возможно изменение значений pH и в других средах организма. Наиболее изученным является патологическое состояние, связанное с изменением значения pH в различных отделах пищеварительного тракта, особенно в желудке. При некоторых заболеваниях развивается гиперсекреция желудочного сока, сопровождающаяся увеличением концентрации хлороводорода в желудочном содержимом (язвенная

болезнь двенадцатиперстной кишки, антральный гастрит и др.). Увеличение секреции соляной кислоты наблюдается также при охлаждении, приеме слишком горячей пищи, алкогольных напитков и как побочное действие ряда лекарственных препаратов. В некоторых случаях отмечаются гипосекреция желудочного сока и снижение концентрации соляной кислоты (например, при раке желудка). Уменьшение кислотности желудочного содержимого возможно при повышенном слюноотделении вследствие частичной нейтрализации желудочного сока избытком слабощелочной слюны.

В гастроэнтерологии применяют средства как стимулирующие (или замещающие) секреторную функцию желудка, так и тормозящие ее. При пониженной кислотности желудочного сока назначают разбавленную соляную кислоту, при повышенной кислотности — различные антацидные препараты: основной карбонат магния $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot H_2O$, оксид магния, карбонат кальция, кальмагин (гранулы, содержащие основной карбонат магния, карбонат кальция и гидрокарбонат натрия). В основе фармакологического действия всех перечисленных средств лежит реакция нейтрализации.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

14.1. Приведите определение кислот и оснований, принятых в теории Аррениуса и в протолитической теории. Чем они принципиально отличаются?

14.2. Приведите примеры молекул, катионов и анионов, которые в рамках протолитической теории являются: а) кислотами; б) основаниями.

14.3. Покажите на конкретном примере, почему в рамках протолитической теории деление частиц на кислоты и основания является относительным.

14.4. Приведите уравнение реакции ионизации в водном растворе сероводорода и щавелевой кислоты. Укажите в каждом случае сопряженные основания. Приведите выражения констант кислотности по ступеням и общую константу.

14.5. Приведите примеры уравнений реакции взаимодействия амфолитов с сильными кислотами и основаниями для следующих случаев: а) амфолит находится в молекулярной форме; б) амфолит является катионом; в) амфолит является анионом. Укажите в каждом случае протолитические сопряженные пары.

14.6. Какой из перечисленных ниже электролитов имеет максимальную, а какой — минимальную степень ионизации при условии, что каждый из них находится в растворе с концентрацией 0,01 моль/л: а) синильная кислота; б) аммиак; в) уксусная кислота; г) гидрофосфат-ион?

14.7. Расположите приведенные ниже электролиты в порядке увеличения степени ионизации в растворах с равными молярными концентрациями: а) пропионовая кислота; б) фенол; в) метиламин; г) гидрокарбонат-ион.

14.8. В какой последовательности увеличиваются значения pH водных растворов приведенных ниже кислот с одинаковой молярной концентрацией: а) HF; б) $CH_3COOH$; в) HCN; г) HCl?

14.9. В какой последовательности уменьшаются значения pH водных растворов приведенных ниже веществ с одинаковой молярной концентрацией: а) аммиак; б) гидроксид натрия; в) хлорид натрия; г) метиламин; д) серная кислота; е) уксусная кислота?

14.10. В какой последовательности увеличивается концентрация ионов водорода в водных растворах приведенных ниже веществ с одинаковой молярной концентрацией: а) метиламин; б) гидроксид калия; в) бромид натрия; г) азотная кислота; д) дистиллированная вода; е) муравьиная кислота?

14.11. Добавление каких электролитов вызывает снижение степени ионизации уксусной кислоты в водном растворе? Приведите два примера (ионы, входящие в состав электролитов, не должны повторяться).

14.12. Укажите реакцию среды водного раствора, содержащего: а) гидрокарбонат натрия; б) гидросульфит натрия; в) гидрофосфат натрия; г) дигидрофосфат калия; д) гидросульфат натрия; е) оксалат аммония; ж) ацетат метиламмония; з) нитрит аммония.

14.13. Какая из трех солей будет подвергаться гидролизу в большей степени (при прочих равных условиях): сульфит натрия; сульфид натрия; карбонат натрия. Ответ поясните.

14.14. Какая из солей будет подвергаться гидролизу в большей степени (при прочих равных условиях): а) цианид калия или ацетат калия; б) хлорид аммония или хлорид алюминия?
Ответ поясните.

14.15. В какой последовательности уменьшаются значения pH водных растворов приведенных ниже солей с одинаковой молярной концентрацией: а) нитрит калия; б) нитрат калия; в) нитрат метиламмония; г) ацетат калия?

14.16. Как, изменяя температуру или концентрацию раствора и вводя те или иные вещества, можно:
а) увеличить степень гидролиза хлорида алюминия;
б) уменьшить степень гидролиза ацетата натрия?

14.17. Какой из перечисленных ниже протолитических процессов характеризуется наибольшим значением константы равновесия:
а) $CN^- + CH_3COOH \rightarrow$; б) $CN^- + HCO_3^- \rightarrow$; в) $CN^- + C_6H_5COOH \rightarrow$;
г) $CN^- + H_3BO_3 \rightarrow$; д) $CN^- + HSO_4^- \rightarrow$?

14.18. Расположите приведенные ниже протолитические реакции в порядке уменьшения величин констант равновесия: а) цианид калия + аскорбиновая кислота; б) цианид натрия + пропионовая кислота; в) цианид калия + фенол; г) цианид калия + муравьиная кислота.

14.19. В чем заключается буферное действие? Разберите на примере фосфатного буфера механизм его действия при добавлении небольших количеств HCl и KOH.

14.20. Какие существуют способы приготовления буферных растворов? Приведите три варианта приготовления фосфатного буфера, содержащего дигидрофосфат- и гидрофосфат-ионы.

14.21. Какие из перечисленных веществ и в каких сочетаниях можно взять для приготовления буферных растворов:
аммиак, уксусная кислота, соляная кислота, гидроксид калия, дигидрофосфат натрия, хлорид натрия, сульфат калия, гидрофосфат калия?

14.22. Приведите примеры буферных систем, имеющих pH > 7,0 и pH < 7,0. Укажите сопряженные протолитические пары.

14.23. Перечислите факторы, от которых зависит pH буферного раствора.

14.24. Расположите приведенные ниже буферные системы с эквимолярным соотношением компонентов в порядке увеличения в них концентрации гидроксид-ионов:
а) гидрокарбонатная; б) ацетатная; в) аммиачная; г) фосфатная ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$).

14.25. Величину pH раствора необходимо поддерживать приблизительно 6,5. Какую буферную систему следует для этого выбрать:
а) ацетатную; б) фосфатную ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$); в) аммиачную?

14.26. Укажите диапазон значений pH, который способны поддерживать следующие буферные системы: а) ацетатная; б) аммиачная; в) гидрокарбонатная; г) фосфатная ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$); д) фосфатная ($HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$).

14.27. Укажите тип протолитической системы, существующей в растворе, в котором:
а) $n(NH_3) = n(HCl)$; б) $n(NH_3) : n(HCl) = 2$; в) $n(NH_3) : n(HCl) = 0{,}5$.

14.28. Укажите тип протолитической системы, существующей в растворе, в котором:
а) $n(CH_3COOH) : n(NaOH) = 20$; б) $n(CH_3COOH) : n(NaOH) = 2$; в) $n(CH_3COOH) : n(NaOH) = 1$.

14.29. Что называют буферной емкостью раствора? От каких факторов она зависит? Как экспериментально определяют буферную емкость?

14.30. Перечислите буферные системы, функционирующие в плазме крови. Приведите их состав и охарактеризуйте буферную емкость систем. Объясните, почему большинство буферных систем организма имеет буферную емкость по кислоте больше, чем по основанию.

14.31. Диапазон изменений концентрации протона $1 \cdot 10^{-7} \div 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ моль/л отвечает совместимым с жизнью состояниям. Каковы пределы значений pH, отвечающие этому состоянию?

14.32. Среднее значение pH морской воды равно 8,0. Вычислите концентрацию ионов гидроксония, соответствующую этому значению pH.

14.33. Вычислите pH соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода, равной 0,004 моль/л.

14.34. Вычислите pH раствора гидроксида натрия с концентрацией 2,5 ммоль/л.

14.35. Вычислите pH раствора азотной кислоты с массовой долей 1,255% ($\rho = 1{,}005$ г/мл).

14.36. Принимая во внимание ионную силу раствора, вычислите pH двух растворов, каждый из которых содержит в 0,25 л по 0,56 г гидроксида калия. Один из растворов содержит также 101 мг нитрата калия.

14.37. Вычислите pH водного раствора смеси хлороводорода и хлорида натрия, в котором концентрация каждого вещества равна 0,05 моль/л (с учетом коэффициента активности).

14.38. Вычислите pH раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией, равной 0,001 моль/л.

14.39. Сравните значения pH растворов муравьиной и пропионовой кислот, в которых молярная концентрация кислоты равна по 0,002 моль/л.

14.40. Чему равно значение pH раствора азотной кислоты с концентрацией 0,002 моль/л? Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты, имеющего такое же значение pH?

14.41. Вычислите pH раствора аммиака с молярной концентрацией 0,15 моль/л.

14.42. Вычислите pH раствора гидроксида калия с массовой долей 0,05% (плотность раствора принять равной 1 г/мл). Чему равна концентрация раствора метиламина, имеющего такое же значение pH?

14.43. В растворе муравьиной кислоты концентрация ионов водорода равна $9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислите концентрацию муравьиной кислоты в этом растворе.

14.44. Чему равна концентрация аммиака в растворе, для которого соблюдается равенство $pH = pK_a(NH_4^+)$?

14.45. Какой индикатор серии Михаэлиса можно использовать для точного измерения pH раствора, в котором предполагаемая концентрация ионов гидроксония равна 0,01 моль/л?

14.46. Можно ли использовать метиловый красный для точного определения pH раствора $HNO_3$ с приблизительной концентрацией 0,005 моль/л?

14.47. Фенолфталеин добавили в небольшом количестве к раствору, имеющему pH = 9,1. Как изменится степень ионизации индикатора при:

а) увеличении pH на 0,1 единицы; б) уменьшении pH на 0,1 единицы?

14.48. Вычислите степень ионизации α-динитрофенола и γ-динитрофенола в растворе с pH 4,5. Сравните значения и дайте необходимые пояснения.

14.49. Вычислите pH раствора, в котором степень диссоциации α-динитрофенола равна 60%.

14.50. Константы ионизации адипиновой кислоты по первой и второй ступеням равны $3{,}9 \cdot 10^{-5}$ и $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Вычислите константу равновесия процесса:

$HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH \leftrightarrows 2H^+ + {}^-OOC{-}(CH_2)_4{-}COO^-$

14.51. Константа равновесия процесса

$HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH \leftrightarrows 2H^+ + {}^-OOC{-}CH{=}CH{-}COO^-$

равна $3{,}9 \cdot 10^{-8}$. Показатель константы ионизации гидрофумарат-иона равен 4,38.

Вычислите константу ионизации фумаровой кислоты по первой ступени.

14.52. Константа равновесия процесса
$HOOC–CH_2–COOH \leftrightarrows 2H^+ + {}^-OOC–CH_2–COO^-$
равна $2{,}9 \cdot 10^{-9}$. Константа ионизации гидромалонат-иона равна $2{,}1 \cdot 10^{-6}$. Вычислите показатель константы ионизации малоновой кислоты по первой ступени.

14.53. Вычислите константы равновесия взаимодействия в водном растворе между следующими веществами: а) хлоридом аммония и метиламином; б) аммиаком и хлоридом фениламмония; в) аммиаком и хлоридом диэтиламмония; г) фениламином и хлоридом пиридиния. Какие из приведенных реакций являются обратимыми? Какие из приведенных реакций протекают в прямом направлении в стандартном состоянии?

14.54. Вычислите константы равновесия взаимодействия в водном растворе между следующими веществами: а) бензойной кислотой и формиатом натрия; б) ацетата калия и фтороводорода; в) уксусной кислотой и лактатом калия; г) уксусной кислотой и феноксидом натрия. Какие из приведенных реакций не протекают в прямом направлении в стандартном состоянии? Направление каких реакций можно изменить, изменяя концентрации реагирующих веществ?

14.55. Сравните константы равновесия реакций нейтрализации аммиака бензойной кислотой и синильной кислотой.

14.56. Соляную кислоту с концентрацией 0,025 моль/л разбавили дистиллированной водой в 2 раза. Как изменится при этом pH раствора?

14.57. К раствору гидроксида калия объемом 150 мл и с концентрацией 0,25 моль/л добавили 400 мл дистиллированной воды. Вычислите pH получившегося раствора.

14.58. Какой объем воды следует добавить к 500 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л для получения раствора с pH = 3,5?

14.59. Какой объем воды следует добавить к 100 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,02 моль/л для получения раствора с pH = 10?

14.60. К соляной кислоте объемом 250 мл с концентрацией 0,1 моль/л добавили 40 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 0,05 моль/л. Вычислите pH получившегося раствора.

14.61. Рассчитайте pH раствора, полученного смешением раствора KOH с концентрацией 0,02 моль/л и объемом 20 мл с раствором NaOH с концентрацией 0,05 моль/л и объемом 10 мл.

14.62. К соляной кислоте объемом 200 мл с концентрацией 0,15 моль/л добавили 100 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,01 моль/л. Вычислите pH получившегося раствора.

14.63. Раствор уксусной кислоты с концентрацией 0,15 моль/л разбавили дистиллированной водой вдвое. Как изменится при этом pH раствора?

14.64. Смешали два раствора аммиака: массой 150 г с массовой долей 1,89% ($\rho$ = 0,99 г/мл) и объемом 45 мл с концентрацией 0,15 моль/л. Вычислите pH получившегося раствора.

14.65. Вычислите pH следующих растворов: а) гидросульфата калия $c$ = = 0,01 моль/л; б) бромида аммония $c$ = 0,01 моль/л; в) хлорида метиламмония $c$ = 0,01 моль/л; г) ацетата натрия $c$ = 0,05 моль/л; д) формиата калия $c$ = 0,5 моль/л.

14.66. Вычислите концентрацию раствора ацетата натрия, в котором степень гидролиза этой соли равна $1 \cdot 10^{-3}$%.

14.67. Вычислите концентрацию формиата натрия в растворе с pH = = 8,0.

14.68. Степень гидролиза сульфита натрия в растворе равна 0,1%. Вычислите степень ионизации в этом растворе фенолфталеина.

14.69. К раствору азотной кислоты объемом 150 мл с концентрацией 0,1 моль/л добавили раствор аммиака объемом 100 мл с концентрацией 0,15 моль/л. Вычислите pH образовавшегося раствора.

14.70. Вычислите pH раствора, полученного смешением равных объемов уксусной кислоты ($c$ = 0,15 моль/л) и гидроксида натрия ($c$ = = 0,2 моль/л).

14.71. Вычислите pH раствора, полученного смешением равных объемов растворов азотной кислоты ($c$ = 0,25 моль/л) и аммиака ($c$ = = 0,2 моль/л).

14.72. Вычислите pH раствора, полученного смешением 5 мл раствора дигидрофосфата натрия с концентрацией 0,2 моль/л и 10 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,2 моль/л.

14.73. Вычислите pH раствора, полученного смешением 5 мл раствора гидрофосфата натрия с концентрацией 0,2 моль/л и 10 мл соляной кислоты с концентрацией 0,02 моль/л.

14.74. К раствору, содержащему 16,4 г ацетата натрия, добавили 50 мл соляной кислоты с концентрацией хлороводорода 1 моль/л. Объем полученного раствора довели водой до 1 л. Вычислите pH конечного раствора.

14.75. К раствору, содержащему 5,35 г хлорида аммония, добавили 40 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,5 моль/л.

Объем полученного раствора довели дистиллированной водой до 0,5 л. Вычислите pH конечного раствора.

14.76. В 5 колбах содержалось по 10 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. В каждую из этих колб был добавлен раствор гидроксида калия с концентрацией 0,05 моль/л в разных объемах:
а) 1 мл; б) 10 мл; в) 15 мл; г) 20 мл; д) 25 мл.
Какие из образовавшихся растворов обладают буферным действием? Ответ подтвердите расчетами.

14.77. В 5 колбах содержалось по 20 мл раствора аммиака с концентрацией 0,05 моль/л. В каждую из этих колб добавлена соляная кислота с концентрацией 0,1 моль/л в разных объемах:
а) 0,5 мл; б) 5 мл; в) 7,5 мл; г) 10 мл; д) 15 мл.
Какие из образовавшихся растворов обладают буферным действием?
Ответ подтвердите расчетами.

14.78. Серия растворов приготовлена, как указано ниже:

| | Раствор 1 | | | Раствор 2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | вещество | $c$, моль/л | $V$, мл | вещество | $c$, моль/л | $V$, мл |
| А | $NH_3$ | 0,1 | 10 | $NH_4Cl$ | 0,05 | 20 |
| Б | $NH_3$ | 0,01 | 10 | $NH_4Cl$ | 0,1 | 20 |
| В | $NH_3$ | 0,1 | 10 | HCl | 0,05 | 15 |
| Г | $NH_3$ | 0,05 | 15 | HCl | 0,1 | 10 |

Какие из перечисленных растворов обладают буферным действием?
Ответ подтвердите расчетом.

14.79. Серия растворов приготовлена, как указано ниже:

| | Раствор 1 | | | Раствор 2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | вещество | $c$, моль/л | $V$, мл | вещество | $c$, моль/л | $V$, мл |
| А | NaHCOO | 0,1 | 10 | HCl | 0,05 | 5 |
| Б | NaHCOO | 0,1 | 10 | HCOOH | 0,01 | 5 |
| В | NaOH | 0,05 | 10 | HCOOH | 0,05 | 5 |
| Г | NaOH | 0,05 | 5 | HCOOH | 0,1 | 10 |

Какие из перечисленных растворов обладают буферным действием?
Ответ подтвердите расчетом.

14.80. Серия растворов приготовлена, как указано ниже:

| | Раствор 1 | | | Раствор 2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | вещество | $c$, моль/л | $V$, мл | вещество | $c$, моль/л | $V$, мл |
| А | NaOH | 0,1 | 10 | $CH_3COOH$ | 0,05 | 20 |
| Б | $NaCH_3COO$ | 0,1 | 5 | $CH_3COOH$ | 0,05 | 5 |
| В | NaOH | 0,05 | 10 | $CH_3COOH$ | 0,1 | 10 |
| Г | $NaCH_3COO$ | 0,1 | 5 | HCl | 0,01 | 5 |

Какие из перечисленных растворов обладают буферным действием? Ответ подтвердите расчетом.

14.81. Можно ли приготовить ацетатный буфер с $c(H_3O^+) = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$ моль/л? Дайте обоснованный ответ.

14.82. Концентрация аммиака в буферном растворе равна 0,2 моль/л, а сульфата аммония — 0,05 моль/л. Рассчитайте pH буферного раствора.

14.83. Рассчитайте молярное соотношение компонентов буферной системы, содержащей аммиак и хлорид аммония, имеющей pH = 9,8.

14.84. Чему равно соотношение концентраций компонентов ацетатной буферной системы в растворе с концентрацией гидроксид-ионов, равной $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ моль/л?

14.85. Степень ионизации *м*-нитрофенола в аммиачном буфере равна 86,3%. Вычислите молярное соотношение компонентов буферного раствора.

14.86. В 500 мл раствора с pH = 4,0 находится 5 ммоль одноосновной кислоты и 7 ммоль ее калиевой соли. Вычислите силовой показатель кислоты.

14.87. Во сколько раз масса гидрофосфата калия была больше массы дигидрофосфата натрия, если pH полученного буферного раствора на 0,5 больше силового показателя дигидрофосфат-иона?

14.88. Имеется 150 мл раствора муравьиной кислоты, в котором степень ее диссоциации равна 1%. Вычислите массу формиата натрия калия, которую следует добавить в этот раствор для получения буферного раствора с pH = 4,0.

14.89. Степень гидролиза формиата калия в растворе равна $2 \cdot 10^{-3}$%. Какую массу муравьиной кислоты следует добавить к 100 мл этого раствора, чтобы получить буферный раствор, в котором концентрация ионов водорода равна $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

14.90. Раствор уксусной кислоты имеет pH = 3, раствор ацетата натрия — pH = 9. Вычислите pH раствора, который получится смешением равных объемов этих двух растворов.

14.91. Имеется 250 мл раствора аммиака с pH = 11,0. Вычислите, какую массу нитрата аммония следует добавить в этот раствор для получения буферного раствора с pH = 9,0.

14.92. Раствор аммиака имеет pH = 11, раствор иодида аммония — pH = 5. Вычислите pH раствора, который получится смешением равных объемов этих двух растворов.

14.93. Для исследования активности лейцинаминопептидазы в моче и сыворотке крови используют фосфатный буфер с pH = 7. В каком соотношении нужно взять массы гидрофосфата натрия и дигидрофосфата калия для приготовления некоторого объема такого раствора?

14.94. При исследовании осмотической стойкости эритроцитов в клинических лабораториях применяют фосфатный буфер, который готовят следующим образом: безводный гидрофосфат натрия массой 27,31 г; дигидрат дигидрофосфата натрия массой 4,86 г и хлорид натрия массой 180 г растворяют в воде, после чего объем раствора доводят до 2 л. Вычислите pH такого буферного раствора.

14.95. При исследовании лактатдегидрогеназы в полиакриламидном геле используют фосфатный буфер с pH = 7,4. В каком соотношении нужно смешать растворы гидрофосфата натрия и дигидрофосфата калия с концентрацией по 0,1 моль/л каждый, чтобы получить такой буферный раствор?

14.96. Вычислите объемы растворов формиата натрия с концентрацией 0,2 моль/л и муравьиной кислоты с концентрацией 0,3 моль/л для приготовления буферного раствора объемом 250 мл с pH = 4,25.

14.97. Вычислите объем раствора хлорида аммония с концентрацией 0,2 моль/л и объем раствора аммиака с концентрацией 0,3 моль для приготовления буферного раствора объемом 300 мл с pH = 9,5.

14.98. Вычислите массу ацетата натрия, которую следует добавить к раствору уксусной кислоты $c(CH_3COOH)$ = 0,316 моль и объемом 2 л, чтобы получить буферный раствор с pH = 4,87 (изменением объема пренебречь).

14.99. Ацетат натрия массой 16,4 г растворили в дистиллированной воде, объем полученного раствора составил 0,2 л. Уксусную кислоту массой 12 г растворили в дистиллированной воде, и объем полученного раствора довели до 0,5 л. В каком объемном соотношении смешали два эти раствора, если образовавшийся буферный раствор имеет pH = 4,75?

14.100. Какой максимальный и минимальный объем (н.у.) аммиака можно пропустить через раствор, содержащий 0,71 г хлороводорода в достаточном количестве воды, чтобы в результате этого получился буферный раствор?

14.101. Какое максимальное и минимальное количество вещества гидроксида натрия можно прибавить к 12 г уксусной кислоты, чтобы после растворения смеси в 1 л воды получился буферный раствор?

14.102. Как изменится pH фосфатного буферного раствора, содержащего 100 мл раствора дигидрофосфата натрия и 300 мл раствора гидрофосфата натрия (концентрации исходных растворов равны по 0,1 моль/л), при добавлении к нему 20 мл раствора NaOH с концентрацией 0,1 моль/л?

14.103. В качестве консерванта пищевых продуктов часто применяется бензоат натрия. Вычислите отношение концентраций бензоат-иона и бензойной кислоты: а) в желудочном содержимом; б) в содержимом кишечника (pH биосред в норме).

14.104. Буферные растворы приготовлены смешением растворов:

| | Гидрофосфат натрия | | Дигидрофосфат натрия | |
|---|---|---|---|---|
| | $c$, моль/л | $V$, мл | $c$, моль/л | $V$, мл |
| А | 0,1 | 6 | 0,1 | 4 |
| Б | 0,05 | 12 | 0,05 | 8 |
| В | 0,05 | 12 | 0,1 | 4 |
| Г | 0,1 | 6 | 0,05 | 8 |

Расположите буферные растворы в порядке убывания их буферной емкости. Ответ подтвердите расчетом.

14.105. Буферные растворы приготовлены смешением растворов:

| | Гидрофосфат калия | | Дигидрофосфат натрия | |
|---|---|---|---|---|
| | $c$, моль/л | $V$, мл | $c$, моль/л | $V$, мл |
| А | 0,05 | 5,0 | 0,04 | 5,0 |
| Б | 0,02 | 7,5 | 0,12 | 2,5 |
| В | 0,09 | 2,5 | 0,03 | 7,5 |
| Г | 0,04 | 5,0 | 0,05 | 5,0 |

Расположите буферные растворы в порядке возрастания их буферной емкости по кислоте.

14.106. Буферные растворы приготовлены смешением растворов:

| | Уксусная кислота | | Ацетат натрия | |
|---|---|---|---|---|
| | *c*, моль/л | *V*, мл | *c*, моль/л | *V*, мл |
| А | 0,10 | 6,0 | 0,05 | 4,0 |
| Б | 0,08 | 5,0 | 0,08 | 5,0 |
| В | 0,20 | 2,0 | 0,05 | 8,0 |
| Г | 0,025 | 8,0 | 0,03 | 2,0 |

Расположите буферные растворы в порядке возрастания их буферной емкости по основанию.

14.107. К 100 мл крови для изменения pH от 7,36 до 7,00 надо добавить 3,6 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Какова буферная емкость крови по кислоте?

14.108. Буферная емкость раствора по основанию равна 45 ммоль/л. Вычислите, какой объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л можно добавить к 250 мл этого раствора, чтобы сместить pH не более чем на 0,3 единицы?

14.109. Буферная емкость раствора по кислоте равна 35 ммоль/л. Вычислите, какой объем раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/л можно добавить к 50 мл этого раствора, чтобы сместить pH не более чем на 0,2 единицы?

14.110. Чему равна буферная емкость раствора по основанию, если при добавлении 1,0 мл 10% раствора NaOH ($\rho$ = 1,11 мл) к 250 мл этого раствора вызвало изменение pH на 0,4 единицы?

14.111. Чему равна буферная емкость раствора по кислоте, если при добавлении 1,5 мл 10% раствора NaOH ($\rho$ = 1,11 мл) к 250 мл этого раствора вызвало изменение pH на 0,4 единицы?

# Глава 15

# ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Многие биологические процессы связаны с растворением или образованием малорастворимых ионных соединений, преимущественно солей. Формирование неорганического вещества костной ткани, образование почечных камней, регуляция концентрации ионов кальция в плазме и многие другие процессы объясняются теорией гетерогенных равновесий в растворах электролитов.

## 15.1. Константа растворимости

При контакте малорастворимого вещества ионного типа ($M_xA_y$) с водой часть ионов переходит в жидкую фазу, и в некоторый момент времени наступает состояние равновесия (кинетическое условие: скорость растворения равна скорости осаждения; термодинамическое условие: $\Delta G = 0$). Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, состоящей из $M_xA_y$, называют насыщенным относительно $M_xA_y$.

Процесс можно представить следующим образом:

$$M_xA_y\ (т) \leftrightarrows xM^{y+}\ (водн) + yA^{x-}\ (водн).$$

В образующейся двухфазной системе твердая фаза представлена кристаллами вещества $M_xA_y$, а водная фаза — гидратированными ионами $M^{y+}$ и $A^{x-}$. Существующее равновесие, как и любое другое, контролируется вторым началом термодинамики. Поскольку активности твердых веществ, по определению, равны 1, константа гетерогенного равновесия в растворах электролитов определяется равновесными активностями только ионов, находящихся в водной фазе:

$$K_s(M_xA_y) = \tilde{a}^x(M^{y+})\tilde{a}^y(A^{x-}). \qquad (15.1)$$

Константа данного процесса получила название *константы растворимости* $K_s$ (нижний индекс «s» от англ. solubility — растворимость). Константу растворимости иногда называют произведением растворимости и обозначают ПР, Lp или $K_{ПР}$ (такие обозначения в на-

стоящее время использовать не рекомендуется). Как и любая константа равновесия, константа равновесия является безразмерной величиной. Для разбавленных растворов, а именно такими являются насыщенные растворы малорастворимых электролитов, можно считать, что ионная сила их настолько мала, что коэффициенты активности ионов равны 1 — следовательно, активности ионов равны их молярным концентрациям, т. е. выражение для константы растворимости можно представить следующим образом:

$$K_s(M_xA_y) = \hat{c}^x(M^{y+})\hat{c}^y(A^{x-}) \qquad (15.2)$$

Константы растворимости, как и все константы равновесия, зависят от температуры, поэтому в справочной литературе они приводятся обычно при стандартной термодинамической температуре — 25 °С (табл. 15.1).

Некоторые осадки могут существовать в разных модификациях, обычно это зависит от условий образования осадка, а именно от концентрации растворов исходных веществ, температуры и скорости ее изменения, существования различных примесей. Например, сульфид марганца(II) может существовать, по крайней мере, в двух модификациях, отличающихся цветом и значениями $K_s$. Константы растворимости для сульфида марганца телесного и зеленого цвета равны соответственно $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ и $2{,}5 \cdot 10^{-13}$. Некоторые осадки, особенно гидроксиды металлов, подвержены старению, их растворимость с течением времени уменьшается, например свежеосажденный гидроксид никеля $Ni(OH)_2$ имеет константу растворимости $2{,}0 \cdot 10^{-15}$; а после старения — $6{,}3 \cdot 10^{-18}$. Точность величин $K_s$ зависит от способа их измерения. Время от времени они подвергаются корректировке.

Константы растворимости позволяют сравнивать растворимость солей между собой: чем меньше $K_s$, тем соль меньше растворяется. Анализ данных табл. 11.1 показывает, что оксалаты щелочно-земельных металлов в порядке увеличения растворимости располагаются в такой последовательности: $CaC_2O_4 < BaC_2O_4 < SrC_2O_4$ , сульфиты — в другой: $SrSO_3 < CaSO_3 < BaSO_3$. Использовать константы растворимости для сравнения растворимости можно только в том случае, если формульные единицы веществ содержат одинаковое число катионов и анионов. Нельзя, например, сравнивать растворимость хлорида серебра AgCl, сульфата серебра $Ag_2SO_4$ и ортофосфата серебра $Ag_3PO_4$, используя для этих целей только величины $K_s$. Сравнивать разнотипные электролиты можно только по их равновесной концентрации в насыщенном растворе, которую часто называют молярной растворимо-

**Таблица 15.1.** Константы растворимости малорастворимых веществ при 25 °С

| Вещество | $K_s$ | Вещество | $K_s$ |
|---|---|---|---|
| AgBr | $5{,}3 \cdot 10^{-13}$ | $Cu_2S$ | $2{,}5 \cdot 10^{-48}$ |
| AgCN | $1{,}4 \cdot 10^{-16}$ | CuS | $6{,}3 \cdot 10^{-36}$ |
| $Ag_2CO_3$ | $1{,}2 \cdot 10^{-12}$ | $FeC_2O_4$ | $2{,}0 \cdot 10^{-7}$ |
| $Ag_2C_2O_4$ | $3{,}5 \cdot 10^{-11}$ | FeS | $5{,}0 \cdot 10^{-18}$ |
| AgCl | $1{,}78 \cdot 10^{-10}$ | $MgCO_3$ | $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ |
| AgI | $8{,}3 \cdot 10^{-17}$ | $MgC_2O_4$ | $8{,}6 \cdot 10^{-5}$ |
| $Ag_3PO_4$ | $1{,}3 \cdot 10^{-20}$ | $MgF_2$ | $6{,}5 \cdot 10^{-9}$ |
| $Ag_2S$ | $6{,}3 \cdot 10^{-50}$ | $Mg_3(PO_4)_2$ | $1{,}0 \cdot 10^{-13}$ |
| AgSCN | $1{,}1 \cdot 10^{-12}$ | $MgSO_3$ | $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ |
| $Ag_2SO_3$ | $1{,}5 \cdot 10^{-14}$ | $PbBr_2$ | $9{,}1 \cdot 10^{-6}$ |
| $Ag_2SO_4$ | $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ | $PbCO_3$ | $7{,}5 \cdot 10^{-14}$ |
| AuBr | $5{,}0 \cdot 10^{-17}$ | $PbC_2O_4$ | $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ |
| AuCl | $2{,}0 \cdot 10^{-13}$ | $PbCl_2$ | $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ |
| AuI | $1{,}6 \cdot 10^{-23}$ | $PbCrO_4$ | $1{,}8 \cdot 10^{-14}$ |
| $BaCO_3$ | $4{,}0 \cdot 10^{-10}$ | $PbI_2$ | $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ |
| $BaC_2O_4$ | $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ | $Pb_3(PO_4)_2$ | $7{,}9 \cdot 10^{-43}$ |
| $Ba_3(PO_4)_2$ | $6{,}0 \cdot 10^{-39}$ | PbS | $2{,}5 \cdot 10^{-27}$ |
| $BaSO_3$ | $8{,}0 \cdot 10^{-7}$ | $PbSO_4$ | $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ |
| $BaSO_4$ | $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ | $SrCO_3$ | $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ |
| $CaC_4H_4O_6$ (тартрат) | $7{,}7 \cdot 10^{-7}$ | $SrC_2O_4$ | $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ |
| $CaCO_3$ | $3{,}8 \cdot 10^{-9}$ | $Sr_3(PO_4)_2$ | $1{,}0 \cdot 10^{-31}$ |
| $CaC_2O_4$ | $2{,}3 \cdot 10^{-9}$ | $SrSO_3$ | $4{,}0 \cdot 10^{-8}$ |
| $CaF_2$ | $4{,}0 \cdot 10^{-11}$ | $SrSO_4$ | $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ |
| $CaHPO_4$ | $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ | TlBr | $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| $Ca_4H(PO_4)_3$ | $1{,}3 \cdot 10^{-47}$ | $Tl_2CO_3$ | $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ |
| $Ca(H_2PO_4)_2$ | $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ | $TlC_2O_4$ | $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ |
| $Ca(OH)_2$ | $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ | TlCl | $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ |
| $Ca_3(PO_4)_2$ | $2{,}0 \cdot 10^{-29}$ | TlI | $5{,}75 \cdot 10^{-8}$ |
| $Ca_5(PO_4)_3OH$ | $1{,}6 \cdot 10^{-58}$ | $Tl_3PO_4$ | $6{,}7 \cdot 10^{-8}$ |
| $CaSO_3$ | $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ | $Tl_2S$ | $5{,}0 \cdot 10^{-21}$ |
| $CaSO_4$ | $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ | TlSCN | $1{,}7 \cdot 10^{-24}$ |
| $CdCO_3$ | $1{,}0 \cdot 10^{-12}$ | $Tl_2SO_3$ | $6{,}3 \cdot 10^{-24}$ |
| $CdC_2O_4$ | $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ | $Tl_2SO_4$ | $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ |

стью. Ее можно рассчитать следующим образом. К примеру, гетерогенное равновесие для электролита типа МА записывается следующим образом:

$$MA\ (т) \leftrightarrows M^+\ (водн) + A^-\ (водн).$$

Очевидно, что концентрации ионов $M^+$ и $A^-$ равны между собой. Если мы примем концентрацию одного из них за $x$ (моль/л), то выражение (15.2) можно преобразовать применительно к данному равновесию следующим образом:

$$K_s = x^2, \text{ откуда } \hat{c}(MA) = \hat{c}(M^+) = \hat{c}(A^-) = \sqrt{K_s}.$$

Для любого гетерогенного равновесия будет справедливо:

$$\hat{c}(M_xA_y) = \sqrt[x+y]{K_s : x^x y^y}. \qquad (15.3)$$

Уравнение (15.3) позволяет рассчитать молярную растворимость, если известно значение $K_s$, и константу растворимости, если известна молярная растворимость.

**Пример 15.1.** Вычислите массовую концентрацию (в г/л) ионов магния в водной фазе, находящейся в равновесии с осадком ортофосфата магния при 25 °С.

*Решение.* Запишем уравнение гетерогенного равновесия:

$$Mg_3(PO_4)_2 \leftrightarrows 3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

Найдем в табл. 15.1 константу растворимости ортофосфата магния ($1{,}0 \cdot 10^{-13}$) и затем вычислим его равновесную концентрацию по уравнению (15.3):

$$\hat{c}(M_xA_y) = \sqrt[3+2]{K_s(Mg_3(PO_4)_2) : 3^3 2^2} = \sqrt[5]{1{,}0 \cdot 10^{-13} : 108} = 9{,}85 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Поскольку в формульной единице ортофосфата магния содержится три иона магния, то равновесная концентрация ионов магния будет в 3 раза больше равновесной концентрации ортофосфата магния:

$$\hat{c}(Mg^{2+}) = 3\hat{c}(M_xA_y) = 3 \cdot 9{,}845 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 2{,}96 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Для расчета массовой концентрации воспользуемся формулой:

$$\gamma(X) = M(X)c(X).$$

Применительно к данной задаче:

$$\gamma(Mg^{2+}) = M(Mg^{2+})c(Mg^{2+}) = 24 \text{ г/моль} \cdot 2{,}96 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 0{,}0709 \text{ г/л}.$$

**Пример 15.2.** Молярная концентрация ионов серебра в насыщенном растворе ортофосфата серебра при некоторой температуре равна 0,01 моль/л. Вычислите константу растворимости $Ag_3PO_4$ при этой температуре.

*Решение.* Уравнение гетерогенного равновесия, установившегося в насыщенном растворе $Ag_3PO_4$, выглядит следующим образом:

$$Ag_3PO_4\ (т) \leftrightarrows 3Ag^+\ (водн) + PO_4^{3-}\ (водн)$$

В соответствии с этим уравнением выражение для $K_s$ имеет следующий вид:

$$K_s(Ag_3PO_4) = \tilde{c}^3(Ag^+)\tilde{c}(PO_4^{3-}).$$

Как следует из приведенного выше уравнения гетерогенного равновесия:

$$\tilde{c}(PO_4^{3-}) = \tfrac{1}{3}\tilde{c}(Ag^+) = 0{,}01 \text{ моль/л} : 3 = 3{,}33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Подставим в выражение для $K_s$ величины равновесных концентраций ионов:

$$K_s(Ag_3PO_4) = (0{,}01)^3 \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-3} = 3{,}3 \cdot 10^{-9}.$$

Таким образом, константа растворимости ортофосфата серебра равна $3{,}3 \cdot 10^{-9}$.

Вычисления молярной растворимости для чрезвычайно мало растворимых солей должны интерпретироваться очень осторожно. Например, для сульфида ртути(II), $K_s(HgS) = 4 \cdot 10^{-53}$; расчет, проведенный по формуле (15.3), приводит к следующему результату: $c(Hg^{2+}) = c(S^{2-}) = 6{,}3 \cdot 10^{-27}$ моль/л. Полученное число меньше числа Авогадро, а это означает, что в 1 л «раствора» может не оказаться ни одного иона. Более того, формальный расчет объема, в котором должен находиться, к примеру, один ион ртути ($V \approx 10^4$ л) не дает достоверной информации, так как любое равновесие контролируется вторым началом термодинамики, а оно, как известно, имеет статистический характер, т. е. выполняется при достаточно большом числе частиц в системе. Таким образом, в $10^4$ л надосадочной жидкости вероятно нахождение одного иона ртути, но это не обязательно. Утверждение, что в $10^6$ л надосадочной жидкости находится 100 ионов ртути, имеет более вероятный характер.

## 15.2. Влияние солей на растворимость малорастворимого вещества

Запишем выражение для константы растворимости (15.1), подставив в него, в соответствии с формулой (7.37), вместо активностей произведения молярных концентраций и коэффициентов активности:

$$K_s(M_xA_y) = \tilde{c}^x(M^{y+})f^x(M^{y+})\tilde{c}^y(A^{x-})f^y(A^{x-}).$$

Выражение для расчета молярной растворимости (15.3) тогда приобретет следующий вид:

$$\tilde{c}(M_xA_y) = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y f^x(M^{y+}) f^y(A^{y-})}}.$$

Поскольку коэффициенты активности в не слишком концентрированных растворах всегда меньше 1, то становится ясным, что с увеличением ионной силы раствора молярная растворимость малорастворимого вещества должна увеличиваться. В живых системах все гетерогенные равновесия реализуются на выраженном электролитном фоне. Напомним, что ионная сила крови равна 0,167. При такой ионной силе коэффициент активности, например, иона кальция составляет 0,28. Очевидно, что пренебрегать различиями между аналитической концентрацией и активностью в подобном случае нельзя и для расчетов молярной растворимости следует пользоваться выражением (15.4), а не упрощенным (15.3).

**Пример 15.3.** Сравните растворимость гидроортофосфата кальция в воде и в растворе с ионной силой 0,16 моль/л. Температура 25 °С.

*Решение.* Найдем в табл. 5.1 значение константы растворимости гидроортофосфата кальция: $K_s(CaHPO_4) = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$. Для сравнения растворимости рассчитаем равновесную концентрацию иона кальция. Поскольку в формульной единице гидроортофосфата кальция один ион кальция, то молярная растворимость $CaHPO_4$ равна равновесной концентрации $Ca^{2+}$:

$$\tilde{c}(Ca^{2+}) = \tilde{c}(CaHPO_4).$$

Если гидроортофосфат кальция добавить в чистую воду, в водном растворе будут находиться только ионы $Ca^{2+}$ и $HPO_4^{2-}$, их концентрация мала, т. е. $I \to 0$, а $f \to 1$. Иными словами, можно воспользоваться выражением (15.3):

$$\tilde{c}(Ca^{2+}) = \sqrt{K_s(CaHPO_4)} = \sqrt{2{,}7 \cdot 10^{-7}} = 5{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Расчет молярной растворимости гидроортофосфата кальция в растворе с ионной силой 0,16 моль/л произведем по формуле (15.4), предварительно найдя коэффициент активности двухзарядных ионов, при этом значении ионной силы (см. табл. 9.8) он равен 0,28. Тогда:

$$\tilde{c}(Ca^{2+}) = \sqrt{\frac{K_s(CaHPO_4)}{f(Ca^{2+}) f(HPO_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{2{,}7 \cdot 10^{-7}}{0{,}28 \cdot 0{,}28}} = 1{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, растворимость гидроортофосфата кальция увеличилась в $1{,}9 \cdot 10^{-3} / 5{,}2 \cdot 10^{-4} = 3{,}7$ раза.

Увеличение растворимости малорастворимого электролита в присутствии солей, а именно они преимущественно и создают ионную силу, называется *солевым эффектом*. Солевой эффект может наблю-

даться только в том случае, если соли не содержат одноименных с данным электролитом ионов. Наличие в растворе соли, содержащей ион, входящий также и в состав рассматриваемого малорастворимого электролита, приводит к уменьшению растворимости последнего. Это объясняется действием принципа Ле Шателье. Допустим, что раствор, содержащий ионы $M^{y+}$ и $A^{x-}$, находится в равновесии с твердой фазой $M_xA_y$. Если в этот раствор добавить какой-либо электролит, имеющий в составе катион $M^{y+}$, то система выйдет из состояния равновесия. Для возвращения в состояние равновесия (естественно, это будет уже другое, отличное от исходного состояние равновесия) в растворе должна быть уменьшена концентрация катионов $M^{y+}$, а это возможно только за счет перевода части этих катионов вместе с частью анионов $A^{x-}$ в твердую фазу, т. е. это приведет к образованию дополнительной массы осадка.

Следовательно, присутствие одноименного иона понижает растворимость малорастворимого электролита. Например, если к насыщенному раствору гидроортофосфата кальция $CaHPO_4$ добавить хлорид кальция $CaCl_2$ (одноименный ион — $Ca^{2+}$) или гидроортофосфат натрия (одноименный ион — $HPO_4^{2-}$), то раствор станет пересыщенным, а со временем некоторое количество вещества гидрофосфата кальция перейдет в состав твердой фазы.

Действие общего иона мы уже рассматривали в предыдущей главе: сильный электролит подавляет ионизацию слабого электролита.

**Пример 15.4.** Сравните растворимость оксалата кальция в воде и в растворе оксалата аммония с концентрацией 0,02 моль/л.

*Решение.* В таблице 15.1 найдем значение константы растворимости оксалата кальция $K_s(CaC_2O_4) = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$.

Растворимость оксалата кальция в воде найдем, как это было сделано в примере 15.3. для гидрортофосфата кальция:

$$\tilde{c}(Ca^{2+}) = \tilde{c}(CaC_2O_4) = \sqrt{K_s(CaC_2O_4)} = \sqrt{2{,}3 \cdot 10^{-9}} = 4{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Во втором случае (раствор смеси оксалата аммония и оксалата кальция, насыщенный относительно оксалата кальция) концентрация оксалат-ионов определяется суммой концентрации ионов, введенных с оксалатом аммония $c'(C_2O_4^{2-})$, и концентрации ионов, возникших в результате растворения оксалата кальция $c''(C_2O_4^{2-})$:

$$c(C_2O_4^{2-}) = c'(C_2O_4^{2-}) + c''(C_2O_4^{2-}).$$

В отсутствии одноименного иона:

$$\tilde{c}(C_2O_4^{2-}) = \tilde{c}(Ca^{2+}) = 4{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Оксалат аммония — сильный электролит, поэтому его концентрация совпадает с концентрацией оксалат ионов, т. е. $c'(C_2O_4^{2-}) = 0{,}02$ моль/л.

Очевидно, что $c'(C_2O_4^{2-}) >> c''(C_2O_4^{2-})$ и вторым слагаемым в сумме концентраций можно пренебречь. Тогда равновесную концентрацию ионов кальция в присутствии оксалата аммония можно рассчитать следующим образом:

$$\tilde{c}(Ca^{2+}) = \frac{K_s(CaC_2O_4)}{c'(C_2O_4^{2-})} = \frac{2{,}3 \cdot 10^{-9}}{2{,}0 \cdot 10^{-2}} = 1{,}15 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Приведенные расчеты показывают, что растворимость оксалата кальция уменьшилась в $4{,}8 \cdot 10^{-5} / 1{,}15 \cdot 10^{-7} = 417$ раз.

Присутствие одноименного иона сильнее сказывается на растворимости малорастворимого электролита, чем увеличение ионной силы.

## 15.3. Условия образования и растворения осадков

Константы растворимости позволяют определять возможность образования осадков в системах, содержащих ионы, комбинация которых соответствует малорастворимому электролиту или растворению осадков в системах, содержащих твердую фазу в равновесии с надосадочной жидкостью.

Обратимся еще раз к уравнению гетерогенного равновесия в общем виде:

$$M_xA_y \text{ (т)} \leftrightarrows xM^{y+} \text{ (водн)} + yA^{x-} \text{ (водн)}.$$

Обозначим, как это принято в термодинамике, произведение произвольно выбранных активностей веществ, входящих в выражение константы равновесия, как $\Pi_c$:

$$\Pi_c = a^x(M^{y+})a^y(A^{x-}).$$

или в упрощенном виде — через концентрации:

$$\Pi_c = c^x(M^{y+})c^y(A^{x-}).$$

Для самопроизвольного растворения осадка в системе

$$M_xA_y \text{ (т)} \rightarrow xM^{y+} \text{ (водн)} + yA^{x-} \text{ (водн)}$$

необходимо соблюдение условия: $\Delta G < 0$. Применим одну из форм уравнения изотермы Вант-Гоффа (7.44) к данному равновесию:

$$\Delta G_r = -RT\ln K_s + RT\ln\Pi_c.$$

Анализ показывает, что убыль энергии Гиббса возможна только при условии:

$$RT\ln K_s > RT\ln\Pi_c.$$

Таким образом, $П_с < K_s$ — критерий растворения осадка. Если тем или иным способом уменьшить концентрации ионов $M^{y+}$ и (или) $A^{x-}$ в надосадочной жидкости, то произойдет частичное растворение осадка. При постоянном удалении указанных ионов из раствора над осадком можно добиться полного растворения осадка. На качественном уровне такое явление прогнозируется принципом Ле Шателье. Использование уравнения изотермы Вант-Гоффа позволяет количественно оценить степень смещения равновесия. Очевидно, что если концентрации ионов в растворе отвечают условию $П_с < K_s$, то осадок из такого раствора не образуется.

Образование осадка из раствора возможно только вследствие процесса, протекающего в обратном направлении:

$$M_xA_y\ (т) \leftarrow xM^{y+}\ (водн) + yA^{x-}\ (водн).$$

В этом случае для процесса в прямом направлении должно соблюдаться условие $\Delta G > 0$. Это возможно при следующем соотношении:

$$RT\ln П_с > RT\ln K_s.$$

Условием образования в системе осадка является неравенство $П_с > K_s$, т. е. осадок выпадает в том случае, если произведение концентраций ионов, образующих электролит, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет больше константы растворимости.

При $П_с = K_s$ система находится в состоянии равновесия (раствор насыщенный).

**Пример 15.5.** Образуется ли осадок, если к раствору хлорида бария с концентрацией $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л добавить равный объем раствора карбоната калия с концентрацией: а) $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; б) $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в) $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ моль/л?

*Решение.* Осадок может образоваться в результате протекания реакции:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3.$$

И хлорид бария, и карбонат калия — сильные электролиты. Концентрация ионов $Ba^{2+}$ равна концентрации $BaCl_2$; а концентрация ионов $CO_3^{2-}$ равна концентрации карбоната калия. С учетом того что при смешении равных объемов растворов молярная концентрация растворенного вещества в каждом из них снижается в 2 раза, вычислим $П_с$ для каждого из трех случаев по следующей формуле:

$$П_с = 0{,}5c(Ba^{2+}) \cdot 0{,}5c(CO_3^{2-}).$$

Результаты расчетов:

а) $П_с = 0{,}5(4{,}0 \cdot 10^{-5}) \cdot 0{,}5(4{,}0 \cdot 10^{-4}) = 4{,}0 \cdot 10^{-9}$;
б) $П_с = 0{,}5(4{,}0 \cdot 10^{-5}) \cdot 0{,}5(4{,}0 \cdot 10^{-5}) = 4{,}0 \cdot 10^{-10}$;
в) $П_с = 0{,}5(4{,}0 \cdot 10^{-5}) \cdot 0{,}5(4{,}0 \cdot 10^{-6}) = 4{,}0 \cdot 10^{-11}$.

Теперь сравним полученные значения $\Pi_c$ с табличным значением $K_s(BaCO_3)$, которое равно $4 \cdot 10^{-10}$ (см. табл. 15.1). В случае а) $\Pi_c > K_s$ осадок образуется; в случае б) $\Pi_c = K_s$ осадок не образуется; в случае в) $\Pi_c < K_s$ осадок не образуется.

**Пример 15.6.** Насыщенный раствор сульфата кальция смешали с вдвое большим объемом раствора оксалата натрия с концентрацией 0,1 моль/л. Образуется ли осадок?

*Решение.* Запишем уравнение реакции, при протекании которой может образоваться осадок оксалата кальция:

$$CaSO_4 + C_2O_4^{2-} \leftrightarrows CaC_2O_4 + SO_4^{2-}$$

Концентрация оксалат-ионов равна концентрации оксалата натрия:

$$c(C_2O_4^{2-}) = c(Na_2C_2O_4) = 0{,}1 \text{ моль/л}.$$

В образовании оксалата кальция могут принимать участие только те ионы кальция, которые находятся в надосадочной жидкости, а их концентрация определяется гетерогенным равновесием:

$$CaSO_4 \leftrightarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

Это равновесие количественно характеризуется константой растворимости $K_s(CaSO_4) = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ (см. табл. 15.1).

Следовательно, концентрацию ионов $Ca^{2+}$ можно вычислить по уравнению (15.3):

$$\bar{c}(Ca^{2+}) = \sqrt{K_s(CaSO_4)} = \sqrt{2{,}5 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Примем, что объем насыщенного раствора сульфата кальция равен $V$ (л), тогда, по условию задачи, объем раствора оксалата аммония равен $2V$ (л), а суммарный объем, если пренебречь некоторым изменением объема при смешивании неидеальных растворов, $3V$ (л).

Выразим количество вещества ионов в исходных растворах, а затем — концентрацию ионов $c'$ после смешивания растворов:

$$n(Ca^{2+}) = 5 \cdot 10^{-3}V \text{ (моль)}; \; c''(Ca^{2+}) = 5 \cdot 10^{-3}V{:}3V = 1{,}67 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)};$$
$$n(C_2O_4^{2-}) = 0{,}2V \text{ (моль)}; \; c''(C_2O_4^{2-}) = 0{,}2V{:}3V = 6{,}67 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

Осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие:

$$\Pi_c > K_s, \text{ т. е. } c'Ca^{2+}c'(C_2O_4^{2-}) > K_s(CaC_2O_4).$$

Вычислим $\Pi_c = c'(Ca^{2+})c'(C_2O_4^{2-}) = 1{,}67 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}67 \cdot 10^{-2} = 1{,}11 \cdot 10^{-4}$.

Сравним полученное значение $\Pi_c$ с табличным значением

$$K_s(CaC_2O_4) = 2{,}3 \cdot 10^{-9} : 1{,}11 \cdot 10^{-4} > 2{,}3 \cdot 10^{-9},$$

т.е. соблюдается условие $\Pi_c > K_s$, а это означает, что осадок должен образоваться.

**Пример 15.7.** Вычислите массу хлорида кальция, которую следует добавить к водному раствору сульфита натрия с концентрацией 0,001 моль/л объемом 100 мл для образования осадка.

*Решение.* Уравнение реакции, при протекании которой образуется осадок, имеет следующий вид:

$$Ca^{2+}\ (водн) + SO_3^{2-}\ (водн) \rightarrow CaSO_3\ (т)$$

Поскольку сульфит натрия — сильный электролит, а одна формульная единица $Na_2SO_3$ содержит один ион $SO_3^{2-}$, то концентрация сульфит-иона равна концентрации сульфита натрия: $c(SO_3^{2-}) = c(Na_2SO_3) = 0{,}001$ моль/л.

Как следует из данных табл. 15.1, константа растворимости $K_s(CaSO_3) = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$. Осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие:

$$\Pi_c > K_s \text{ или } c(Ca^{2+})c(SO_3^{2-}) > K_s(CaSO_3),$$

отсюда:

$$c(Ca^{2+}) = \frac{K_s(CaSO_3)}{c(SO_3^{2-})}.$$

Таким образом, концентрация ионов кальция должна превысить значение $3{,}2 \cdot 10^{-7} / 1 \cdot 10^{-3} = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Будем считать, что объем раствора сульфита натрия изменится незначительно при добавлении к нему твердого хлорида кальция. Следовательно, при расчете количества вещества, а затем и массы хлорида кальция, можно считать, что он находится в объеме 100 мл, или 0,1 л:

$$n(CaCl_2) > c(Ca^{2+})V(Na_2SO_3);$$

$$n(CaCl_2) > 3{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 0{,}1 \text{ л} = 3{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ моль};$$

$$m(CaCl_2) > M(CaCl_2)n(CaCl_2) = 111 \text{ г/моль} \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ моль} = 3{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

Рассмотрение условий образования и растворения осадков с одних термодинамических позиций было бы неполным, так как термодинамические расчеты позволяют решить вопрос только о принципиальной возможности процесса. Скорость термодинамически разрешенного процесса может быть настолько мала, что видимых изменений, свидетельствующих о появлении новых веществ, в системе происходить не будет. Обменные реакции, к которым относятся реакции осаждения, протекают квазимгновенно, однако процесс образования осадка может быть весьма продолжительным. Система, для которой соблюдены термодинамические условия образования осадка, может в течение долгого времени оставаться гомогенной (пересыщенные растворы).

Лимитирующей стадией гетерогенного процесса чаще всего оказывается образование центров кристаллизации. Она протекает тем мед-

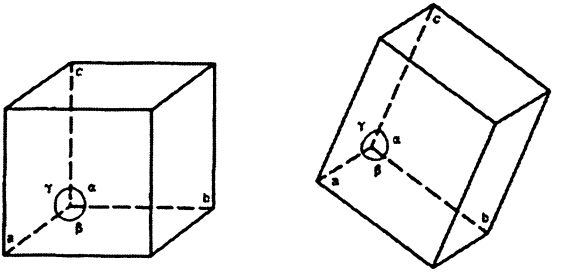



**Рис. 15.1.** Типы кристаллов: а — кубический; б — триклинный

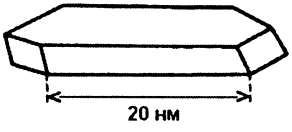



**Рис. 15.2.** Кристалл гидроксидфосфата кальция

леннее, чем меньше концентрация ионов в растворе и чем меньше имеется элементов симметрии в кристаллах образующегося соединения.

Кристаллографические системы характеризуют с помощью углов между кристаллографическими осями и отрезков, отсекаемых гранью. Различают семь основных кристаллографических систем:

1) кубическая (все отрезки равны $a = b = c$; все углы прямые $\alpha = \beta = \gamma = 90°$); 2) тетрагональная (один из отрезков отличается от двух других $a = b \neq c$; все углы прямые $\alpha = \beta = \gamma = 90°$); 3) орторомбическая (все отрезки отличаются друг от друга $a \neq b \neq c$; все углы прямые $\alpha = \beta = \gamma = 90°$); 4) моноклинная (все отрезки отличаются друг от друга $a \neq b \neq c$; один угол отличается от прямого $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$); 5) триклинная (все отрезки и все углы разные $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$); 6) гексагональная ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$); 7) ромбоэдрическая ($\alpha = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$). На рисунке 15.1 показаны примеры двух кристаллов с максимальным (кубическая система) и минимальным числом элементов симметрии (триклинная система).

Простые по составу электролиты (типа МА) кристаллизуются в системах, как правило, с большим числом элементов симметрии, чем вещества более сложного строения (например, $M_2A_3$ или $M_3A_2$ и др.), к которым относятся многие фосфаты и оксалаты (рис. 15.2). Этим можно отчасти объяснить небольшую скорость образования осадков кальциевых солей фосфорной и щавелевой кислот при невысоких концентрациях ионов.

## 15.4. Совмещение гетерогенных равновесий и конкуренция гетерогенных процессов

В реальных системах редко встречаются простые гетерогенные равновесия: присутствие в биологических жидкостях большого числа ионов приводит к тому, что одновременно могут образовываться несколько малорастворимых электролитов. Например, в системе присутствуют анионы $A^-$ и $B^-$, которые с катионом $M^+$ образуют малорастворимые электролиты. Если электролиты однотипны и имеют примерно одинаковые константы растворимости, то при равных концентрациях $A^-$ и $B^-$ преобладания какого-либо одного процесса (образование MA или MB) не наблюдается.

Если соединения различаются константами растворимости $K_s(MA) > K_s(MB)$, то при равных концентрациях $A^-$ и $B^-$ преимущественно будет образовываться менее растворимое соединение (MB). Таким образом, конкуренцию за общий катион выигрывает тот анион, который с этим катионом образует менее растворимое соединение. Аналогично протекают конкурирующие процессы за общий анион.

*Пример конкуренции за общий катион.* Если в растворе присутствуют в равных концентрациях сульфат-ионы и карбонат-ионы, то при введении в него ионов кальция в осадок переходит в первую очередь карбонат кальция, так как $K_s(CaCO_3) < K_s(CaSO_4)$.

*Пример конкуренции за общий анион.* При введении фосфат-ионов в раствор, содержащий в равных концентрациях ионы стронция и кальция, в первую очередь образуется твердая фаза, состоящая из фосфата стронция, так как это соединение имеет меньшую константу растворимости $K_s(Ca_3(PO_4)_2) = 2 \cdot 10^{-29}$; $K_s(Sr_3(PO_4)_2) = 1 \cdot 10^{-31}$.

Если концентрацию иона, являющегося объектом конкуренции, поддерживать постоянной, то наблюдается явление, называемое *дробным осаждением*: сначала образуется менее растворимое, а затем — более растворимое соединение. Представим, что раствор содержит ионы $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$ и $Ba^{2+}$ в примерно равных концентрациях. Если к этой смеси начнем добавлять по каплям раствор $Na_3PO_4$, то первым образуется осадок $Ba_3(PO_4)_2$ ($6 \cdot 10^{-39}$), затем $Sr_3(PO_4)_2$, потом $Ca_3(PO_4)_2$ и, наконец, последним — $Mg_3(PO_4)_2$ ($1 \cdot 10^{-13}$).

Конкуренция за общий ион может наблюдаться и в иной форме. Допустим, имеется осадок MA. При добавлении к системе, содержащей твердую фазу MA в равновесии с раствором аниона $B^-$, способного также к образованию осадка с $M^+$, может произойти изменение состава твердой фазы:

$$MA\ (т) + B^-\ (водн) \rightarrow MB\ (т) + A^-\ (водн).$$

Самопроизвольно этот процесс происходит при условии $K_s(MB) < K_s(MA)$, т. е. если из малорастворимого соединения образуется еще менее растворимое соединение. Если же $K_s(MB) > K_s(MA)$, то процесс самопроизвольно протекать не может. Его можно провести, постоянно изменяя концентрации: удалять надосадочный раствор, содержащий анионы $A^-$, и добавлять к осадку раствор, содержащий анионы $B^-$.

Для выяснения возможности протекания конкурирующих процессов удобно рассчитать константу совмещенного гетерогенного равновесия. Она рассчитывается аналогично константе совмещенного протолитического равновесия — см. уравнение (14.12). Для расчета константы совмещенного гетерогенного равновесия в числитель записывается константа растворимости вещества в левой части уравнения, а в знаменатель — константа растворимости вещества в правой части уравнения. При необходимости, как это сделано в приведенном ниже примере, константы возводятся в степени, равные стехиометрическим коэффициентам перед осадками. Для совмещенного гетерогенного процесса в общем виде:

$$zM_xA_y\ (т) + xyB^{z-}\ (водн) \rightleftarrows xM_zB_y\ (т) + zyA^{x-}\ (водн).$$

$$K = \frac{K_s^z(M_xA_y)}{K_s^x(M_zB_y)} \qquad (15.5)$$

**Пример 15.8.** Вычислите константу равновесия взаимодействия твердого ортофосфата магния с фторид-ионом, находящимся в водном растворе.

*Решение.* Запишем уравнение возможной реакции:

$$Mg_3(PO_4)_2\ (т) + 6F^-\ (водн) \rightleftarrows 3MgF_2\ (т) + 2PO_4^{3-}\ (водн).$$

Найдем в табл. 15.1 константы растворимости исходного вещества: $K_s(Mg_3(PO_4)_2) = 1 \cdot 10^{-13}$ и того, которое может образоваться: $K_s(MgF_2) = 6{,}5 \cdot 10^{-9}$. Несмотря на то что $K_s(MgF_2) > K_s(Mg_3(PO_4)_2)$, ответить на вопрос, какое из соединений является менее растворимым, простым сравнением констант нельзя, так как они различаются по форме выражения. Для константы совмещенного гетерогенного равновесия применим формулу (15.5):

$$K = \frac{K_s^z(Mg_3(PO_4)_2)}{K_s^3(MgF_2)} = \frac{1 \cdot 10^{-13}}{(6{,}5 \cdot 10^{-9})^3} = 3{,}7 \cdot 10^{10}.$$

Константа этой реакции значительно больше $10^5$, поэтому она является необратимой. Рассмотренные основные теоретические положения гетерогенных равновесий очень важны для уяснения процессов образования и растворения осадков в живых системах в норме и при патологии.

## 15.5. Гетерогенные процессы в живых организмах

Формирование костной ткани, неорганическую основу которой составляет гидроксидфосфат кальция $Ca_5(PO_4)_3OH$, — типичный пример гетерогенного процесса в живом организме. Наряду с неорганическими солями в состав межклеточного вещества костной ткани входят органические вещества, в основном коллаген. Соотношение неорганических солей и органических веществ в разных участках кости неодинаково. Химический состав компактного (диафизы трубчатых костей) и губчатого (эпифизы трубчатых костей; короткие и широкие кости) костного вещества приведен в табл. 15.2.

Плотность неорганических солей больше плотности органических веществ, поэтому объемная доля первых не превышает, как правило, 25%.

Оссификация заключается в импрегнации межклеточного вещества хрящевой или соединительной ткани минеральными солями в физиологических условиях. Процесс этот регулируется, как и в случае протолитического гомеостаза, комплексом различных механизмов. Для формирования костной ткани необходимы строгая ориентация коллагеновых волокон, гормональная регуляция, ряд других факторов. В то же время образование нерастворимых неорганических солей подчиняется уже рассмотренным термодинамическим закономерностям.

Ионы кальция образуют несколько солей с анионами фосфорной кислоты. При pH 7,4 (физиологический уровень) в растворе одновременно существуют гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионы. Гидрофосфат кальция — значительно менее растворимая соль, чем дигидрофосфат кальция, поэтому образуется именно гидрофосфат кальция:

$$Ca^{2+}\ (водн) + HPO_4^{2-}\ (водн) \rightarrow CaHPO_4\ (т)$$

Далее происходит депротонирование гидрофосфат-иона, заканчивающееся образованием основной соли:

$$3CaHPO_4\ (т) + 2OH^-\ (водн) + Ca^{2+}\ (водн) \rightarrow Ca_4H(PO_4)_3\ (т) + 2H_2O\ (ж)$$
$$Ca_4H(PO_4)_3\ (т) + 2OH^-\ (водн) + Ca^{2+}\ (водн) \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH\ (т) + H_2O\ (ж)$$

**Таблица 15.2.** Химический состав костной ткани

| Вид ткани | Массовая доля, % | | |
|---|---|---|---|
| | органических веществ | неорганических солей | воды |
| Компактное вещество | 20 | 70 | 10 |
| Губчатое вещество | 50 | 40 | 10 |

Растворимость электролитов постепенно понижается в последовательности $CaHPO_4 \rightarrow Ca_4H(PO_4)_3 \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH$, что способствует образованию термодинамически устойчивой формы фосфата кальция в условиях, характерных для организма. Приведенная выше последовательность реакций носит, в известной степени, предположительный характер, подтверждается она опытами in vitro.

До настоящего времени окончательно не выяснено, каким образом останавливается оссификация, и почему она протекает только в строго обусловленных местах. Предполагают, что ингибитором этого процесса является пирофосфат-ион $P_2O_7^{4-}$, а в тканях, подвергающихся кальцификации, действие этого ингибитора инактивируется за счет реакции, катализируемой ферментом пирофосфатазой:

$$P_2O_7^{4-} + H_2O \rightarrow 2HPO_4^{2-}$$

Наряду с кристаллическим гидроксидфосфатом кальция в костную ткань входит аморфный фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$, содержание которого уменьшается по мере взросления и старения организма. Считают, что аморфный фосфат кальция является лабильным резервом ионов кальция и фосфат-ионов в организме.

Помимо ионов кальция, фосфат- и гидроксид-ионов, в костной ткани обнаруживаются ионы натрия, калия, магния, хлорид-ионы и др. Некоторые из этих ионов в кристаллической решетке гидроксидфосфата замещают $Ca^{2+}$ (двухзарядные катионы), а некоторые — $OH^-$ (однозарядные анионы). Явление замещения частиц одного компонента в узлах кристаллической решетки частицами другого компонента называется *изоморфизмом*. Замещаемая и замещающая частицы должны быть близки по кристаллохимическим параметрам. Ионы, не способные к изоморфному замещению, находятся, видимо, либо в растворенном, либо в адсорбированном состоянии.

Костная ткань взрослого человека находится в стационарном состоянии, поток массы по кальцию составляет 0,7—0,8 г/сут. Полная перестройка костной ткани человека осуществляется примерно каждые 10 лет. Потребность организма в кальции достаточно велика: для взрослого человека — 8 мг на 1 кг массы тела; для беременных и кормящих женщин — 24 мг/кг, для детей грудного возраста — до 50 мг/кг.

При образовании костной ткани зуба наряду с гидроксидфосфатом кальция образуется и фторидфосфат кальция $Ca_5(PO_4)_3F$. Известно, что зубная эмаль контактирует с большими объемами жидкостей, что является физико-химическим фактором, способствующим растворению эмали. Считают, что фторидфосфат кальция имеет более плотную

упаковку ионов в кристаллической решетке, чем гидроксидфосфат кальция, что повышает устойчивость зубной эмали к растворению. Другим защитным фактором является повышенная концентрация ионов кальция в слюне.

Выше указывалось, что присутствие одноименного иона понижает растворимость малорастворимого электролита. При введении в насыщенный раствор гидроксидфосфата кальция какой-либо соли кальция, т. е. при создании избытка ионов кальция, часть соли, находящейся в растворе, перейдет в состав твердой фазы. Таким образом, повышенная концентрация ионов кальция в слюне (одноименный ион) является стабилизирующим физико-химическим фактором.

Структура кристалла гидроксидфосфата кальция и наличие аморфного фосфата кальция обеспечивают легкость обмена костной ткани ионами с окружающими тканевыми жидкостями. В организме человека костная поверхность имеет площадь около 2000 км$^2$. При кальций дефицитных состояниях происходит частичное растворение гидроксидфосфата кальция, за счет чего концентрация ионов кальция в тканевых жидкостях выравнивается. Из скелета при необходимости (без заметных нарушений опорно-двигательного аппарата) может высвободиться ионов кальция в 3 раза больше, чем их содержится во внеклеточной жидкости. В главе 11 указывалось, что ионы кальция играют чрезвычайно важную роль в организме. Поддержание концентрации ионов кальция на постоянном уровне обеспечивают костная ткань и плазма крови, содержащая гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионы; эту систему нужно рассматривать как кальциевый буфер. Функционирование кальциевого буфера регулируется гормонально.

Концентрация ионов кальция в организме беременной снижается, так как часть ионов кальция материнского организма расходуется на построение скелета плода. Для приведения концентрации ионов кальция к норме они высвобождаются из депо костной ткани, поэтому в период беременности часто разрушаются зубы.

Гетерогенные процессы лежат в основе некоторых механизмов детоксикации, основанных на том, что токсичность веществ уменьшается, если они находятся в нерастворимом состоянии. Так, при избыточной концентрации ионов марганца, что отрицательно сказывается на функционировании живых систем, на внутренней поверхности мембраны везикул образуется пирофосфат магния–марганца:

$$\underset{\text{(в плазме)}}{Mg^{2+}\ (\text{водн})} + \underset{\text{(извне)}}{Mn^{2+}\ (\text{водн})} + 2HPO_4^{2-}\ (\text{водн}) \rightarrow MgMnP_2O_7\ (\text{т}) + H_2O\ (\text{ж})$$

Многие ионы металлов-токсикантов, а также эссенциальных металлов при избыточных концентрациях переводятся в пищеварительном тракте в нерастворимые соли; таким образом организм снижает их токсичность. Бериллий, например, выводится из организма в основном в виде фосфата $Be_3(PO_4)_2$, медь и висмут — в виде сульфидов CuS и $Bi_2S_3$, алюминий — в виде гидроксида или фосфата, серебро — в виде хлорида.

Кроме фосфатов, ионы кальция образуют и другие малорастворимые соединения в организме. Так, в поздних стадиях атеросклероза происходит обызвествление атеросклеротических бляшек сосудов карбонатом кальция. Атеросклеротический кальциноз наблюдается, как правило, в старости.

При нарушении обмена веществ могут локально повышаться концентрации некоторых ионов. При увеличении концентрации оксалат-ионов (оксалоз) в организме образуются отложения оксалата кальция, так называемые оксалатные камни (моногидрат $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ или дигидрат $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ оксалата кальция). Они образуются в паренхиме почек и лоханочно-мочеточниковом сегменте мочевых путей. В состав конкрементов при мочекаменной болезни входят также фосфат аммония-магния $NH_4MgPO_4$, карбонатфосфат кальция $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3 \cdot H_2O$, различные фосфаты кальция, мочевая кислота и ее соли.

Считают, что ведущую роль в развитии мочекаменной болезни играют внешние факторы: качество пищи и питьевой воды, климат, условия работы. Потребление жесткой воды и пищи, богатой солями, усиленное потение (в жарком сухом климате, горячих цехах) способствуют увеличению в моче концентрации ионов, способных образовывать осадки. При инфекциях мочевых путей обычно наблюдается сдвиг pH в щелочную область, что также способствует образованию конкрементов.

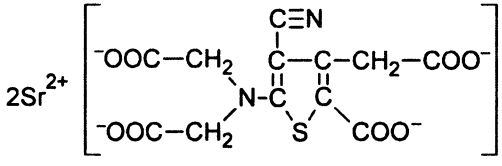
В тканях со слабым кровоснабжением возможны локальное закисление межклеточной жидкости и выпадение в осадок мочевой кислоты и ее кислой натриевой соли (формулы приведены в разделе 11.2.2). Мочевая кислота образуется в организме в результате катаболизма пуриновых оснований, входящих в состав ДНК и РНК.

Концентрация мочевой кислоты в плазме крови поддерживается примерно на постоянном уровне: у мужчин 0,24–0,50 ммоль/л, у женщин 0,16–0,40 ммоль/л. Концентрация мочевой кислоты в плазме превышает ее концентрацию в насыщенном водном растворе при той же температуре. Это обусловлено наличием в плазме факторов (вероятно,

белковой природы), поддерживающих ее в растворенном состоянии. Увеличение концентрации мочевой кислоты в крови (гиперурикемия) наступает вследствие избыточного поступления с пищей пуриновых оснований (рацион, богатый мясом, особенно в сочетании с вином и пивом) или молибдена. Отложение мочевой кислоты и ее солей в суставах, фасциях и хрящах приводит к возникновению подагры. Подагра часто сочетается с другими заболеваниями, в патогенезе которых существенную роль играют смещения гетерогенных равновесий (кальциноз, мочекаменная болезнь).

Явление изоморфизма лежит в основе патологического процесса, при котором происходит замещение ионов кальция в гидроксидфосфате кальция костной ткани на ионы радионуклида $^{90}Sr$ (β-излучатель с периодом полураспада 27,7 года), при этом образуется менее растворимое вещество $Sr_aCa_b(PO_4)_3OH$, $(a + b = 5)$. Содержание радионуклида $^{90}Sr$ в окружающей среде тем больше, чем больше общая мощность взорванных атомных устройств. Радиоактивная пыль, питьевая вода, растительная и молочная пища являются источниками $^{90}Sr$. Радионуклид, включаясь в костную ткань, становится внутренним источником облучения организма, что приводит к развитию онкологических заболеваний (лейкемия, саркома). Кроме того, β-излучение $^{90}Sr$ влияет на наследственность. В природе существует феномен «дискриминации стронция»: соотношение Ca/Sr в растениях в 2 раза больше, чем в почве, на которой они произрастают. Это соотношение увеличивается в 5–10 раз в организме животных, потребляющих в пищу такие растения. Тем не менее часть ионов радионуклида $^{90}Sr$ попадает в организм человека и включается в костную ткань: конкуренцию за общий ион (фосфат-ион) выигрывает ион стронция, а не ион кальция.

В последнее время было установлено, что соли стронция (стабильных изотопов) приводят к повышению минеральной плотности костной ткани, в связи с чем в лечебную практику был введен ранелат стронция:



Ранелат стронция вместе с аспартамом, декстрином мальтозы и манитолом входит в состав препарата «Бивалос», предупреждающий остеопороз у женщин в постменопаузном периоде.

Изоморфизмом объясняется также соосаждение с солями кальция солей свинца, который, как и стронций, обладает высокой остеотропностью. Свинец, депонирующийся в костной ткани, постоянно поступает в другие биологические среды и оказывает токсическое действие. Период полувыведения свинца из костной ткани равен примерно 20 годам. При свинцовой интоксикации снижается концентрация витамина С, что связано, по-видимому, с образованием нерастворимого аскорбата свинца. В скелете депонируются также барий, радий, олово, лантаноиды и актиноиды, в частности уран.

При некоторых острых отравлениях применяют реакции осаждения. Водный раствор хлорида кальция назначают как антидот при попадании в организм щавелевой кислоты или ее солей, растворимых солей плавиковой кислоты:

$$Ca^{2+}\ (\text{водн}) + C_2O_4^{2-}\ (\text{водн}) \rightarrow CaC_2O_4\ (\text{т})$$

$$Ca^{2+}\ (\text{водн}) + 2F^-\ (\text{водн}) \rightarrow CaF_2\ (\text{т})$$

При отравлении солями бария желудок промывают 1% раствором сульфата магния (или дают внутрь 20–25 г в стакане воды); токсичный ион бария связывается при этом в нерастворимый и нетоксичный сульфат бария:

$$Ba^{2+}\ (\text{водн}) + SO_4^{2-}\ (\text{водн}) \rightarrow BaSO_4\ (\text{т})$$

Иногда диагностику хронических отравлений проводят по результатам протекания реакций осаждения в определенных органах. Черная полоска сульфида свинца, появляющаяся у края альвеол, свидетельствует об отравлении свинцом:

$$Pb^{2+}(\text{водн}) + S^{2-}\ (\text{водн}) \rightarrow PbS\ (\text{т}).$$

Аналогичная полоска наряду с черными пятнами на слизистой оболочке гортани появляется и при отравлении висмутом. Образующиеся черные зоны состоят из металлического висмута и его сульфида $Bi_2S_3$.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

15.1. Укажите термодинамические и кинетические условия равновесия в системе твердое вещество ионного типа — водный раствор этого вещества.

15.2. Приведите выражения констант растворимости для следующих малорастворимых солей: дигидрофосфат кальция, гидрофосфат кальция, фосфат кальция, гидроксидфосфат кальция.

15.3. Покажите, как можно рассчитать равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита типа $M_3A$ и $MA_2$. Приведите примеры таких соединений.

15.4. Как влияет на растворимость хлорида свинца(II) присутствие в растворе: а) хлорида натрия; б) нитрата калия?

15.5. Добавление каких веществ вызовет: а) понижение; б) повышение растворимости сульфата кальция?

15.6. К насыщенному водному раствору сульфата стронция добавили: а) раствор нитрата кальция; б) раствор нитрата бария. Опишите возможные изменения в обоих случаях.

15.7. К насыщенному водному раствору бромида серебра добавили: а) раствор хлорида натрия; б) раствор иодида калия. Опишите возможные изменения в обоих случаях.

15.8. К раствору, содержащему ионы кальция и стронция в равных концентрациях, прибавляют по каплям раствор сульфата натрия. Какой из осадков образуется в первую очередь?

15.9. К раствору, содержащему сульфат-, сульфит, карбонат и оксалат-ионы в равных концентрациях, добавляют по каплям раствор нитрата кальция. Какой из осадков образуется в первую, а какой — в последнюю очередь? Объясните, почему.

15.10. В растворе имеются фосфат- и хлорид-ионы. При введении какого катиона в системе будет наблюдаться: а) изолированное гетерогенное равновесие; б) совмещенное гетерогенное равновесие?

15.11. В растворе имеются ионы магния и кальция. При введении какого аниона в системе будет наблюдаться: а) изолированное гетерогенное равновесие; б) совмещенное гетерогенное равновесие. Какой из двух конкурирующих процессов будет преобладать (в случае б)?

15.12. Раствор хлорида натрия в этаноле находится в равновесии с твердой фазой NaCl. Какие изменения будут происходить в системе: а) при добавлении воды; б) при добавлении ацетона; в) при нагревании; г) при охлаждении? Дайте пояснения.

15.13. Приведите примеры гетерогенных процессов, протекающих в живых системах при патологии.

15.14. Концентрация ионов серебра в насыщенном растворе селенита серебра $Ag_2SeO_3$ равна $6{,}26 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Вычислите константу растворимости этой соли.

15.15. Молярная концентрация гексацианоферрат(II)-ионов в насыщенном растворе гексацианоферрата(II) бария равна 1,96 ммоль/л. Вычислите константу растворимости этой соли.

15.16. В 1 л насыщенного раствора иодата серебра $AgIO_3$ содержится 0,173 ммоль ионов серебра. Такое же количество ионов серебра содержится в 0,772 мл насыщенного раствора хлората серебра $AgClO_3$. Вычислите константы растворимости обеих солей.

15.17. Массовая концентрация молибдена в насыщенном растворе молибдата бария $BaMoO_4$ равна 19,2 мг/л. Вычислите константу растворимости этой соли.

15.18. Иод массой 1 г находится в 144 мл насыщенного раствора периодата натрия $NaIO_4$. Вычислите константу растворимости этой соли.

15.19. При 55 °С в 100 г воды растворяется 0,201 г сульфата кальция. Приняв, что насыщенный раствор сульфата кальция имеет плотность 1 г/мл, рассчитайте константу растворимости этой соли при 55 °С.

15.20. Растворимость оксалата никеля(II) равна 3 мг/л. Вычислите константу растворимости этой соли.

15.21. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде ионов в насыщенном водном растворе цианида серебра объемом 500 мл.

15.22. Вычислите массу золота, находящегося в виде ионов в насыщенном водном растворе хлорида золота(I) объемом 150 мл.

15.23. Вычислите массовую концентрацию ионов таллия (в граммах на литр) в насыщенном водном растворе оксалата таллия(I).

15.24. Вычислите массу карбоната магния, находящуюся в 750 мл его насыщенного раствора.

15.25. Вычислите массу кальция, находящегося в виде ионов в насыщенном растворе оксалата кальция объемом 350 мл.

15.26. Вычислите массу сульфата стронция, которая находится в его насыщенном растворе объемом 700 мл.

15.27. Вычислите массу таллия, находящегося в виде ионов в насыщенном растворе бромида таллия(I) объемом 650 мл.

15.28. Предельно допустимая концентрация ионов свинца в промышленных сточных водах равна 0,1 мг/л. Установите, обеспечивается ли необходимая степень очистки сточных вод от свинца осаждением: а) сульфата; б) карбоната.

15.29. Токсичность ионов бария проявляется при концентрации выше 4 мг/л. Докажите, что сульфат бария можно использовать как рентгеноконтрастное средство при исследовании желудочно-кишечного тракта.

15.30. В каком объеме насыщенного раствора фосфата серебра находится ионное серебро массой 0,2 мг?

15.31. В каком объеме насыщенного раствора бромида серебра находится ионное серебро массой 0,001 г?

15.32. В каком объеме насыщенного раствора иодида таллия(I) находятся ионы таллия массой 0,1 мг?

15.33. Молярная концентрация ионов $Mn^{2+}$ в насыщенном растворе оксалата марганца в 112 раз больше концентрации ионов $Ni^{2+}$ в насыщенном растворе оксалата никеля. Вычислите, во сколько раз константа растворимости оксалата никеля меньше константы растворимости оксалата марганца.

15.34. Константа растворимости периодата калия $KIO_4$ равна $8{,}3 \cdot 10^{-4}$. Молярная концентрация ионов калия в насыщенном растворе перхлората калия $KClO_4$ в 3,64 раза больше концентрации ионов калия в насыщенном растворе периодата калия. Вычислите константу растворимости перхлората калия.

15.35. Масса бромата серебра $AgBrO_3$, содержащаяся в 1 л его насыщенного раствора, больше массы бромида серебра, содержащегося в 1 л насыщенного раствора этой соли, в $1{,}28 \cdot 10^4$ раза. Вычислите константу растворимости бромата серебра.

15.36. Объемы насыщенных растворов хлората серебра $AgClO_3$ и хлорита серебра $AgClO_2$, содержащие одинаковую массу ионов серебра, относятся как 15,9 : 1. Вычислите отношение констант растворимости этих солей.

15.37. Вычислите константы равновесия взаимодействия в водном растворе между следующими веществами: а) $SrSO_4 + CaCl_2 \leftrightarrows$ ...; б) $BaCO_3 + Na_2SO_4 \leftrightarrows$ ...; в) $BaSO_4 + K_2SO_3 \leftrightarrows$ ...
Какие из приведенных реакций являются обратимыми? Какие из приведенных реакций протекают в прямом направлении в стандартном состоянии?

15.38. Константа равновесия реакции $2AgNO_2 + Na_2SeO_4 \leftrightarrows Ag_2SeO_4 + 2NaNO_2$ равна 0,457. Вычислите константу растворимости селената серебра, воспользовавшись справочной величиной константы растворимости нитрита серебра.

15.39. Оксалат стронция контактирует с раствором оксалата аммония с концентрацией 0,05 моль/л. Вычислите массу оксалата стронция, находящуюся в таком растворе объемом 0,3 л.

15.40. Твердый карбонат свинца контактирует с раствором карбоната натрия с концентрацией 0,001 моль/л. Вычислите массу свинца, находящегося в виде ионов в таком растворе объемом 250 мл.

15.41. Раствор сульфата натрия с концентрацией 0,01 моль/л находится в контакте с осадком сульфата кальция. Рассчитайте концен-

трацию ионов кальция в жидкости над осадком. Вычислите массу кальция, находящегося в виде ионов в 0,5 л этой жидкости.

15.42. Раствор карбоната калия с концентрацией 0,001 моль/л находится в контакте с осадком карбоната кальция. Чему равна концентрация ионов кальция в жидкости над осадком? Вычислите массу кальция, находящегося в ионном виде в 1 л такой жидкости.

15.43. Вычислите, во сколько раз растворимость сульфата стронция в дистиллированной воде больше его растворимости в растворе сульфата калия с концентрацией 0,3 моль/л.

15.44. Вычислите массу свинца, находящегося в виде ионов в растворе, содержащем сульфат натрия в концентрации 1 моль/л и контактирующем с твердым сульфатом свинца.

15.45. Во сколько раз растворимость оксалата кальция в дистиллированной воде больше, чем в растворе хлорида кальция с концентрацией 0,001 моль/л?

15.46. В двух колбах находилось по 50 мл раствора карбоната натрия. В одну из колб добавили 100 мл раствора хлорида кальция, а в другую — 100 мл раствора хлорида бария. Концентрация всех растворов равнялась 0,1 ммоль/л. Объясните, подтвердив расчетами, почему в одном случае осадок образовался, а в другом — нет.

15.47. Смешали два раствора: хлорида кальция и карбоната натрия, концентрация каждого раствора была равна 0,001 моль/л. Объемы смешиваемых растворов были равны между собой. Образуется ли осадок?

15.48. Насыщенный раствор карбоната кальция смешали с равным объемом раствора сульфата аммония с концентрацией 0,01 моль/л. Образуется ли осадок?

15.49. Какую массу иодида натрия нужно добавить к 100 мл насыщенного раствора хлорида серебра для того, чтобы начал выпадать осадок?

15.50. Смешали равные объемы двух растворов: ацетата свинца и оксалата натрия. Концентрации обоих растворов равнялись по 0,001 моль/л. Образуется ли осадок?

15.51. Раствор ацетата кальция приготовили смешиванием соли массой 1 г с водой объемом 350 мл. Этот раствор смешали с раствором сульфата натрия с концентрацией 0,025 ммоль/л, причем объемы смешиваемых растворов были равны между собой. Образуется ли в этих условиях осадок?

15.52. Смешали равные объемы насыщенного раствора сульфата кальция и раствора оксалата аммония с концентрацией 0,2 моль/л. Образуется ли осадок?

15.53. Смешали 100 мл 2% сульфида кальция ($\rho$ = 1,02 г/мл) и 150 мл 5% раствора нитрата свинца(II) ($\rho$ = 1 ,04 г/мл). Образуется ли осадок?

15.54. Какой концентрации ионов таллия следует достичь, чтобы из раствора хлорида натрия с концентрацией 0,005 моль/л выпал осадок хлорида таллия(I)?

15.55. Какой концентрации ионов таллия следует достичь, чтобы из раствора бромида калия с концентрацией 0,001 моль/л выпал осадок бромида таллия(I)?

15.56. В 100 мл насыщенного раствора хлорида таллия(I) растворили 1 мг бромида калия. Образуется ли при этом осадок? Ответ подтвердите расчетом.

15.57. Концентрация хлорид-ионов в цереброспинальной жидкости человека равна 124 ммоль/л. Выпадает ли осадок хлорид серебра, если к 1,5 мл образца добавить 0,15 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0,001 моль/л?

15.58. Раствор тиоцианата аммония приготовлен растворением 0,76 г этой соли в дистиллированной воде (объем раствора 500 мл). Образуется ли осадок при смешивании этого раствора с 1% раствором нитрата серебра ($\rho$ = 1 г/мл) в равном соотношении по объему?

15.59. Какой концентрации карбонат-иона следует достичь для образования осадка из раствора нитрата кальция с концентрацией 0,5 моль/л?

15.60. Какой концентрации сульфат-иона следует достичь, чтобы из раствора нитрата стронция ($C$ = 0,3 моль/л) выпал осадок?

15.61. Вычислите массу нитрата свинца, которую надо добавить к водному раствору карбоната натрия с концентрацией 0,01 моль/л объемом 200 мл для образования осадка.

15.62. Какой концентрации сульфат-иона следует достичь, чтобы из насыщенного водного раствора сульфита бария выпал осадок сульфата бария?

15.63. Какой концентрации бромид-ионов следует достичь, чтобы из насыщенного водного раствора хлорида серебра выпал осадок иодида серебра?

15.64. При приеме препаратов иода иодид-ионы выделяются слезными железами. Для лечения острого конъюнктивита используется 2% раствор нитрата серебра ($\rho$ = 1 г/мл). Вычислите, при какой концентрации иодид-ионов возникает опасность образования кристаллов иодида серебра (прижигающее действие).

# Глава 16

# ЛИГАНДООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ

## 16.1. Константа нестойкости комплексного соединения

Комплексы в присутствии растворителя всегда в той или иной степени диссоциируют, т. е. разрушаются с образованием исходного иона металла и лиганда. Очевидно, что ион металла будет находиться не в свободном, а в сольватированном виде. В большинстве случаев в малополярных растворителях комплексные частицы диссоциируют в меньшей степени, чем в полярных, так как молекулы полярных растворителей ослабляют электростатическое взаимодействие между ионом-комплексообразователем и лигандами. Если диссоциация комплекса протекает в воде, то в результате образуется аквакомплекс металла. Схематично процесс диссоциации комплексной частицы можно представить следующим образом:

$$[M(L)_n]^{z-nx} + mH_2O \leftrightarrows [M(H_2O)_m]^{z+} + nL^{x-}$$

Прочность комплексных ионов и многих молекулярных комплексов сравнивают по отношению к воде, т. е. с прочностью аквакомплексов. Поэтому гидратированный ион металла условно считают «свободным», т. е. не связанным в комплекс, а уравнения диссоциации комплексов записывают без учета образования аквакомплексов, т. е. в следующем виде:

$$[M(L)_n]^{z-nx} \leftrightarrows M^{z+} + nL^{x-}$$

Характеристикой прочности комплексных соединений является константа нестойкости:

$$K_{\text{нест}} = \frac{\tilde{a}(M^{z+})\tilde{a}(L^{x-})}{\tilde{a}([ML_n]^{z-nx})}. \qquad (16.1)$$

Чем меньше константа нестойкости комплексного соединения, тем оно прочнее; однако такая закономерность применима только к однотипным комплексам, т. е. имеющим одинаковое число лигандов во внутренней сфере. Комплексные частицы, имеющие в составе не-

сколько лигандов, диссоциируют ступенчато, подобно многоосновным кислотам. Например:

$$(1)\ [Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrows [Ag(NH_3)]^+ + NH_3$$
$$(2)\ [Ag(NH_3)]^+ \leftrightarrows Ag^+ + NH_3$$

Каждая из ступеней может быть охарактеризована константой нестойкости:

$$K_{\text{нест},1} = \frac{\bar{a}([Ag(NH_3)]^+)\bar{a}(NH_3)}{\bar{a}([Ag(NH_3)_2]^+)};$$

$$K_{\text{нест},2} = \frac{\bar{a}(Ag^+)\bar{a}(NH_3)}{\bar{a}([Ag(NH_3)]^+)}.$$

Как и в большинстве других случаев, для приближенных расчетов вместо активностей обычно используют концентрации.

Общая константа нестойкости комплекса равна произведению констант нестойкости по ступеням, как следует из термодинамики (7.41). Для данного случая справедливо:

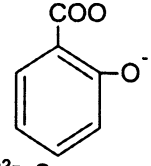
$$K_{\text{нест},1\text{-}2} = K_{\text{нест},1} K_{\text{нест},2}.$$

Общие константы нестойкости важных в биологическом отношении ионов металлов с наиболее распространенными в лабораторной практике лигандами приведены в табл. 16.1, а с биолигандами — в табл. 16.2.

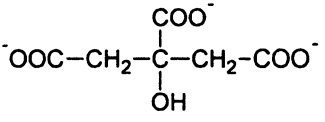
**Таблица 16.1.** Общие константы нестойкости комплексных ионов (25 °С)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Bi^{3+}$ | $Cl^-$ | $K_{1-6} = 3{,}8 \cdot 10^{-7}$ | $Pt^{2+}$ | $Cl^-$ | $K_{1-4} = 1{,}0 \cdot 10^{-16}$ |
| $Bi^{3+}$ | $I^-$ | $K_{1-6} = 7{,}98 \cdot 10^{-20}$ | $Hg^{2+}$ | $I^-$ | $K_{1-4} = 1{,}5 \cdot 10^{-30}$ |
| $Pb^{2+}$ | $I^-$ | $K_{1-4} = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $Ag^+$ | $CN^-$ | $K_{1-2} = 1{,}4 \cdot 10^{-20}$ |
| $Au^+$ | $CN^-$ | $K_{1-2} = 5{,}0 \cdot 10^{-30}$ | $Cd^{2+}$ | $CN^-$ | $K_{1-4} = 7{,}8 \cdot 10^{-18}$ |
| $Co^{2+}$ | $CN^-$ | $K_{1-6} = 8{,}1 \cdot 10^{-20}$ | $Co^{3+}$ | $CN^-$ | $K_{1-6} = 1{,}0 \cdot 10^{-64}$ |
| $Cu^+$ | $CN^-$ | $K_{1-4} = 2{,}0 \cdot 10^{-30}$ | $Fe^{2+}$ | $CN^-$ | $K_{1-6} = 1{,}3 \cdot 10^{-37}$ |
| $Fe^{3+}$ | $CN^-$ | $K_{1-6} = 1{,}3 \cdot 10^{-44}$ | $Ni^{2+}$ | $CN^-$ | $K_{1-4} = 1{,}0 \cdot 10^{-31}$ |
| $Zn^{2+}$ | $CN^-$ | $K_{1-4} = 2{,}4 \cdot 10^{-20}$ | $Al^{3+}$ | $F^-$ | $K_{1-6} = 2{,}1 \cdot 10^{-21}$ |
| $Fe^{3+}$ | $F^-$ | $K_{1-6} = 7{,}9 \cdot 10^{-17}$ | $Ag^+$ | $SCN^-$ | $K_{1-2} = 5{,}9 \cdot 10^{-9}$ |
| $Bi^{3+}$ | $SCN^-$ | $K_{1-6} = 5{,}9 \cdot 10^{-5}$ | $Co^{2+}$ | $SCN^-$ | $K_{1-3} = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ |
| $Cu^{2+}$ | $SCN^-$ | $K_{1-3} = 3{,}0 \cdot 10^{-7}$ | $Fe^{3+}$ | $SCN^-$ | $K_{1-6} = 5{,}9 \cdot 10^{-4}$ |
| $Hg^{2+}$ | $SCN^-$ | $K_{1-4} = 6{,}3 \cdot 10^{-22}$ | $Ag^+$ | $S_2O_3^{2-}$ | $K_{1-3} = 7{,}1 \cdot 10^{-15}$ |
| $Cd^{2+}$ | $S_2O_3^{2-}$ | $K_{1-3} = 6{,}3 \cdot 10^{-9}$ | $Cu^+$ | $S_2O_3^{2-}$ | $K_{1-3} = 1{,}9 \cdot 10^{-14}$ |
| $Pb^{2+}$ | $S_2O_3^{2-}$ | $K_{1-4} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$ | $Hg^{2+}$ | $S_2O_3^{2-}$ | $K_{1-4} = 2{,}4 \cdot 10^{-34}$ |

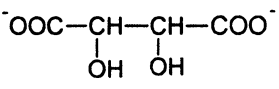
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ag^+$ | $SO_3^{2-}$ | $K_{1-3} = 1{,}0 \cdot 10^{-9}$ | $Cu^+$ | $SO_3^{2-}$ | $K_{1-3} = 4{,}4 \cdot 10^{-10}$ |
| $Hg^{2+}$ | $SO_3^{2-}$ | $K_{1-3} = 1{,}1 \cdot 10^{-25}$ | $Ag^+$ | $NO_2^-$ | $K_{1-2} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ |
| $Cd^{2+}$ | $NO_2^-$ | $K_{1-3} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $Al^{3+}$ | $C_2O_4^{2-}$ | $K_{1-3} = 5{,}0 \cdot 10^{-17}$ |
| $Cr^{3+}$ | $C_2O_4^{2-}$ | $K_{1-3} = 3{,}6 \cdot 10^{-16}$ | $Fe^{3+}$ | $C_2O_4^{2-}$ | $K_{1-3} = 6{,}3 \cdot 10^{-21}$ |
| $Mn^{3+}$ | $C_2O_4^{2-}$ | $K_{1-3} = 3{,}8 \cdot 10^{-20}$ | $Co^{2+}$ | $Sal^{2-}$ | $K_{1-2} = 5{,}0 \cdot 10^{-12}$ |
| $Ni^{2+}$ | $Sal^{2-}$ | $K_{1-2} = 1{,}8 \cdot 10^{-12}$ | $Cu^{2+}$ | $Sal^{2-}$ | $K_{1-2} = 2{,}0 \cdot 10^{-21}$ |
| $Fe^{3+}$ | $Sal^{2-}$ | $K_{1-3} = 5{,}4 \cdot 10^{-37}$ | $Ca^{2+}$ | $Tartr^{2-}$ | $K_{1-2} = 9{,}8 \cdot 10^{-10}$ |
| $Fe^{3+}$ | $Tartr^{2-}$ | $K_{1-2} = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$ | $Ca^{2+}$ | $Citr^{3-}$ | $K_1 = 2{,}1 \cdot 10^{-5}$ |
| $Mg^{2+}$ | $Citr^{3-}$ | $K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ | $Cu^{2+}$ | $Citr^{3-}$ | $K_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| $Hg^{2+}$ | $Citr^{3-}$ | $K_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-11}$ | $Al^{3+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 3{,}2 \cdot 10^{-17}$ |
| $Ba^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$ | $Bi^{3+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 4{,}0 \cdot 10^{-28}$ |
| $Ca^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 2{,}6 \cdot 10^{-11}$ | $Cd^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 3{,}5 \cdot 10^{-17}$ |
| $Co^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 4{,}9 \cdot 10^{-17}$ | $Co^{3+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-41}$ |
| $Cr^{3+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 4{,}0 \cdot 10^{-21}$ | $Cu^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ |
| $Fe^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 6{,}3 \cdot 10^{-15}$ | $Fe^{3+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 5{,}9 \cdot 10^{-25}$ |
| $Hg^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-22}$ | $Mg^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 7{,}6 \cdot 10^{-10}$ |
| $Mn^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 9{,}1 \cdot 10^{-15}$ | $Pb^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 9{,}1 \cdot 10^{-19}$ |
| $Tl^+$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 2{,}9 \cdot 10^{-7}$ | $Tl^{3+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-38}$ |
| $Zn^{2+}$ | $EDTA^{4-}$ | $K_1 = 6{,}3 \cdot 10^{-15}$ | | | |



$Sal^{2-}$: Салицилат-ион



$Citr^{3-}$: Цитрат-ион



$Tartr^{2-}$: Тартрат-ион

**Таблица 16.2.** Константы нестойкости комплексных соединений и ионов с биолигандами в водных растворах (25 °C)

| $M^{z+}$ | Лиганд | $K_{нест}$ | $M^{z+}$ | Лиганд | $K_{нест}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Mg^{2+}$ | Gly | $K_{1-2} = 3{,}54 \cdot 10^{-7}$ | $Mn^{2+}$ | Glu | $K_1 = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ |
| $Ca^{2+}$ | Gly | $K_1 = 4{,}17 \cdot 10^{-2}$ | $Fe^{2+}$ | Glu | $K_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ |
| $Mn^{2+}$ | Gly | $K_1 = 3{,}63 \cdot 10^{-4}$ | $Co^{2+}$ | Glu | $K_{1-2} = 3{,}47 \cdot 10^{-9}$ |
| $Fe^{2+}$ | Gly | $K_{1-2} = 2{,}58 \cdot 10^{-5}$ | $Ni^{2+}$ | Glu | $K_{1-2} = 4{,}57 \cdot 10^{-11}$ |
| $Co^{2+}$ | Gly | $K_{1-2} = 5{,}62 \cdot 10^{-10}$ | $Cu^{2+}$ | Glu | $K_{1-2} = 3{,}98 \cdot 10^{-15}$ |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni^{2+}$ | Gly | $K_{1-2} = 2{,}69 \cdot 10^{-11}$ | $Zn^{2+}$ | Glu | $K_{1-2} = 3{,}47 \cdot 10^{-10}$ |
| $Cu^{2+}$ | Gly | $K_{1-2} = 2{,}57 \cdot 10^{-16}$ | $Mg^{2+}$ | Asn | $K_{1-2} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ |
| $Zn^{2+}$ | Gly | $K_{1-2} = 1{,}10 \cdot 10^{-10}$ | $Mn^{2+}$ | Asn | $K_{1-2} = 3{,}2 \cdot 10^{-5}$ |
| $Mn^{2+}$ | Cys | $K_1 = 7{,}94 \cdot 10^{-5}$ | $Fe^{2+}$ | Asn | $K_{1-2} = 3{,}16 \cdot 10^{-7}$ |
| $Fe^{2+}$ | Cys | $K_{1-2} = 1{,}70 \cdot 10^{-12}$ | $Co^{2+}$ | Asn | $K_{1-2} = 7{,}41 \cdot 10^{-9}$ |
| $Co^{2+}$ | Cys | $K_{1-2} = 1{,}26 \cdot 10^{-17}$ | $Ni^{2+}$ | Asn | $K_{1-2} = 2{,}51 \cdot 10^{-11}$ |
| $Ni^{2+}$ | Cys | $K_{1-2} = 5{,}01 \cdot 10^{-20}$ | $Cu^{2+}$ | Asn | $K_{1-2} = 1{,}26 \cdot 10^{-15}$ |
| $Zn^{2+}$ | Cys | $K_{1-2} = 2{,}0 \cdot 10^{-19}$ | $Zn^{2+}$ | Asn | $K_{1-2} = 2{,}0 \cdot 10^{-9}$ |
| $Ca^{2+}$ | Ser | $K_1 = 0{,}32$ | $Mg^{2+}$ | Gly-Gly | $K_1 = 8{,}7 \cdot 10^{-2}$ |
| $Fe^{2+}$ | Ser | $K_{1-2} = 1 \cdot 10^{-7}$ | $Ca^{2+}$ | Gly-Gly | $K_1 = 5{,}75 \cdot 10^{-2}$ |
| $Co^{2+}$ | Ser | $K_{1-2} = 1 \cdot 10^{-8}$ | $Mn^{2+}$ | Gly-Gly | $K_{1-2} = 7{,}08 \cdot 10^{-3}$ |
| $Cu^{2+}$ | Ser | $K_{1-2} = 2{,}88 \cdot 10^{-15}$ | $Co^{2+}$ | Gly-Gly | $K_{1-2} = 1{,}32 \cdot 10^{-6}$ |
| $Mg^{2+}$ | Asp | $K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-5}$ | $Cu^{2+}$ | Gly-Gly | $K_{1-2} = 2{,}19 \cdot 10^{-12}$ |
| $Ca^{2+}$ | Asp | $K_1 = 2{,}51 \cdot 10^{-2}$ | $Zn^{2+}$ | Gly-Gly | $K_{1-2} = 2{,}69 \cdot 10^{-7}$ |
| $Mn^{2+}$ | Asp | $K_1 = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$ | $Mn^{2+}$ | Gly-Gly-Gly | $K_1 = 3{,}89 \cdot 10^{-2}$ |
| $Co^{2+}$ | Asp | $K_{1-2} = 6{,}61 \cdot 10^{-11}$ | $Co^{2+}$ | Gly-Gly-Gly | $K_{1-2} = 2{,}57 \cdot 10^{-6}$ |
| $Ni^{2+}$ | Asp | $K_{1-2} = 4{,}07 \cdot 10^{-13}$ | $Cu^{2+}$ | Gly-Gly-Gly | $K_{1-2} = 2{,}75 \cdot 10^{-11}$ |
| $Cu^{2+}$ | Asp | $K_{1-2} = 4{,}47 \cdot 10^{-16}$ | $Zn^{2+}$ | Gly-Gly-Gly | $K_{1-2} = 4{,}79 \cdot 10^{-7}$ |
| $Zn^{2+}$ | Asp | $K_{1-2} = 7{,}08 \cdot 10^{-11}$ | $Mn^{2+}$ | Pro | $K_{1-2} = 3{,}16 \cdot 10^{-6}$ |
| $Mn^{2+}$ | His | $K_{1-2} = 1{,}82 \cdot 10^{-8}$ | $Fe^{2+}$ | Pro | $K_{1-2} = 5{,}0 \cdot 10^{-9}$ |
| $Fe^{2+}$ | His | $K_{1-2} = 5{,}0 \cdot 10^{-10}$ | $Co^{2+}$ | Pro | $K_{1-2} = 5{,}0 \cdot 10^{-10}$ |
| $Co^{2+}$ | His | $K_{1-2} = 1{,}38 \cdot 10^{-14}$ | $Cu^{2+}$ | Pro | $K_{1-2} = 1{,}58 \cdot 10^{-17}$ |
| $Ni^{2+}$ | His | $K_{1-2} = 1{,}26 \cdot 10^{-16}$ | $Zn^{2+}$ | Pro | $K_{1-2} = 6{,}31 \cdot 10^{-11}$ |
| $Cu^{2+}$ | His | $K_{1-2} = 4{,}68 \cdot 10^{-19}$ | $Co^{2+}$ | Arg | $K_{1-3} = 7{,}08 \cdot 10^{-10}$ |
| $Zn^{2+}$ | His | $K_{1-2} = 1{,}32 \cdot 10^{-13}$ | $Cu^{2+}$ | Arg | $K_{1-2} = 1{,}26 \cdot 10^{-14}$ |
| $Mn^{2+}$ | Lys | $K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ | $Zn^{2+}$ | Arg | $K_{1-2} = 1{,}58 \cdot 10^{-8}$ |
| $Fe^{2+}$ | Lys | $K_1 = 3{,}16 \cdot 10^{-5}$ | $Ca^{2+}$ | Ala—Gly | $K_1 = 0{,}22$ |
| $Co^{2+}$ | Lys | $K_{1-2} = 1{,}58 \cdot 10^{-7}$ | $Zn^{2+}$ | Ala—Gly | $K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ |
| $Ni^{2+}$ | Lys | $K_{1-2} = 1{,}58 \cdot 10^{-9}$ | $Co^{2+}$ | Gly-Ala | $K_{1-2} = 1{,}86 \cdot 10^{-6}$ |
| $Cu^{2+}$ | Lys | $K_{1-2} = 2{,}0 \cdot 10^{-14}$ | $Zn^{2+}$ | Gly-Ala | $K_1 = 7{,}94 \cdot 10^{-5}$ |
| $Zn^{2+}$ | Lys | $K_{1-2} = 2{,}51 \cdot 10^{-8}$ | $Fe^{3+}$ | Cys | $K_{1-2} = 7{,}94 \cdot 10^{-3}$ |
| $Mg^{2+}$ | Glu | $K_1 = 1{,}26 \cdot 10^{-2}$ | $Cu^{+}$ | Cys | $K_1 = 6{,}31 \cdot 10^{-20}$ |
| $Ca^{2+}$ | Glu | $K_1 = 8{,}9 \cdot 10^{-3}$ | | | |

Примечание: Gly — глицин; Cys — цистеин; Ser — серин; Asp — аспарагин; His — гистидин; Lys —лизин; Glu — глутаминовая кислота; Asn — аспарагин; Pro — пролин; Arg — аргинин; Ala — аланин.

Величина, обратная константе нестойкости, называется *константой устойчивости*:

$$\beta = 1/K_{\text{нест}} = \frac{\tilde{a}([ML_n]^{z-nx})}{\tilde{a}(M^{z+})\tilde{a}^n(L^{x-})}. \qquad (16.2)$$

Используя значения констант нестойкости комплексных частиц, можно рассчитать концентрацию свободных ионов металла в растворе (точнее — аквакомплексов).

**Пример 16.1.** Вычислите концентрацию иона цинка в растворе тетрацианоцинката натрия с концентрацией 0,3 моль/л при избытке цианид-ионов, равном 0,01 моль/л.

*Решение.* Диссоциация тетрацианоцинката натрия по внешней координационной сфере протекает практически полностью:

$$Na_2[Zn(CN)_4] \rightarrow 2Na^+ + [Zn(CN)_4]^{2-}$$

Ионы цинка в свободном виде в растворе могут находиться только при полной диссоциации комплекса по внутренней координационной сфере:

$$[Zn(CN)_4]^{2-} \leftrightarrows Zn^{2+} + 4CN^-$$

Запишем для этого процесса выражение константы химического равновесия; она равна общей константе нестойкости $[Zn(CN)_4]^{2-}$:

$$K_{\text{нест}1-4} = \frac{\tilde{c}(Zn^{2+})\tilde{c}^4(CN^-)}{\tilde{c}([Zn(CN)_4]^{2-})}.$$

Преобразуем это выражение относительно $c(Zn^{2+})$:

$$\tilde{c}(Zn^{2+}) = \frac{K_{\text{нест}1-4} \cdot \tilde{c}([Zn(CN)_4]^{2-})}{\tilde{c}^4(CN^-)}.$$

Значение общей константы нестойкости тетрацианоцинкат-иона найдем в таблице 16.1:

$$K_{\text{нест}1-4}[Zn(CN)_4]^{2-} = 2{,}4 \cdot 10^{-20}.$$

Поскольку концентрация цианид-ионов, образующихся в результате диссоциации комплексного иона, значительно меньше концентрации введенного избытка, то можно считать, что $c(CN^-) = 0{,}01$ моль/л, т. е. концентрацией цианид-ионов, образующихся в результате диссоциации комплексного иона, пренебрегаем. Таким образом, подстановка в полученное выражение дает следующий результат:

$$\tilde{c}(Zn^{2+}) = \frac{2{,}40 \cdot 10^{-20} \cdot 0{,}3}{(0{,}01)^4} = 7{,}2 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}.$$

**Пример 16.2.** Во сколько раз концентрация ионов кальция больше концентрации ионов марганца в растворах их комплексов с глицином одинаковых концентраций?

*Решение.* Обозначим глицинат-ионы как $Gly^-$. Ионы кальция в свободном виде в растворе могут находиться при полной диссоциации комплекса:

$$[Ca–Gly]^+ \leftrightarrows Ca^{2+} + Gly^-$$

Запишем для этого процесса константу химического равновесия, она совпадает по выражению с константой нестойкости глицината кальция:

$$K_{нест}([Ca - Gly]^+) = \frac{\hat{c}(Ca^{2+})\hat{c}(Gly^-)}{\hat{c}([Ca - Gly]^+)}.$$

Обозначим за $x$ концентрацию ионов кальция в растворе, тогда:

$$c(Ca^{2+}) = c(Gly^-) = x;$$

$$K_{нест}([Ca - Gly]^+) = \frac{x^2}{c([Ca - Gly]^+)},$$

откуда

$$x = c(Ca^{2+}) = \sqrt{K_{нест}([Ca - Gly]^+)c([Ca - Gly]^+)}.$$

Аналогично рассуждая, выразим концентрацию ионов марганца:

$$c(Mn^{2+}) = \sqrt{K_{нест}([Mn - Gly]^+)c([Mn - Gly]^+)}.$$

Учитывая, что концентрации комплексов одинаковы, выразим и вычислим отношение концентраций ионов кальция и марганца:

$$\frac{c(Ca^{2+})}{c(Mn^{2+})} = \frac{\sqrt{K_н c(Ca - Gly)}}{\sqrt{K_н c(Mn - Gly)}} = \sqrt{\frac{K_н(Ca - Gly)c(Ca - Gly)}{K_н(Mn - Gly)c(Mn - Gly)}} =$$

$$= \sqrt{\frac{K_н(Ca - Gly)}{K_н(Mn - Gly)}} = \sqrt{\frac{4{,}17 \cdot 10^{-2}}{3{,}63 \cdot 10^{-4}}} = 10{,}72.$$

Таким образом, концентрация ионов кальция больше примерно в 11 раз концентрации ионов марганца в растворах их комплексов с глицином.

Константы нестойкости позволяют прогнозировать направление лигандообменных процессов.

**Пример 16.3.** Раствор приготовили таким образом, что концентрации свободных ионов серебра $Ag^+$, комплексных ионов серебра $[AgX_2]^-$ и лиганда $X^-$ равны между собой и составляют 0,01 моль/л. В каком направлении сместится равновесие (образование комплексного иона, или диссоциация комплексного иона), если лигандами являются: а) нитрит-ион $NO_2^-$; б) тиоцианат-ион $SCN^-$?

*Решение.* Запишем для обоих случаев уравнения диссоциации комплексных ионов:

а) $[Ag(NO_2)_2]^- \leftrightarrows Ag^+ + 2NO_2^-$

б) $[Ag(SCN)_2]^- \leftrightarrows Ag^+ + 2SCN^-$

Направление процесса в соответствии с уравнением изотермы химической реакции (7.44) определяется соотношением константы равновесия $K$ и величины $П_c$: при $П_c < K$ равновесие смещается в сторону прямой реакции, а при $П_c > K$ — в сторону обратной реакции. Константами равновесия процессов, уравнения которых были записаны выше, являются константы нестойкости комплексных ионов. Как следует из табл. 16.1, они равны: $K_н([Ag(NO_2)_2]^-) = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$; $K_н([Ag(SCN)_2]^-) = 5{,}9 \cdot 10^{-9}$.

Величину $П_c$ рассчитывают с использованием следующего выражения:

$$П_c = \frac{c(Ag^+)c^2(X^-)}{c([AgX_2]^-)}.$$

Напомним, что при расчете величины $П_c$ в выражение подставляются текущие концентрации $c$, т.е. установившиеся в данный момент, а не равновесные $\hat{c}$.

Поскольку концентрации всех частиц для обоих случаев идентичны, величины $П_c$ будут также равны:

$$П_c = \frac{10^{-2}(10^{-2})^2}{10^{-2}} = 10^{-4}.$$

Еще раз заметим, что в выражение $П_c$ следует подставлять не концентрации, а активности, являющиеся безразмерными величинами, следовательно, $П_c$, как и константа равновесия, размерности не имеет.

Если лигандом является нитрит-ион, $П_c < K_н$, так как $10^{-4} < 1{,}5 \cdot 10^{-3}$. Равновесие сместится в сторону прямой реакции, т. е. произойдет частичная диссоциация иона $[Ag(NO_2)_2]^-$. Если же лигандом является тиоцианат-ион, $П_c > K_н$, так как $10^{-4} > 5{,}9 \cdot 10^{-9}$. Равновесие сместится в сторону обратной реакции, т. е. произойдет образование дополнительного количества вещества иона $[Ag(SCN)_2]^-$.

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается совмещенное лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексного соединения иона металла с каждым из лигандов являются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного (т. е. с наименьшей константой нестойкости) комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании вели-

чин констант нестойкости можно делать только для однотипных соединений.

Например, если смешать вещества таким образом, что в растворе в равных концентрациях окажутся ионы цинка, аммиак, цианид-ионы, то преимущественно образуется тетрацианоцинкат-ион, а не тетраамминцинк-ион, так как $K_н([Zn(CN)_4]^{2-}) < K_н([Zn(NH_3)_4]^{2+})$. В этом примере объектом конкуренции является ион цинка, а конкурирующими частицами — цианид-ионы и молекулы аммиака, конкуренцию выигрывают цианид-ионы.

Существуют и такие совмещенные лигандообменные равновесия, в которых объектом конкуренции является лиганд, а конкурирующими частицами — ионы металлов. Допустим, в растворе в равных концентрациях окажутся ионы цинка, никеля и цианид-ионы. В этом случае преимущественно образуется тетрацианоникколат-ион, а не тетрацианоцинкат-ион, так как $K_н([Zn(CN)_4]^{2-}) > K_н([Ni(CN)_4]^{2-})$. Очевидно, что в этом случае объектом конкуренции является цианид-ион, а конкурирующими частицами — ионы цинка и никеля.

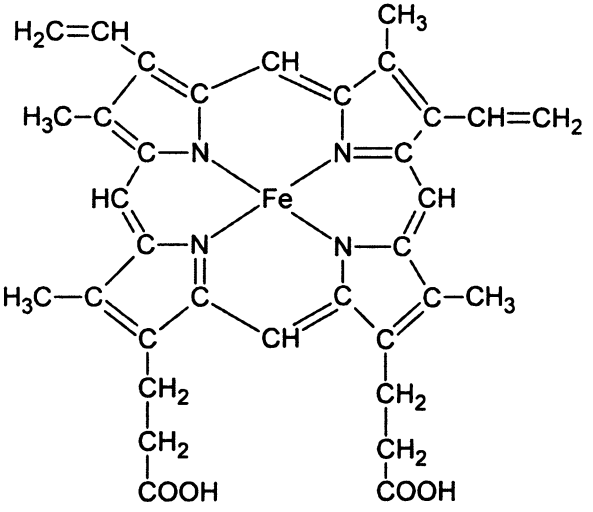
В отличие от реакций ионного обмена образование комплексных соединений часто не является квазимгновенным процессом. Например, разрушение гексаамминкобальт(III)-иона при добавлении кислоты полностью происходит при 20 °С за несколько дней, хотя константа равновесия этой реакции имеет очень большое значение: $K = 1{,}0 \cdot 10^{25}$.

Для кинетической характеристики комплексных соединений используются парные понятия: лабильный (быстро вступающий в реакции) и инертный (медленно вступающий в реакции).

## 16.2. Лигандообменные процессы в жизнедеятельности

### 16.2.1. Перенос кислорода гемоглобином и миоглобином

В основе транспортной функции гемоглобина лежит лигандообменный процесс. В гемоглобине человека сосредоточено до 70% всего эндогенного железа. В главе 10 (раздел 10.2.6) было показано строение комплекса железа с порфирином. Небелковая часть гемоглобина — гем — порфириновый комплекс железа, содержащий дополнительные заместители:




Гем

Гем входит также в состав миоглобина, переносящего кислород в мышцах. В геме в координационной сфере $Fe^{2+}$ только четыре места заняты атомами азота порфирина; пятое место занимает донорный атом азота боковой цепи гистидина, связывающего гем с белковой частью молекулы — глобином. Шестое место является вакантным, его может занимать молекула кислорода (образуется оксигемоглобин или оксимиоглобин) или молекула воды. При образовании оксиформы гемоглобина или миоглобина степень окисления железа (+2) не меняется.

Гемоглобин в отличие от миоглобина обладает четвертичной структурой — его молекула состоит из четырех протомеров (рис. 16.1).

Пары протомеров отличаются составом полипептидных цепей. Молекула гемоглобина взрослого человека содержит две α-цепи и две β-цепи. Относительная молекулярная масса миоглобина равна 17 800, а гемоглобина — 64 500. Молекула миоглобина и протомер молекулы гемоглобина представляют собой очень компактные образования,

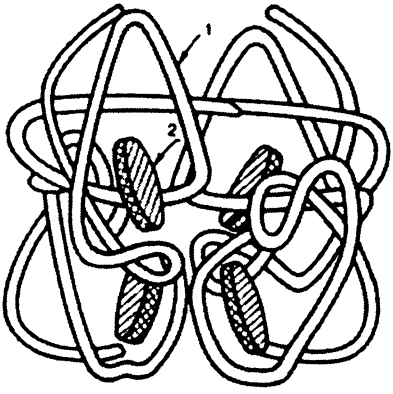



**Рис. 16.1.** Тетрамерное строение молекулы гемоглобина: 1 — полипептидные цепи; 2 — гем

внутренняя часть которых состоит практически целиком из неполярных групп боковых цепей аминокислотных остатков. Ион $Fe^{2+}$ защищен таким образом от окисления.

Конформационная стабилизация осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий между пиррольными кольцами и неполярными группами в боковых цепях аминокислот, а в молекуле гемоглобина — дополнительно за счет установления ион-ионных взаимодействий между протомерами с идентичными полипептидными цепями. Протомеры с неидентичными полипептидными цепями (α и β) удерживаются вместе за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Молекула миоглобина (Mb) имеет большое сродство к кислороду. Процесс связывания кислорода миоглобином описывается константой устойчивости, определяемой по следующему уравнению:

$$\beta = \frac{c(\mathrm{Mb - O_2})}{c(\mathrm{Mb})c(\mathrm{O_2})}. \qquad (16.3)$$

Парциальное давление кислорода, соответствующее полунасыщению миоглобина, т. е. условию $c(\mathrm{Mb}) = c(\mathrm{Mb{-}O_2})$, равно 133 Па. Кинетика связывания кислорода миоглобином описывается уравнением второго порядка; $k = 2 \cdot 10^7$ л/(моль·с).

Сродство гемоглобина к кислороду выражено в меньшей степени. Парциальное давление кислорода, соответствующее полунасыщению гемоглобина, равно 3,47 кПа, т. е. в 26 раз больше, чем для миоглобина. Это связано с присутствием в эритроцитах 2,3-дифосфоглицерата, способного обратимо соединяться с гемоглобином.

Константа устойчивости оксигемоглобина определяется по следующему уравнению:

$$\beta = \frac{c(\mathrm{Hb - O_2})}{c(\mathrm{Hb})c^n(\mathrm{O_2})}. \qquad (16.4)$$

Уравнение (16.4) отличается от уравнения (16.3) дополнительным коэффициентом $n$ (коэффициентом Хилла). Если бы протомеры связывали кислород независимо друг от друга, то коэффициент $n$ имел бы значение 1 и уравнения (16.3) и (16.4) были бы идентичными. В том случае если бы четыре молекулы кислорода одновременно «садились» на молекулу гемоглобина, то коэффициент $n$ равнялся бы 4, так как в молекуле гемоглобина имеются четыре центра, связывающих кислород. Исследования, проведенные еще в 1913 г., показали, что в физиологических условиях $n = 2{,}8$. Такое значение коэффициента Хилла указывает на более сложный характер взаимодействия протомеров в реакции комплексообразования, т. е. существование так называемого кооперативного механизма.

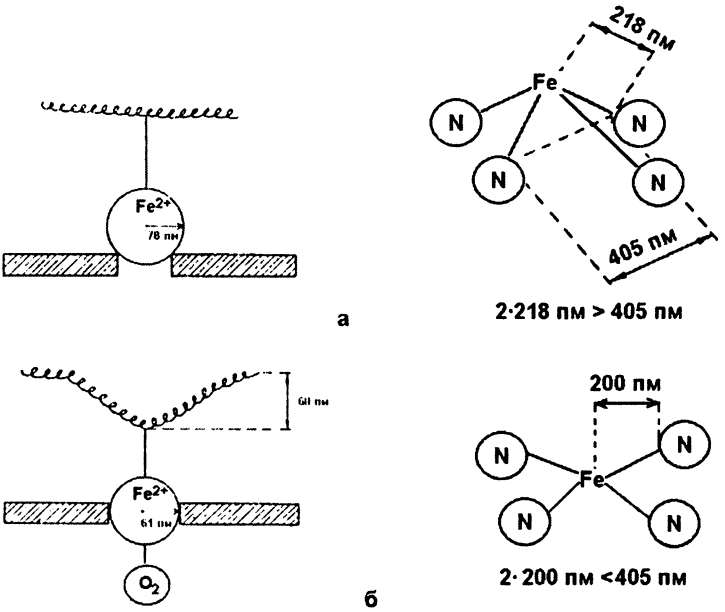



**Рис. 16.2.** Перемещение атома железа в геме при связывании кислорода: а — высокоспиновый атом железа не помещается в плоскости порфиринового цикла; б — низкоспиновый атом железа входит в плоскость порфиринового цикла

Суть его заключается в том, что присоединение одной молекулы кислорода облегчает присоединение следующей. Таким образом, сродство центра связывания кислорода, т. е. частная константа устойчивости комплексного соединения, зависит от того, заняты или свободны остальные центры связывания в молекуле гемоглобина. Труднее связывается первая молекула кислорода, легче всего — четвертая (константы устойчивости отличаются примерно в 300 раз). Разберем механизм этого интереснейшего феномена.

Гем представляет собой плоский жесткий макроцикл, что обусловлено существованием системы сопряженных связей. Размер порфиринового «окна» несколько меньше размера высокоспинового иона железа(II), но немного больше, чем размер низкоспинового иона железа(II).

Железо в гемоглобине находится в высокоспиновом состоянии и, не помещаясь в «окно» макроцикла, располагается несколько над его плоскостью. Акцептированная молекула кислорода увеличивает степень расщепления $3d$-подуровня (сильное поле лигандов), высокоспиновый ион железа превращается в низкоспиновый и втягивается внутрь макроцикла (рис. 16.2)

Перемещение атома железа на 60 пм относительно плоскости цикла вызывает прогиб полипептидной цепи. Изменение конформации полипептидной

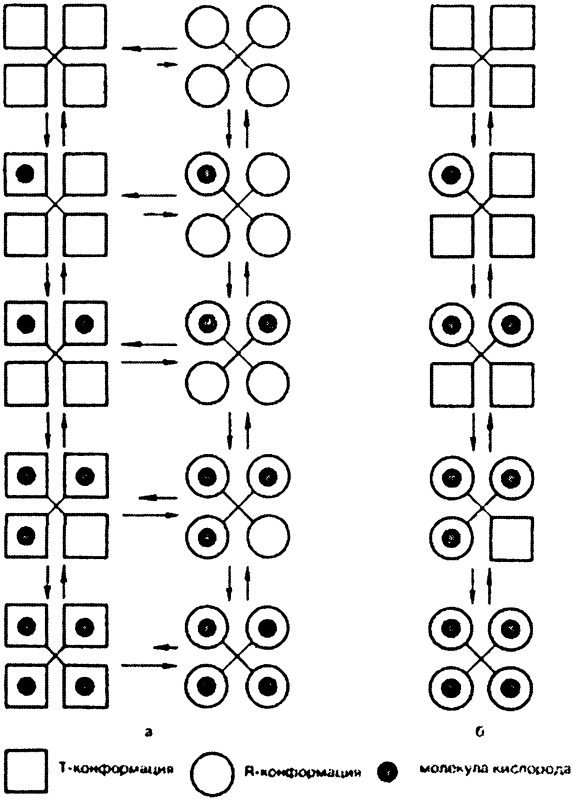



**Рис. 16.3.** Кооперативное связывание кислорода гемоглобином: а — модель Жакоба; б — модель Кошленда

цепи облегчает присоединение следующей молекулы кислорода. Отмечено, что связывание кислорода всегда начинается с α-протомера. Это объясняется, по-видимому, тем, что ион железа в геме β-протомеров экранирован остатком валина. При конформационных изменениях остаток валина отодвигается от гема, что облегчает акцептирование молекулы кислорода. Кроме того, акцептирование каждой молекулы кислорода сопровождается уменьшением числа ион-ионных взаимодействий между протомерами, что также облегчает связывание кислорода незагруженными центрами. На рисунке 16.3 приведены схемы двух моделей, объясняющих кооперативный механизм связывания кислорода.

В основе обеих моделей лежит представление о том, что протомеры гемоглобина могут находиться как в жесткой конформации (Т — от англ. *tight* — жесткий), так и в релаксированной (R — от англ. *relaxed* — расслабленный). R-конформация имеет большее сродство к кислороду, чем Т-конформация.

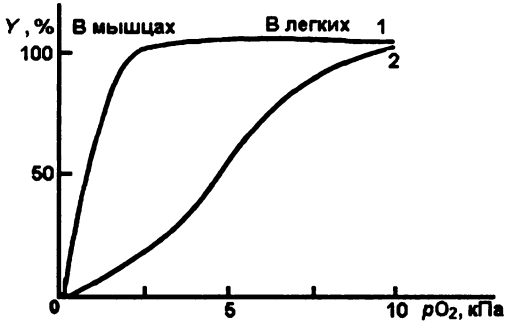



**Рис. 16.4.** Кривые насыщения кислородом гемоглобина и миоглобина: 1 — миоглобин; 2 — гемоглобин

Диссоциация комплекса гемоглобина с кислородом происходит также ступенчато, причем первая молекула освобождается с бóльшим трудом, чем вторая, и т. д.

Незначительные изменения величины pH и парциального давления углекислого газа оказывают влияние на связывание кислорода гемоглобином. Это явление, получившее название *эффекта Бора* (1904 г.), объясняется тем, что при протонировании или депротонировании, а также при присоединении молекулы углекислого газа к свободным аминогруппам изменяется конформация полипептидных цепей:

$$\text{Глобин} - NH_2 + CO_2 \rightarrow \text{Глобин} - NHCOO^- + H^+$$

Соединение гемоглобина с углекислым газом называется *карбгемоглобин*. Увеличение парциального давления $CO_2$ в тканях способствует диссоциации оксигемоглобина. Это имеет большое физиологическое значение, так как именно активно метаболизирующие ткани требуют повышенного притока кислорода. До 15% углекислого газа, образующегося в тканях, транспортируется в форме карбгемоглобина.

На рисунке 16.4 представлен график зависимости степени насыщения миоглобина и гемоглобина кислородом ($Y$, %) от величины парциального давления кислорода.

Кривые насыщения имеют разную форму для миоглобина (гиперболическую) и гемоглобина (сигмовидную). Различие в форме кривых вызвано наличием кооперативного эффекта связывания у гемоглобина. Другое важное различие заключается в том, что кривая насыщения гемоглобина находится значительно правее: одинаковым значениям $pO_2$ соответствует значительно большая степень насыщения кислородом миоглобина, чем гемоглобина. Эти различия и обусловливают специфическую функцию гемоглобина — способность легко насыщаться кислородом в легких и легко отдавать кислород миоглобину в капиллярах мышц.

Помимо кислорода, гем может связывать и оксид углерода(II). Токсичность угарного газа объясняется с позиций теории совмещенных лигандообменных равновесий: кислород и оксид углерода(II) конкурируют за атом железа в геме. Оксид углерода(II) образует примерно в 300 раз более прочное, чем кислород, соединение с гемоглобином — карбоксигемоглобин. Диссоциация карбоксигемоглобина протекает примерно в 3500 раз медленнее, чем диссоциация оксигемоглобина. Даже при небольших концентрациях угарного газа в воздухе наступает гемическая (транспортная) гипоксия. Оксид углерода(II) достаточно прочно связывается тканями: он может задерживаться ими более чем на 16 сут. Пострадавших от отравления угарным газом следует немедленно вынести на свежий воздух: увеличение парциального давления кислорода способствует диссоциации карбоксигемоглобина.

Порфирин образует комплексы и с другими ионами 3*d*-элементов, но такой характер геометрического соответствия существует только для железа. Известно, что в опытах in vitro только кобальтовый аналог гема обладает незначительной способностью связывать и переносить кислород.

## 16.2.2. Металлоферменты

Доказано, что 5 эссенциальных *d*-элементов (Mn, Fe, Cu, Zn и Mo) образуют в организме человека металлоферменты. Некоторые примеры таких металлоферментов с указанием специфических функций были приведены в главе 13.

Ионы металлов в металлоферментах выполняют функции кофактора, причем в ряде случаев возможна до некоторой степени взаимозаменяемость металлов в составе этих комплексов. Приведем такие примеры. Карбоксипептидаза обладает пептидазной активностью (расщепление пептидных связей) и эстеразной активностью (расщепление сложноэфирных связей) только в присутствии иона металла. В норме в активном центре этого металлофермента находится ион цинка. Замена $Zn^{2+}$ на ионы $Co^{2+}$, $Mn^{2+}$ или $Ni^{2+}$ приводит к уменьшению пептидазной активности карбоксипептидазы. При замене $Zn^{2+}$ на ионы $Cd^{2+}$ или $Hg^{2+}$ пептидазная активность исчезает, но эстеразная активность увеличивается. Как отмечалось в главе 13 (раздел 13.10.5), карбоангидраза также содержит в своем составе цинк. При замене $Zn^{2+}$ на $Co^{2+}$ активность фермента незначительно увеличивается, а при замене на ионы $Ni^{2+}$ или $Mn^{2+}$ — уменьшается, в присутствии остальных ионов *d*-металлов активность исчезает полностью.

В металлоферментах ионы металлов формируют каталитически активную конформацию структуры фермента. В большинстве случаев возникают так называемые энтатические (напряженные нестабильные) структуры ионов металлов с донорными атомами азота или кислорода боковых цепей остатков аминокислот.

Цинк в активном центре карбоангидразы ($M_r \approx 30\,000$, 260 аминокислотных остатков) имеет сильно искаженную тетраэдрическую конформацию. Ион цинка располагается в глубокой полости, выстланной гидрофобными группами аминокислотных остатков. В координационной сфере $Zn^{2+}$ три места заняты тремя атомами азота остатков гистидина, занимающих в полипептидной цепи места 93, 95 и 113. В промежутке между каталитическими циклами четвертое место занято атомом кислорода воды. В каталитическом цикле молекула $H_2O$ замещается на молекулу $CO_2$ или ион $OH^-$.

В активном центре карбоксипептидазы А ($M_r = 34\,409$, 307 аминокислотных остатков) координационное число цинка равно 5, что для него в целом нехарактерно. В координационной сфере цинка в этом случае два места заняты двумя атомами кислорода глутаминовой кислоты (бидентатный лиганд), двумя атомами азота двух остатков гистидина, а также атомом кислорода воды (между каталитическими циклами) или атомом кислорода пептидной или сложноэфирной группы (в каталитическом цикле). Остатки гистидина занимают в полипептидной цепи 69-е и 196-е места, а остаток глутаминовой кислоты — 72-е место. Карбоксипептидаза А — фермент поджелудочной железы, катализирующий гидролиз пептидов с карбонильного конца.

В молекуле алкогольдегидрогеназы содержатся два иона цинка. Один ион цинка имеет координационную сферу, полностью занятую атомами серы четырех остатков цистеина (97, 100, 103, 111). В координационной сфере другого иона цинка донорными атомами аминокислотных остатков заняты только 3 места (двумя атомами серы цистеина-46 и цистеина-174 и атомом азота гистидина-67). Четвертое место предназначено для координации атома кислорода субстрата (спирта).

Энтатическая структура иона металла в металлоферменте вызывает строго определенную деформацию полипептидной цепи. Ион металла в металлоферментах всегда координирует донорные атомы боковых цепей не соседних, а отдаленно расположенных друг от друга аминокислотных остатков. Это создает особую стереометрию активного центра, обеспечивая доступ необходимого субстрата и предотвращая контакт с остальными субстратами.

Наиболее часто ионы металлов координируют атом N гистидина ($Zn^{2+}$, Cu, Mn, Fe — в разных степенях окисления), атом S цистеина ($Zn^{2+}$, Cu, Fe, Mo — в разных степенях окисления), атом O тирозина ($Mn^{3+}$, $Fe^{3+}$), аспарагиновой кислоты (почти все ионы $Me^{2+}$ и $Me^{3+}$ биометаллов), глутаминовой кислоты (почти все ионы $Me^{2+}$ биометаллов). Значительно реже в координации принимают участие атом S метионина (ионы Fe и Cu), атомы O серина и треонина ($Mg^{2+}$).

Другой функцией металлов является собственно каталитическая. В гидролитических ферментах ион металла выполняет функцию кислоты Льюиса ($Zn^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, значительно реже $Mn^{2+}$), а в ферментах окислительно-восстановительных реакций (оксидазах) — переносчика электронов (металлы в переменных степенях окисления: $Fe^{+3}/Fe^{+2}$, $Cu^{+2}/Cu^{+1}$, $Mn^{+3}/Mn^{+2}$, $Mo^{+6}/Mo^{+5}$ и, возможно, другие степени окисления и другие атомы).

Как кислота Льюиса, ион $Me^{2+}$ облегчает взаимодействие с отрицательно заряженными участками молекул субстрата. Рассмотрим предполагаемый механизм действия карбоксипептидазы А (схема 16.1) и карбоангидразы (схема 16.2).

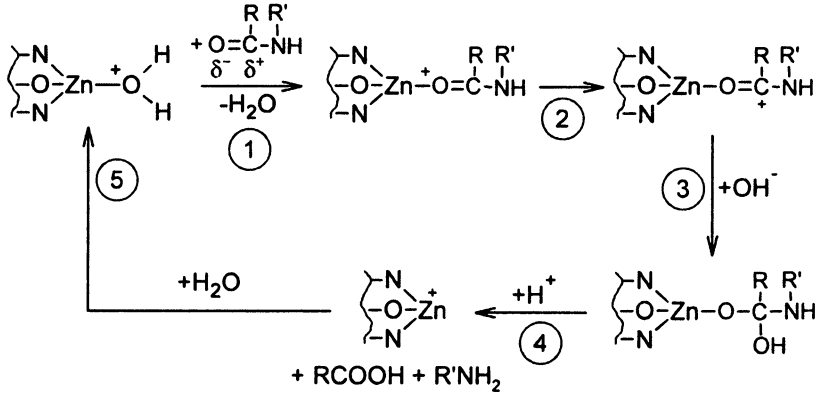



**Схема 16. 1.** Механизм действия карбоксипептидазы А

В исходной структуре на цинке формально нулевой заряд, так как он образует две ковалентные связи по обменному механизму с атомами кислорода: остатка глутаминовой кислоты (в ионизированной форме) и воды. На первой стадии молекула субстрата (пептид) вытесняет молекулу воды из активного центра; координация цинком атома кислорода карбонильной группы приводит к ослаблению π-связи между атомами кислорода и углерода, она разрывается (стадия 2), что облегчает присоединение иона $OH^-$ к $C^+$ (стадия 3). После

присоединения гидроксильной группы электронная пара связи Zn—O полностью переходит к атому кислорода, за счет этого вновь образуется двойная связь C=O, а связь C—N разрывается (стадия 4). На этом этапе образуются продукты гидролиза: карбоновая кислота (в ионизированной форме) и укороченный на один аминокислотный остаток пептид. Перед следующим каталитическим циклом цинк координирует молекулу воды (стадия 5).

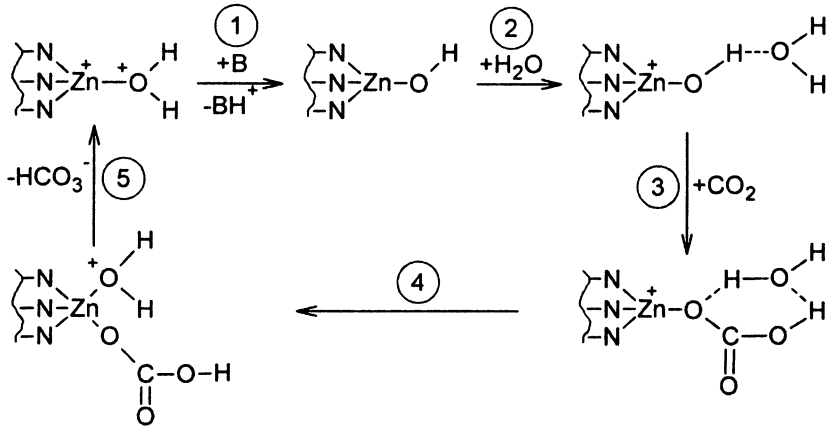



**Схема 16. 2.** Механизм действия карбоангидразы

В отсутствие молекулы воды на ионе цинка должен быть формальный заряд +2 (все ковалентные связи с атомами азота пептидной цепи образованы по донорно-акцепторному механизму). Природа основания B, акцептирующего протон от координированной цинком молекулы воды (стадия 1), остается пока не ясной; предполагают, что это может быть имидазольный цикл близко расположенного остатка гистидина. На стадиях 2 и 3 происходит последовательное присоединение воды и углекислого газа, при этом образуется циклическая структура, которая стабилизируется водородными связями. После перераспределения электронной плотности с разрывом водородных связей (стадия 4) происходит образование гидрокарбонат иона с регенерацией исходной структуры активного центра фермента.

## 16.2.3. Другие комплексы металлов с биолигандами

В реакции комплексообразования в живых системах вовлечены все эссенциальные *d*-металлы, а также магний и кальций. Все эссенциальные, условно эссенциальные, токсичные и примесные *d*-металлы, а также некоторые *p*-элементы в катионных формах (алюминий, свинец и др.) находятся в живых организмах исключительно в виде комплексных соединений.

Эссенциальные *d*-металлы образуют, кроме металлоферментов, и другие металлопротеины, выполняющие преимущественно транспортную и депонирующую функции.

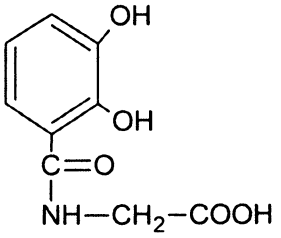
Транспорт практически всех металлов в организме осуществляется в виде их комплексов с белками. Так, железо переносится в плазме с помощью особого транспортного белка — трансферрина ($M_r = 79\ 550$). Комплекс трансферрина с железом очень прочный, константа устойчивости равна $10^{24}$. Для оценки этой величины укажем, что объем плазмы, в котором находится один свободный ион железа, — более 1 л. Связывание ионов $Fe^{3+}$ трансферрином происходит только в случае одновременного связывания аниона, чаще всего гидрокарбоната. Кроме железа, в форме $Me^{3+}$ переносится хром. Хром также специфически связывается с трансферрином, однако центр его связывания не совпадает с железосвязывающим центром. Способность иона галлия связываться с трансферрином используется для диагностики некоторых онкологических заболеваний. Для этого используется изотоп $^{67}Ga$. С помощью трансферрина он переносится на мембранные рецепторы опухолевых клеток.

Цинк, кальций и кобальт переносятся в виде комплексных соединений с альбуминами, а марганец и никель — с макроглобулинами. Часть ионов $Mn^{2+}$ при попадании в плазму окисляется, ионы $Mn^{3+}$ транспортируются трансферрином (ионы $Mn^{2+}$ с этим белком не связываются).

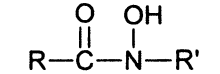
Процесс образования комплексных соединений металлов с белками на всем пути их транспорта из пищеварительного тракта до места использования пока недостаточно изучен. В последнее время выделен ряд белков, которым приписывается специфическая транспортная функция тех или иных ионов (транскупреин, трансманганин, никелеплазмин).

Железосодержащими метаболитами микроорганизмов являются сидерохромы: антибиотики сидеромицины, например ферримицин, и факторы роста сидерамины, например ферриоксамин. В ионах железа нуждаются абсолютно все живые организмы. При попадании бактериальных клеток в организм хозяина, например человека, начинается конкуренция за железо, содержащееся в тканях, между сидерохромами микроорганизмов и сидерофилинами макроорганизма (трансферрин и другие транспортные и резервные формы железа). Возможность дальнейшего развития и роста микроорганизмов в значительной степени зависит от исхода этой конкуренции.

Железо окружающей среды обычно находится в форме, недоступной для бактерий. При возникновении необходимости в поступлении железа бактерии синтезируют специальные хелатирующие лиганды, являющиеся катехолатами (производными пирокатехина), например итоевую кислоту, энтеробактин и др. Дрожжевые грибы синтезируют лиганды, содержащие остаток гидроксамовой кислоты (аэробактин, феррихромы и др.).



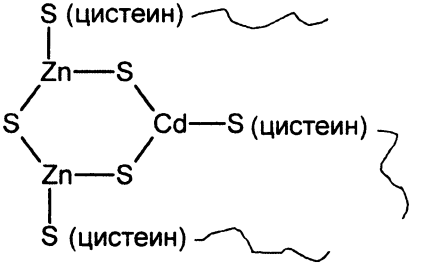

Итоевая кислота




Гидроксамовая кислота

Современные препараты, связывающие ионы железа при гиперсидерозах, имеют в основе структуру, характерную для гидроксаматных сидераминов (см. 16.3).

Особого внимания заслуживает металлотионеин — полифункциональный белок. Он состоит из 61 аминокислотного остатка, из них 30 — остатки цистеина, остальные — глицина, лизина и серина. Этот белок способен связывать до 7–10 атомов металла (цинка, меди, кадмия, ртути, свинца и др.). Установлено, что ионы металлов связываются исключительно остатками цистеина, при этом образуются кластеры (полиядерные комплексы) с сульфид-ионами в качестве мостиковых лигандов, например:




Факторами, индуцирующими синтез в печени металлотионеина, являются повышенные концентрации указанных ионов, некоторые экзотоксины и эндотоксины, образующиеся при инфекционных процессах, голодании, физической нагрузке, лапаротомии. Металлотионеин выполняет много различных функций: с его помощью осуществляется внутриклеточный транспорт меди и цинка, он регулирует процесс всасывания некоторых ионов, выполняет роль протектора, предохраняющего организм от интоксикации ионами металлов. Предполагают, что в комплексе с этим белком в организме депонируется цинк.

В главе 13 (раздел 13.7.2) было показано, что железо в организме депонируется в форме ферритина и гемосидерина. Белковая часть ферритина имеет форму пустотелой сферы, построенной из 24 одинаковых субъединиц; внешний диаметр сферы равен примерно 12,5 нм, а внутренний — 8 нм. В полости находится громадный кластер, содержащий до 4500 ионов $Fe^{3+}$ в гексагональной упаковке. Мостиковыми лигандами являются ионы $O^{2-}$, $OH^-$, $H_2PO_4^-$. Условная формула неорганической части ферритина может быть представлена так: $(FeO)_9(OH)_8H_2PO_4$.

К биокомплексным соединениям относят также соединения, стабилизирующие полинуклеотиды. Существует несколько способов координации атомов азота и кислорода ионами металлов, преимущественно $Mn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Ni^{2+}$.

К появлению устойчивых циклов приводит бидентатная координация. Она может осуществляться в пределах одного нуклеотидного остатка посредством атомов азота и кислорода гетероциклического основания или атома азота гетероциклического основания и атома кислорода фосфата. Другой способ бидентатной координации может быть реализован между соседними нуклеотидными остатками, в этом случае ион металла образует связи с двумя атомами кислорода разных фосфатных групп или двумя атомами азота двух ближайших гетероциклических оснований. Для ДНК существенна стабилизация структуры за счет образования координационных сфер ионов металлов, включающих атомы кислорода и азота нуклеотидных остатков разных цепей.

Металлополинуклеотидные комплексы характеризуются невысокими значениями констант устойчивости и достаточно высокой лабильностью. Ионы металлов стабилизируют также некоторые сложные полисахариды.

## 16.2.4. Металлолигандный гомеостаз

В норме концентрации ионов эссенциальных металлов в организме поддерживаются постоянными за счет существования механизма металлолигандного гомеостаза, основными звеньями которого являются всасывание и выведение микроэлементов, а также сбалансированный по скорости синтез биолигандов. Меньшую роль в поддержании гомеостаза играют распределение, транспорт и депонирование микроэлементов. Регуляция металлолигандного гомеостаза осуществляется также с помощью нервной, эндокринной и иммунной систем.

Механизм металлолигандного гомеостаза в раннем возрасте менее совершенен, чем в зрелом возрасте. Эффективность регуляторных механизмов снижается в пожилом возрасте. Воздействие холода нарушает установившийся металлолигандный гомеостаз, поэтому у жителей

районов Крайнего Севера может наступить металлодефицитное состояние, известное под названием *акклиматизационный дефицит*. Концентрации микроэлементов в крови очень низкие и могут изменяться как в сторону уменьшения, так и увеличения при различных заболеваниях, причем это может быть не связано с избыточным или недостаточным поступлением микроэлементов. В некоторых случаях концентрация ионов может подвергаться сезонным колебаниям. Например, концентрация ионов $Co^{2+}$ в плазме возрастает в летний период, что обусловлено увеличением доли растительной пищи.

Нарушения металлолигандного гомеостаза, возникающие в результате воздействия внешних факторов, могут приводить к развитию патологических состояний. Если нарушения возникают в результате действия каких-либо внутренних причин, то они могут служить важным диагностическим признаком.

Основными причинами нарушения металлолигандного гомеостаза являются: 1) дефицит эссенциальных элементов; 2) избыток эссенциальных элементов; 3) поступление из окружающей среды ионов металлов-токсикантов, вступающих в конкуренцию с ионами эссенциальных металлов за биолиганды, в первую очередь за функциональные группы активных центров ферментов; 4) поступление из окружающей среды лигандов, вступающих в конкуренцию с биолигандами за ионы эссенциальных металлов; 5) образование в организме лигандов, не свойственных ему в норме, так называемых фальшивых лигандов, которые также вступают в конкуренцию с биолигандами за ионы эссенциальных металлов.

Остановимся на каждой из причин несколько более подробно.

**Дефицит эссенциальных микроэлементов**. В настоящее время проявление истинного дефицита микроэлементов для человека установлено для всех эссенциальных *d*-элементов (Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Co), а также для иода и селена. Неблагоприятно сказывается на жизнедеятельности недостаток хрома и фтора. Как отмечалось в главах 10–13, основной причиной дефицита микроэлементов являются особенности биогеохимических провинций. В настоящее время истинный дефицит микроэлементов у людей проявляется крайне редко, поскольку недостаток тех или иных микроэлементов компенсируется приемом поливитаминных препаратов, содержащих необходимый набор микроэлементов в доступной форме, добавками микроэлементов в продукты питания или воду (например, иодированная поваренная соль, фторирование воды). В последнее время стала решаться проблема дефицита микроэлементов и в пастбищном скотоводстве: для этого над металлдефицитными райо-

нами распыляют необходимые соли, подобно тому, как вносятся удобрения в растениеводстве.

Недостаток поступления микроэлементов в организм может быть вызван их дисбалансом. Например, тысячекратный избыток кобальта практически полностью подавляет всасывание железа. Известен также антагонизм железа и хрома, железа и марганца, цинка и меди.

Металлодефицит может возникать в результате нарушения всасывания, например при хирургических вмешательствах и при некоторых патологиях, приводящих к потере эссенциальных элементов. Например, потери железа возникают при кровоточащих язвах желудка и двенадцатиперстной кишки, опухолях пищеварительного тракта, инвазиях гельминтами и др. Тиазидные диуретики усиливают выведение цинка с мочой.

Параметры всасывания могут ухудшаться из-за взаимодействия ионов эссенциальных микроэлементов с компонентами продуктов питания; почти всегда в основе этого явления лежит процесс комплексообразования. Казеин, содержащийся в коровьем молоке, связывает до 24% железа, 44% меди, 67% марганца и 84% цинка.

Иногда металлодефицитные состояния могут быть латентными и обнаруживаться только с помощью лабораторных исследований. Например, при уменьшении концентрации $Zn^{2+}$ в плазме до 12,43 мкмоль/л ставят диагноз цинкдефицитной болезни; уменьшение же концентрации $Zn^{2+}$ до 8,46 мкмоль/л считают неблагоприятным прогностическим признаком.

**Избыток микроэлементов**. Практически каждый микроэлемент имеет диапазон безопасных концентраций, в котором находится и оптимум концентраций, обеспечивающий нормальную жизнедеятельность организма. При увеличении поступления микроэлементов возможно увеличение их концентрации в биосредах. Это свидетельствует о том, что гомеостатические механизмы уже не справляются с коррекцией металло-лигандного дисбаланса. Металлоизбыточные состояния (например, гиперсидероз при избытке железа, гиперкупреоз при избытке меди и т. д.) приводят к развитию различных заболеваний. Это может быть обусловлено, как и при металлодефиците, особенностью биогеохимических провинций. Существенное значение имеют промышленные микроэлементозы, возникающие в результате избыточного поступления микроэлементов в условиях производства. Описаны профессиональные сидерозы легких и глаз, гиперкупреоз («медная лихорадка»), манганоз (в крайних случаях с синдромом паркинсонизма), хромовые дерматиты, молибденоз, кобальтоз и другие хронические заболевания.

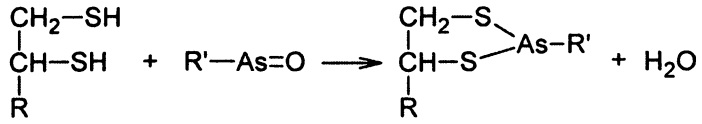
В ряде случаев металлоизбыточные состояния наступают при использовании несовершенных технологий. Известно, что соли меди ядовиты для низших организмов. В прежнее время в растворы для консервирования овощей добавляли сульфат меди, и это вызывало гиперкупреозы. Сейчас добавление соединений меди в консервы запрещено. Соли меди широко применяли для борьбы с водорослями, что привело к массовому загрязнению водоемов, вода из которых становилась токсичной. Бесконтрольное использование солей меди для борьбы с болезнями винограда приводит к резкому ухудшению качества виноматериалов и возникновению у них токсических свойств. В главе 13 (раздел 13.7.3) упоминалась болезнь «любителей пива», связанная с интоксикацией ионами кобальта. Избыток микроэлементов в организме может возникнуть при передозировке некоторых лекарственных средств.

Соединения некоторых металлов при контакте с кожей вызывают аллергическую реакцию. Сами ионы металлов рассматриваются как гаптены — неполные антигены. Свойствами полных антигенов обладают комплексы металлов с белками, образующиеся после проникновения ионов металла в кожу.

**Поступление ионов-токсикантов.** Практически все ионы-токсиканты способны образовывать прочные комплексные соединения с биолигандами, серьезно нарушая параметры стационарного состояния. Особенно опасны, как упоминалось в главах 12 и 13, свинец, кадмий и ртуть.

В состав активных центров многих ферментов наряду с атомами азота и кислорода (жесткие основания) входят атомы серы (мягкое основание). При попадании в организм ионов тяжелых металлов возникают совмещенные равновесия и как следствие конкуренция процессов. Ионы свинца, ртути, кадмия являются мягкими кислотами, они образуют с атомами серы более прочные соединения, чем ионы биометаллов, представляющие собой более жесткие кислоты. Таким образом, возникает конкуренция за лиганд (–SH) между ионами микроэлементов и ионами металлов-токсикантов. Последние, выигрывая конкуренцию, блокируют активные центры ферментов и выключают их из управления метаболизмом. Например, для комплекса карбоксипептидазы А с ионом цинка в активном центре $K_н = 1 \cdot 10^{-11}$, а с ионом ртути — $K_н = 1 \cdot 10^{-21}$, т. е. биохимически неактивный комплекс в 10 млрд раз прочнее, чем биохимически активный.

Тяжелые металлы часто называют тиоловыми ядами. Тиоловым ядом является и мышьяк. Арсениты, например, образуют весьма прочные соединения с 1,2-дитиолами:

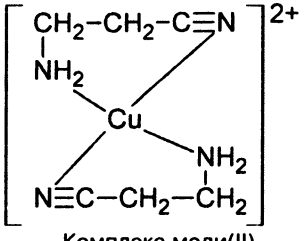


Арсениты выключают из действия многие ферменты, содержащие тиоловые группы.

**Поступление экзогенных лигандов, конкурирующих с биолигандами.** Многие органические вещества, с которыми приходится иметь дело в быту, имеют доступные для координации ионами металлов донорные атомы азота, кислорода, серы, т. е. они могут быть потенциальными лигандами для эссенциальных микроэлементов. К ним относятся соединения, содержащие следующие группы атомов: $-NH_2$; $-NH-$; $>N-$; $>C=N-$; $-N=N-$; $>N-N<$; $-N=O$; $>C=N-O^-$; $-COO^-$; $>C=O$; $>C=S$; гетероциклический азот и др. В некоторых случаях при попадании таких лигандов во внутреннюю среду организма возникают конкурентные отношения между экзогенным лигандом и биолигандом за ионы эссенциальных металлов, что приводит в ряде случаев к тяжелым расстройствам здоровья.

Можно условно выделить три уровня поступления экзогенных лигандов: бытовой, ятрогенный (при применении лекарственных средств) и профессиональный.

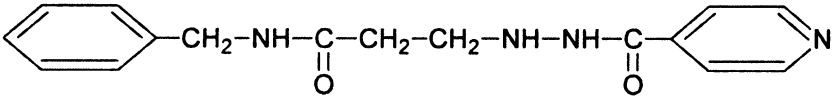
На бытовом уровне опасность представляют прежде всего средства защиты растений (пестициды, гербициды, фунгициды и др.), которые могут оставаться на поверхности овощей и фруктов, а также поступать в воду и затем в пищевые цепи (растения — животные — человек) или сразу в пищевые цепи. Не стоит игнорировать и такие источники поступления потенциально опасных лигандов, как косметические средства и средства бытовой химии (отбеливатели, моющие и чистящие средства и т. д.). Лиганды с токсичным действием могут содержаться в некоторых подмесях к продуктам питания. Примером может служить латиризм — отравление, возникающее при употреблении в пищу некоторых растений рода *Lathyrus* — душистого горошка, кормового гороха (чины). В этих растениях содержится β-аминопропионитрил — лиганд, имеющий большое сродство к ионам меди:



Комплекс меди(II) с β-аминопропионитрилом

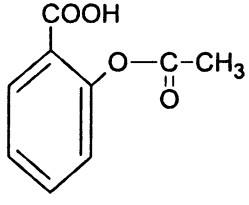
Комплексное соединение меди с β-аминопропионитрилом более прочное, чем фермент лизилоксидаза, содержащий медь. В результате конкуренции каталитическая активность фермента резко падает, что приводит к нарушению синтеза коллагена и изменениям в соединительной ткани. Случаи латиризма регистрировались в Татарии, республиках Средней Азии, в Индии, Сирии, Алжире.

Лекарственные средства некоторых фармакологических групп имеют побочные эффекты, обусловленные связыванием ионов эссенциальных металлов в достаточно прочные комплексы. Конкуренцию биолигандам за ион $Cu^{2+}$ составляют ингибиторы моноаминоксидазы, например ниаламид:

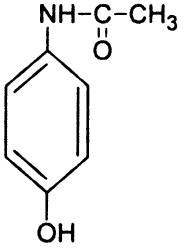


Ниаламид

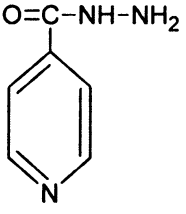
Лекарственными препаратами, способными хелатировать ионы металлов, являются ацетилсалициловая кислота (аспирин), парацетамол, изониазид и др.



Ацетилсалициловая кислота



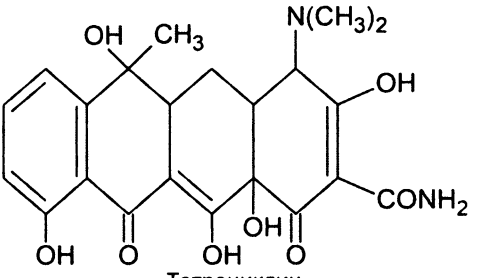
Парацетамол



Изониазид

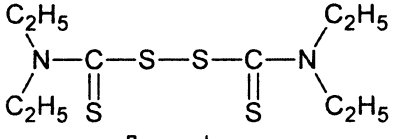
При лечении ожирения в некоторых случаях используют гистидин. С ионом цинка гистидин образует более прочный комплекс, чем альбумин. В результате конкуренции ион цинка в значительной степени высвобождается из транспортной формы и выводится с мочой в виде комплекса с гистидином (в норме цинк выводится с калом). Введение избыточных доз гистидина может привести к цинкдефицитному состоянию.

Антибиотики группы тетрациклинов образуют достаточно прочные комплексы с ионами кальция, магния и железа, снижая их концентрацию в организме человека. Кстати, противобактериальное действие тетрациклиновых антибиотиков объясняют их способностью связывать ионы магния, что приводит к разрушению рибосом микроорганизмов.




Тетрациклин

В ряде случаев создание конкуренции между экзогенным лигандом и биолигандом лежит в основе действия лекарственного препарата. Так лечится, например, алкогольная зависимость. Основным действующим веществом препарата «лидевин» является (в смеси с аденином и никотинамидом) дисульфирам:




Дисульфирам

Дисульфирам конкурирует с ацетальдегиддегидрогеназой, содержащей негемовое железо и молибден. Конкурируя за ионы этих металлов, дисульфирам ингибирует фермент, ответственный за окисление ацетальдегида, образующегося как промежуточный продукт окисления этанола. При накоплении ацетальдегида в крови возникают неприятные ощущения — рвота, тахикардия, понижение артериального давления. Такая реакция наступает каждый раз при одновременном поступлении алкоголя на фоне лечения дисульфирамом, в результате чего может возникнуть отвращение к алкоголю.

Профессиональная интоксикация возможна как наиболее простыми неорганическими лигандами (CO — у пожарных, $H_2S$ — у рабочих, занятых ремонтом и очисткой коллекторов городской канализационной сети, $CN^-$ — у рабочих производств, связанных с использованием цианидов), так и более сложно построенными органическими лигандами, являющимися промежуточными или конечными продуктами различных химических производств, в том числе химико-фармацевтической промышленности.

**Конкуренция эндогенных лигандов с биолигандами.** В ряде случаев в организме образуются не свойственные ему лиганды, так называемые

фальшивые лиганды. Такое явление часто называют лигандной патологией. Например, при красной волчанке происходит «незапланированный» гидролиз пептидов, в результате которого образуются соединения, успешно конкурирующие с другими лигандами, в основном ферментами, за ионы меди. Связанные «фальшивыми лигандами» ионы меди не могут образовывать жизненно необходимые биологические комплексы (конкуренция между «фальшивым» и настоящим биолигандом за ион).

При тех или иных отклонениях в металлолигандном гомеостазе организм включает защитные механизмы и со временем возвращает основные показатели к норме. Однако в ряде случаев возникает необходимость в фармакотерапии.

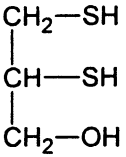
## 16.3. Физико-химические основы хелатотерапии

Выведение ионов-токсикантов из организма наиболее эффективно под действием хелатирующих реагентов. Это обусловлено следующими причинами. Хелатные комплексы, как правило, являются более прочными, чем обычные комплексы с монодентатной или бидентатной координацией. Кроме того, хелатирующие агенты, содержащие большее число ковалентных связей, обладают достаточной липофильностью, чтобы попасть внутрь клетки через гидрофобную мембрану. Это же относится и к образующимся комплексам: недостаточно только связать ион-токсикант — необходимо его вывести из клетки, а для этого образующееся соединение должно быть хотя бы отчасти жирорастворимым.

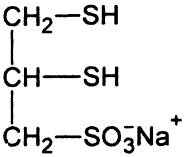
Удаление ионов-токсикантов из организма под действием хелатирующих реагентов называется *хелатотерапией*, которая начала интенсивно развиваться как научное направление в медицине в XX в., хотя на эмпирическом уровне применялась давно. Известен такой исторический факт. В 1825 г. французский химик Л. Тенар во время лекционной демонстрации выпил по ошибке глоток раствора сулемы ($HgCl_2$) вместо сахарной воды. В качестве антидота, спасшего его от смертельного отравления, он немедленно выпил раствор яичного белка. Любой белок является хелатирующим агентом по отношению к ионам тяжелых металлов.

Одним из первых хелатирующих лекарственных препаратов был димеркапрол (БАЛ, или британский антилюизит). Токсичность этого препарата была в значительной степени снижена химической модифи-

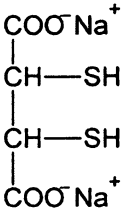
кацией, в результате чего появились препараты унитиол и димеркаптосукцинат натрия, применяющиеся в настоящее время. Унитиол и димеркаптосукцинат натрия эффективно выводят из организма мышьяк, ртуть, висмут и избыток хрома.



Димеркапрол (БАЛ)

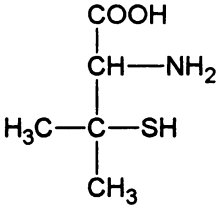


Унитиол

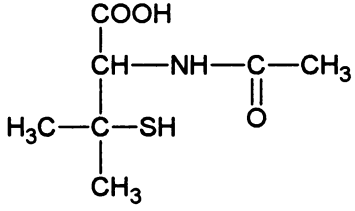


Димеркаптосукцинат натрия

Для выведения ионов меди (при острых отравлениях и гепатоцеребральной дистрофии) используется пеницилламин (продукт распада пенициллина), являющийся диметилированным производным аминокислоты цистеина (D-3,3-диметилцистеин). По сравнению с этим препаратом менее токсичен N-ацетилпеницилламин, который используется также для удаления метилртути.



Пеницилламин



N-ацетилпеницилламин

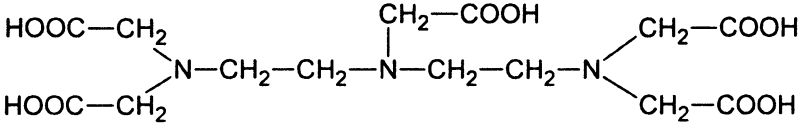
Пеницилламин связывает, помимо ионов меди, также ионы ртути, свинца (что усиливает его достоинства), а также ионы железа и кальция, что приводит к его побочному действию.

Для выведения свинца используются лекарственные средства на основе ЭДТА (формула приведена в разделе 10.2.5). ЭДТА образует прочные комплексы почти со всеми ионами, поэтому введение его в организм в больших дозах опасно, так как он будет связывать ионы $Ca^{2+}$ и $Zn^{2+}$, что может привести к серьезным расстройствам многих функций. Этим объясняется тот факт, что для детоксикации организма при отравлении свинцом используют тетацин-кальций (двойная соль состава $CaNa_2Y$). Это лекарственное средство применяют также для выведения соединений кадмия, ртути, урана, иттрия, церия, избыточных ионов кобальта. Побочное действие при применении препара-

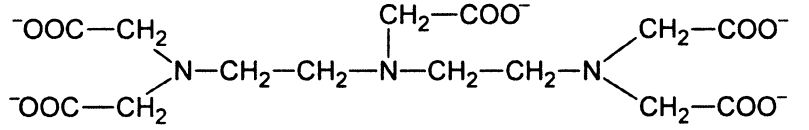
та может выражаться в снижении содержания гемоглобина и витамина $B_{12}$, поэтому при длительном лечении рекомендуется принимать лекарственные средства, содержащие ионы железа, а также витамин $B_{12}$.

В том случае, если в ходе терапии требуется уменьшить концентрацию ионов $Ca^{2+}$ в плазме, например для предотвращения образования тромбов, т. е. для понижения свертывания крови, применяют динатриевую соль ЭДТА.

Наряду с тетацин-кальцием применяют близкий ему по структуре пентацин (кальций-тринатриевая соль этилентриаминопентауксусной кислоты). Его назначают при острых и хронических отравлениях плутонием, радиоактивными иттрием, церием, цинком, свинцом и для выявления носительства этих радионуклидов.

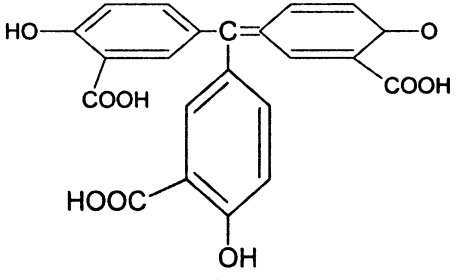


Диэтилентриаминопентауксусная кислота



Диэтилентетрааминпентаацетат-ион ($Y^{5-}$). Пентацин: $CaNa_3Y \cdot nH_2O$

Для выведения из организма ионов бериллия применяют ауринтрикарбоновую кислоту (алюминон).



Ауринтрикарбоновая кислота

Основные термодинамические принципы хелатотерапии можно сформулировать в двух положениях:

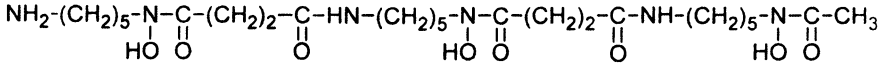
1) вводимый детоксикант должен эффективно связывать ионы-токсиканты; вновь образующиеся соединения должны быть прочнее, чем те, которые существовали в организме;

2) водимый детоксикант не должен разрушать жизненно необходимые комплексные соединения; соединения, которые могут образоваться при взаимодействии детоксиканта и ионов биометаллов, должны быть менее прочными, чем существующие в организме.

Приведенные принципы хелатотерапии можно сформулировать в терминах термодинамики. Обозначим: T — ионы-токсиканты; I — ионы биометаллов, выполняющие важные функции в регуляции метаболизма; E — биолиганды (активные центры ферментов, порфириновые структуры и т. д.); D — детоксикант (лекарственное средство комплексообразующего действия). Тогда:

$$\text{а) } K_{\text{н}}(\text{TD}) < K_{\text{н}}(\text{TE}) \text{ и б) } K_{\text{н}}(\text{ID}) > K_{\text{н}}(\text{IE}).$$

В последнее время разработаны эффективные хелатообразующие средства, позволяющие избирательно выводить из организма те или иные ионы. Для выведения избыточного железа (при гемохроматозе, гемосидерозе, острых отравлениях) применяют дефероксамин, являющийся полигидроксамовой кислотой:



Дефероксамин

Для селективного выведения ионов железа необходимо, чтобы лекарственное средство избирательно действовало по отношению не только к ионам железа, но и к отдельным классам железосодержащих биокомплексов. Условно обозначим Fe-гем — все жизненно необходимые соединения железа (гемоглобин, цитохромы, каталаза и др.); Fe-депо — все депонированные формы железа, излишнее накопление которых и вызывает патологические состояния; Fe-ДФА — комплекс, образующийся между лекарственным веществом и ионами железа. Термодинамические условия оптимального действия лекарственного вещества формулируются так:

$$K_{\text{н}}(\text{Fe-гем}) < K_{\text{н}}(\text{Fe-ДФА}) < K_{\text{н}}(\text{Fe-депо}).$$

Дефероксамин действительно существенно не влияет на выделение ионов других металлов и не разрушает содержащие гем соединения, выводя железо из его депонированных форм (ферритин).

## 16.4. Использование комплексов металлов в медицине

В предыдущих главах упоминалось об использовании различных комплексов металлов для лечения ряда заболеваний. В таблице 16.3 эти сведения суммированы.

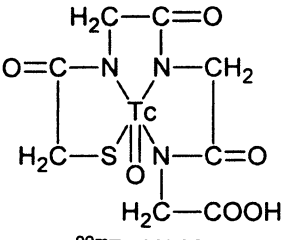
**Таблица 16.3.** Применение комплексов металлов для диагностики и лечения

| Металл | Примеры препаратов | Основное применение | Ссылка |
|---|---|---|---|
| Висмут | Висмута субгаллат<br>Висмута субсалицилат | Гастропротективное | 12.4.7 |
| Гадолиний | Магневист | Рентгеноконтрастное | 13.2 |
| Железо | Ферроцерон | При анемиях | 10.2.6 |
| Кобальт | Витамин $B_{12}$<br>Коамид | При анемиях и других заболеваниях | 13.7.3 |
| Платина | Цисплатин, карбоплатин | Противоопухолевые | 13.8 |
| Золото | Ауранофин | При ревматоидном артрите | 13.9.7 |
| Серебро | Сульфатиазол серебра | Противомикробное | 13.9.7 |
| Цинк | Аспартат цинка | При цинкдефиците | 13.10.5 |

В некоторых применяемых комплексах активным является ион металла, а лиганд обеспечивает необходимую транспортную функцию. Например, в ферроцероне лиганд обеспечивает повышенную биодоступность ионов железа по сравнению с неорганическими соединениями железа(II). Лиганд может пролонгировать действие иона металла, постепенно высвобождая его из комплекса.

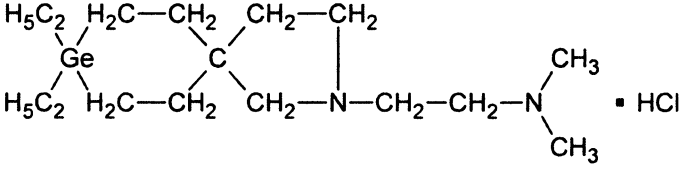
В других комплексах активным началом является лиганд, а ион металла либо облегчает доставку лиганда, либо, как в случае с тетацином и пентацином, устраняет побочные действия. Однако в большинстве случаев терапевтическим действием обладает сам комплекс. Еще в ранний период внедрения комплексных соединений в терапевтическую практику было установлено, что комплекс 8-оксихинолина с ионами железа(III) обладает противогрибковым действием, а 8-оксихинолин (лиганд) и ионы $Fe^{3+}$ таким действием не обладают.

Для обнаружения местонахождения опухолей используют препарат $^{99m}$Tc-MAG3, представляющий собой комплексное соединение изотопа технеция (все изотопы технеция нестабильны):

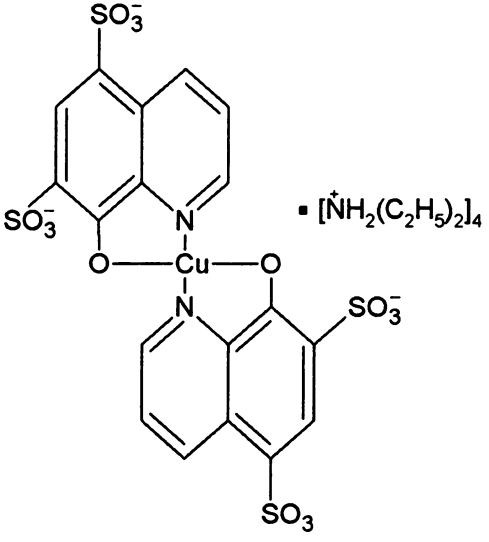


$^{99m}$Tc-MAG3

Поиск новых препаратов — комплексных соединений металлов, предназначенных для лечения различных заболеваний, продолжается. Приведем примеры некоторых синтезированных в последнее время комплексов, применение которых (или их аналогов) имеет перспективы в медицине: гидрохлорид спирогермания (противоопухолевая активность) и дикупрен (активен в отношении ревматоидного артрита):



Гидрохлорид спирогермания



Дикупрен

Противоопухолевой активностью обладает также металлоценовый комплекс (см. раздел 10.2.7) ванадия с двумя циклопентадиенилионами и двумя хлорид-ионами $[V(C_5H_5)_2Cl_2]$, а также его аналоги, содержащие Ti, Mo, W, Nb, Ta.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

16.1. Приведите примеры комплексных соединений, являющихся неэлектролитами; солями, в состав которых входит комплексный анион, комплексный катион.

16.2. Приведите по одному примеру биокомплексных соединений, содержащих магний, кобальт, марганец и молибден.

16.3. Какие другие биолиганды, близкие по химическому строению к порфирину, образуют биокомплексные соединения с *s*- и *d*-элементами?

16.4. Какие аммиачные комплексы более прочные, чем тетраамминмедь(II)-ион, а какие — менее прочные?

16.5. Приведите общую схему и конкретный пример, иллюстрирующий два конкурирующих между собой лигандообменных процесса.

16.6. Приведите для трисульфитоаргентат(I)-иона по одному примеру реакций замещения: лигандов; центрального атома.

16.7. Имеется водный раствор этилендиаминтетраацетата железа(II). Какие из перечисленных ниже ионов могут заменить в стандартном состоянии центральный ион в этом комплексном соединении: $Al^{3+}$, $Ca^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Ba^{2+}$? Ответ подтвердите справочными данными.

16.8. Приведите пример реакции, в ходе которой ионы $Fe^{3+}$: а) переходят в состав комплексного иона; б) замещаются в составе комплексного соединения на ионы других металлов.

16.9. Объясните с позиции теории мягких и жестких кислот и оснований токсичность ионов тяжелых металлов.

16.10. Приведите примеры препаратов, применяемых в хелатотерапии.

16.11. Приведите не менее двух примеров токсического действия, основанного на реакциях комплексообразования.

16.12. Почему тиолсодержащие ферменты необратимо отравляются ионами $Ag^{+}$ и $Cu^{2+}$?

16.13. Приведите не менее двух примеров использования реакций комплексообразования для детоксикации.

16.14. В чем могут заключаться причины нарушения металлолигандного гомеостаза?

16.15. Вычислите константы равновесия следующих процессов:

а) $[MgCytr]^{-} + Cu^{2+} \leftrightarrows [CuCytr]^{-} + Mg^{2+}$

б) $[MgCytr]^{-} + Ca^{2+} \leftrightarrows [CaCytr]^{-} + Mg^{2+}$

где $Cytr^{3-}$ — цитрат (анион лимонной кислоты). Являются ли эти

реакции обратимыми? В каком направлении они протекают при равных молярных концентрациях реагентов?

16.16. Вычислите константы равновесия следующих процессов:
а) $[Co(Gly)_2] + Mg^{2+} \leftrightarrows [Mg(Gly)_2] + Co^{2+}$
б) $[Co(Gly)_2] + Ni^{2+} \leftrightarrows [Ni(Gly)_2] + Co^{2+}$
Являются ли эти реакции обратимыми? В каком направлении они протекают при равных концентрациях реагентов?

16.17. Рассчитайте константу равновесия реакции замещения аммиака в гексаамминкобальт(III)-ионе цианид-ионами.

16.18. Константа равновесия замещения $Cd^{2+}$ на $Ni^{2+}$ в составе комплекса с ЭДТА равна 146. Вычислите константу нестойкости комплекса $Ni^{2+}$ с ЭДТА, используя справочное значение константы нестойкости комплекса $Ca^{2+}$ с ЭДТА.

16.19. Константа равновесия замещения $Co^{2+}$ на $Sn^{2+}$ в составе комплекса с ЭДТА равна 98. Вычислите константу нестойкости комплекса $Sn^{2+}$ с ЭДТА, используя справочное значение константы нестойкости комплекса $Co^{2+}$ с ЭДТА.

16.20. Реакция замещения $Np^{3+}$ на $Fe^{3+}$ в составе комплекса с ЭДТА характеризуется $\Delta G^\circ$ = 0,92 кДж/моль. Вычислите константу нестойкости комплекса $Np^{3+}$ с ЭДТА, используя справочное значение константы нестойкости комплекса $Fe^{3+}$ с ЭДТА.

16.21. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса реакции замещения $Fe^{3+}$ в составе гексатиоцианатоферрата(III) калия на $Bi^{3+}$.

16.22. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса реакции замещения $Cu^{2+}$ в составе хлорида тетраамминмеди(II) на $Ni^{2+}$.

16.23. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса реакции замещения $Fe^{2+}$ в составе комплекса с глицином на $Co^{2+}$.

16.24. Константа нестойкости $K_{1-3}$ комплексного иона $[PbI_3]^-$ равна $3{,}8 \cdot 10^{-4}$. Используя справочное значение константы нестойкости $K_{1-4}$ комплексного иона $[PbI_4]^{2-}$, рассчитайте константу равновесия процесса:
$[PbI_4]^{2-} \leftrightarrows [PbI_3]^- + I^-$

16.25. Константа нестойкости $K_{1-3}$ комплексного иона $[Zn(CN)_3]^-$ равна $8{,}9 \cdot 10^{-17}$. Используя справочное значение константы нестойкости $K_{1-4}$ комплексного иона $[Zn(CN)_4]^{2-}$, рассчитайте при 298 K стандартное изменение энергии Гиббса процесса:
$[Zn(CN)_4]^{2-} \leftrightarrows [Zn(CN)_3]^- + CN^-$

16.26. При 298 K стандартное изменение энергии Гиббса процесса:
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrows [Cd(NH_3)_3]^{2+} + NH_3$

равно 4,5 кДж/моль. Вычислите константу нестойкости $K_{1-3}$ комплексного иона $[Cd(NH_3)_3]^{2+}$, используя справочное значение константы нестойкости $K_{1-4}$ комплексного иона $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$.

16.27. Во сколько раз концентрация ионов $Mn^{2+}$ будет больше в растворе комплекса Mn-глицилглицилглицин, чем в растворе комплекса Mn-глицилглицин (концентрации растворов равны между собой)?

16.28. Во сколько раз концентрация ионов $Mg^{2+}$ больше концентрации ионов $Mn^{2+}$ в растворах их комплексов с ЭДТА одинаковых концентраций?

16.29. Во сколько раз концентрация ионов $Mn^{2+}$ больше концентрации ионов $Cu^{2+}$ в растворах их комплексов с гистидином одинаковых концентраций?

16.30. Концентрация каких ионов: $Mn^{2+}$ или $Fe^{2+}$ будет больше в растворах комплексных соединений этих металлов с лизином (концентрации растворов равны между собой)?

16.31. Какой из двух ионов: $Mg^{2+}$ или $Ca^{2+}$ полнее связывается ЭДТА (при одинаковых условиях)? Во сколько раз концентрация одного из ионов будет больше?

16.32. Вычислите концентрацию ионов $Hg^{2+}$ в растворе, содержащем этилендиаминтетраацетат ртути(II) с концентрацией 0,1 моль/л.

16.33. Вычислите массу алюминия, содержащегося в виде ионов в 400 мл раствора этилендиаминтетраацетата алюминия с концентрацией 10 ммоль/л.

16.34. Вычислите массу хрома, содержащегося в виде ионов в 750 мл раствора этилендиаминтетраацетата хрома(III) с концентрацией 0,3 моль/л.

16.35. Вычислите массу меди, содержащейся в виде ионов в 250 мл раствора этилендиаминтетраацетата меди(II) с концентрацией 0,25 моль/л.

16.36. Рассчитайте концентрацию ионов $Ag^+$, находящихся в 250 мл раствора дитиоцианатоаргентата(I) калия с концентрацией 0,25 моль/л при избытке тиоцианата натрия, равном 0,15 моль/л.

16.37. Вычислите концентрацию иона $Hg^{2+}$ в растворе тетраамминртути(II) с концентрацией 0,5 моль/л при избытке $NH_3$, равном 0,1 моль/л.

16.38. Вычислите концентрацию иона $Bi^{3+}$ в растворе гексаиодовисмутата(III) калия с концентрацией 0,4 моль/л при избытке $I^-$, равном 0,01 моль/л.

16.39. Вычислите концентрацию иона $Cu^+$ в растворе тритиосульфатокупрата(I) калия с концентрацией 0,1 моль/л при избытке тиосульфата натрия, равном 0,02 моль/л.

16.40. Вычислите концентрацию иона $Fe^{3+}$ в растворе гексафторферрата(III) аммония с концентрацией 0,5 моль/л при избытке $F^-$, равном 0,1 моль/л.

16.41. Вычислите концентрацию ионов $Cd^{2+}$ в растворе тетрацианокадмиата натрия с концентрацией 0,001 моль/л объемом 0,8 л, содержащем, кроме того, цианид калия массой 5,2 г.

16.42. Вычислите концентрацию ионов $Fe^{3+}$ в растворе гексатиоцианатоферрата(III) калия с концентрацией 0,05 моль/л объемом 250 мл, содержащем, кроме того, тиоцианат калия массой 9,7 г.

16.43. Рассчитайте массу меди, находящейся в виде ионов в 1,5 л раствора глицината меди(II) с концентрацией 0,008 моль/л при избытке глицина, равном 0,05 моль/л, в щелочном растворе.

16.44. Рассчитайте массу серебра, находящегося в виде ионов в 200 мл раствора тетратиоцианатоаргентата(I) натрия с концентрацией 0,2 моль/л при избытке тиоцианата калия, равном 0,1 моль/л.

16.45. Рассчитайте массу золота, находящегося в виде ионов в 150 мл раствора дицианоаурата(I) калия с концентрацией 0,05 моль/л при избытке цианида калия, равном 0,1 моль/л.

16.46. Рассчитайте массу марганца, находящегося в виде ионов в 100 мл раствора триоксалатоманганата(III) натрия с концентрацией 0,4 моль/л при избытке оксалат-ионов, равном 0,1 моль/л.

16.47. Рассчитайте массу железа, находящегося в виде ионов в 250 мл раствора трисалицилатоферрата(III) натрия с концентрацией 0,1 моль/л при избытке салицилат-ионов, равном 0,1 моль/л.

16.48. К раствору нитрата никеля(II) с концентрацией 0,15 моль/л добавили избыток аммиака, концентрация которого после завершения реакции установилась равной 0,5 моль/л. Вычислите, какая часть ионов никеля находится в свободном, а какая — в связанном виде (условно считать, что в растворе образовался только комплекс с координационным числом, равным 4).

16.49. Вычислите массовую концентрацию (в г/мл) ионов платины(II) в растворе, содержащем 0,15 моль тетрабромоплатината(II) натрия и 0,3 моль бромида натрия в 0,4 л раствора.

16.50. К нитрату бария массой 2,61 г добавили раствор ЭДТА натрия с концентрацией 0,025 моль/л объемом 2 л. Вычислите массу бария, содержащегося в виде ионов в таком растворе.

16.51. К нитрату серебра массой 17 г добавили раствор аммиака с концентрацией 10 моль/л объемом 0,5 л. Полученный раствор разбавили дистиллированной водой до объема 1 л. Вычислите концентрацию ионов $Ag^+$ в образовавшемся растворе.

16.52. К бромиду алюминия массой 2,67 г добавили раствор ЭДТА натрия с концентрацией 0,025 моль/л объемом 1 л и буферный раствор. Конечный объем раствора составил 1,1 л. Вычислите массу алюминия, содержащегося в этом растворе в виде ионов.

16.53. К 500 мл раствора сульфата никеля(II) с концентрацией 0,2 моль/л добавили избыток аммиака, концентрация которого после образования комплекса с координационным числом, равным 4, установилась равной 1 моль/л. Вычислите массу никеля, находящегося в виде ионов в этом растворе.

16.54. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов $Fe^{3+}$ в растворе, содержащем 0,1 моль/л хлорида железа(III) при добавлении цианида калия (концентрация ионов $CN^-$ в растворе после комплексообразования будет равна 0,5 моль/л)?

16.55. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов $Cd^{2+}$ в растворе нитрата кадмия с концентрацией 0,15 моль/л после введения избытка аммиака? Известно, что концентрация аммиака после завершения реакции составила 0,1 моль/л.

16.56. Приготовлен раствор объемом 1,5 л смешением воды с 0,25 моль нитрата ртути(II) и 1,5 моль аммиака. Вычислите массовую концентрацию (в г/л) ионов $Hg^{2+}$ в образовавшемся растворе.

16.57. Приготовлен раствор объемом 1 л смешением воды с 0,2 моль нитрата серебра и 0,5 моль аммиака. Вычислите концентрацию ионов серебра в этом растворе.

16.58. Через раствор хлорида цинка с концентрацией 0,15 моль/л и объемом 500 мл пропустили аммиак объемом 11,2 л (н.у.). Вычислите, какая часть ионов $Zn^{2+}$ перешла в состав комплексного соединения. Изменением объема раствора в результате поглощения аммиака пренебречь.

16.59. Имеется водный раствор смеси $FeCl_2$ и $FeCl_3$; концентрация каждой соли равна 0,1 моль/л. В раствор ввели избыток цианид-ионов, после завершения реакции их концентрация в растворе стала равной 0,1 моль/л. Вычислите соотношение свободных ионов $Fe^{+3}$ и $Fe^{+2}$ в образовавшемся растворе.

16.60. В каком направлении сместится равновесие реакции $[Ni(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrows Ni^{2+} + 4NH_3$ при следующих концентрациях:
а) $c([Ni(NH_3)_4]^{2+}) = 0{,}1$ моль/л; $c(Ni^{2+}) = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $c(NH_3) = 0{,}5$ моль/л;

б) $c([Ni(NH_3)_4]^{2+}) = 0{,}01$ моль/л; $c(Ni^{2+}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $c(NH_3) = 0{,}5$ моль/л.

Ответ подтвердите расчетом.

16.61. В каком направлении сместится равновесие реакции $Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrows [Ag(NH_3)_2]^+$ при следующих концентрациях:

а) $c([Ag(NH_3)_2]^+) = 0{,}1$ моль/л; $c(Ag^+) = 1$ ммоль/л; $c(NH_3) = 0{,}1$ моль/л;

б) $c([Ag(NH_3)_2]^+) = 0{,}1$ моль/л; $c(Ag^+) = 0{,}001$ ммоль/л; $c(NH_3) = 0{,}01$ моль/л.

Ответ подтвердите расчетом.

# Глава 17

# РЕДОКС-РАВНОВЕСИЯ И РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ

## 17.1. Механизм возникновения электродного потенциала

Реакции между окислителями и восстановителями часто называют редокс-процессами (от англ. *reduction* — восстановление, oxidation — окисление). На количественном уровне редокс-процессы изучаются с помощью электрохимических методов. Направление редокс-процессов и положение равновесия в системах, содержащих окислители и восстановители, определяются с использованием величин электрических потенциалов, возникающих на границах раздела фаз. Для понимания количественных закономерностей редокс-реакций обратимся к теории возникновения потенциалов, при этом ограничимся изучением окислительно-восстановительных процессов, протекающих только в водной среде.

В общем случае причиной возникновения потенциала является обмен заряженными частицами, в результате которого создается избыток носителей электричества данного знака по одну сторону и их недостаток по другую сторону границы раздела.

Рассмотрим сначала процессы, происходящие при контакте металлической пластинки с водой. Диполи воды гидратируют катионы металла поверхностного слоя кристаллической решетки (рис. 17.1, а); выделяющаяся при этом энергия гидратации $E_г$ идет на разрыв связи ионов с кристаллической решеткой металла $E_м$. Вследствие этого расположенные на поверхности катионы переходят в водную фазу (рис. 17.1, б).

Металлическая пластинка при этом приобретает отрицательный заряд, а близлежащий слой воды — положительный. Таким образом, на границе раздела металл — вода возникает двойной электрический слой (рис. 17.1, в). Двойной электрический слой подобен заряженному конденсатору с определенной разностью потенциалов между обкладками.

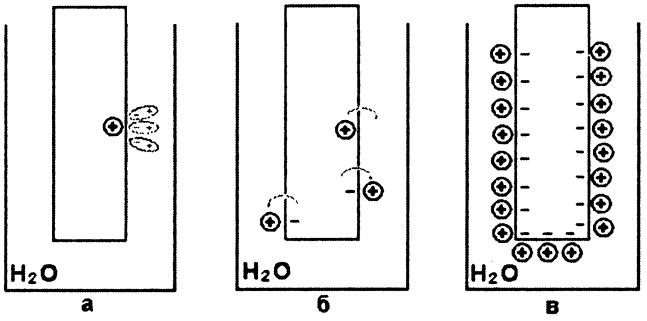



**Рис. 17.1.** Возникновение скачка потенциала на границе раздела металл – вода: а — гидратация катиона металла; б — переход гидратированных ионов в раствор; в — образование двойного электрического слоя

Изменение потенциала при переходе через границу происходит резко, поэтому говорят, что имеет место скачок потенциала.

С возрастанием заряда скорость перехода ионов из металла в воду $v_{м \to в}$ уменьшается. В то же время скорость обратного процесса $v_{в \to м}$ возрастает. При определенном заряде металла устанавливается равновесие, которое характеризуется равенством скоростей прямого и обратного процессов $v_{м \to в} = v_{в \to м}$ Устанавливающаяся при этом разность потенциалов в двойном электрическом слое зависит от природы металла и температуры.

Более сложную картину наблюдают, когда металл контактирует не с чистой водой, а с раствором соли этого металла, например цинковая пластинка погружена в раствор сульфата цинка, а медная — в раствор сульфата меди. Скачок потенциала, возникающий на границе раздела металл — раствор его соли, называется *электродным потенциалом* $\varphi_м$.

Возникновение электродного потенциала обусловлено обратимым переходом катионов $M^{z+}$ из металла M в раствор его соли и обратно $M^{z+}_{металл} \leftrightarrows M^{z+}_{раствор}$. Направление самопроизвольного перехода ионов (металл → раствор или раствор → металл) определяется энергией Гиббса этих процессов. Основную роль играет соотношение энергии гидратации иона металла молекулами воды $E_г$ и энергии связи иона в кристаллической решетке металла $E_м$ (энтальпийные составляющие энергии Гиббса). Если $E_г > E_м$, то катионы самопроизвольно переходят в раствор. В таком случае металл в растворе собственной соли заряжается отрицательно. Так, например, заряжается цинковая пластинка в водном растворе сульфата цинка (рис. 17.2). До наступления

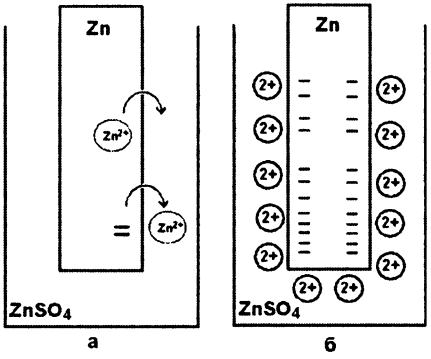



**Рис. 17.2.** Возникновение скачка потенциала на границе раздела цинк – водный раствор сульфата цинка: а) до наступления равновесия ионы $Zn^{2+}$ преимущественно переходят с пластинки в раствор; б) строение двойного электрического слоя

равновесия ионы цинка преимущественно переходят в раствор; после наступления равновесия скорость перехода $Zn^{2+}$ в раствор станет равной скорости обратного процесса, т. е. переходу $Zn^{2+}$ из раствора на пластинку.

Наоборот, если $E_м > E_г$, катионы самопроизвольно переходят из раствора в металл, т. е. металл в растворе собственной соли заряжается положительно. Так, например, заряжается медь в водном растворе сульфата меди (рис. 17.3).

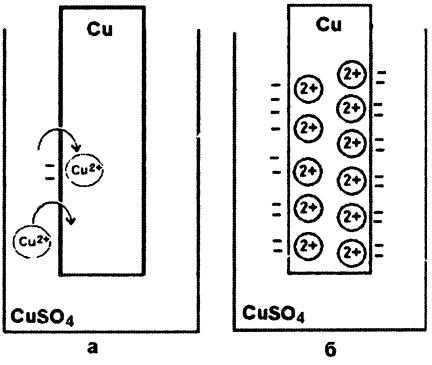



**Рис. 17.3.** Возникновение скачка потенциала на границе раздела медь – водный раствор сульфата меди: а) до наступления равновесия ионы $Cu^{2+}$ преимущественно переходят из раствора на пластинку; б) строение двойного электрического слоя

## 17.2. Уравнение Нернста

Зависимость электродного потенциала от природы металла, активности его ионов в растворе и температуры количественно выражается уравнением, выведенным немецким физиком В. Нернстом (1889 г.).

В электрохимии уравнение электродной реакции всегда записывают так, чтобы слева располагались вещества в окисленной (Ox) форме, а справа — в восстановленной (Red) форме:

$$Ox^a + ze^- \rightarrow Red^{a-z}$$

Рассмотрим электродную реакцию:

$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M$$

Для этого процесса константа равновесия имеет вид:

$$K = 1/\hat{a}(M^{z+}),$$

где $\hat{a}(M^{z+})$ — равновесная активность ионов металла в растворе. Активности твердых веществ, как известно, принимаются за 1, т.е. $\hat{a}(M) = 1$.

Электрическая работа $W_{эл}$ обратимого перевода 1 моль ионов металла из металла в раствор будет равна

$$W_{эл} = zF\varphi_м, \qquad (17.1)$$

где $z$ — заряд катиона; $F$ — постоянная Фарадея, 96 500 Кл/моль; $\varphi_м$ — потенциал электрода. Величина потенциала в единицах СИ измеряется в вольтах (В), $\dim\varphi = L^2MT^{-3}I^{-1}$.

Уменьшение энергии Гиббса по определению равно максимальной полезной работе, в данном случае $-\Delta G = W_{эл}$. В соответствии с уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT\ln K + RT\ln\Pi_a,$$

где $\Pi_a$ — множитель, сходный по форме с константой равновесия, но включающий не равновесные, а произвольные активности реагирующих веществ; в данном случае:

$$\Pi_a = 1/a(M^{z+}).$$

Таким образом, для рассматриваемой электродной реакции

$$\Delta G = -RT\ln K + RT\ln 1/a(M^{z+}) \qquad (17.2)$$

Объединяя уравнения (17.1) и (17.2), получаем:

$$-zF\varphi_м = -RT\ln K + RT\ln 1/a(M^{z+}),$$

отсюда

$$\varphi_M = \frac{RT \ln K}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a(M^{z+})}. \quad (17.3)$$

Очевидно, что при данной температуре величина

$$\frac{RT \ln K}{zF} = \text{const}.$$

Ее обозначают $\varphi^0_M$ и называют *стандартным электродным потенциалом*. После простейшего преобразования выражения (17.3) получаем уравнение, известное как *уравнение Нернста*:

$$\varphi_M = \varphi^0_M + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+}). \quad (17.4)$$

Как следует из приведенного уравнения, если $a(M^{z+}) = 1$, то $\varphi_м = \varphi^0_M$. Стандартный электродный потенциал — скачок потенциала на границе раздела металл — раствор соли этого металла с активностью ионов $M^{z+}$, равной 1. Потенциал отдельно взятого электрода измерить невозможно, поэтому с практическими целями пользуются относительными значениями потенциалов. Все электродные потенциалы определяются относительно стандартного электродного потенциала системы $2H^+/H_2$ (устройство водородного электрода описано ниже, см. 17.4). Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов приведены в табл. 17.1.

**Таблица 17.1.** Стандартные электродные потенциалы в водных растворах (298 K)

| Электродная реакция | φ°, В | Электродная реакция | φ°, В |
|---|---|---|---|
| $Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$ | +1,50 | $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ | −0,44 |
| $Au^+ + e^- \rightarrow Au$ | +1,68 | $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$ | −0,04 |
| $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ | +0,80 | $Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$ | +0,85 |
| $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$ | −1,66 | $Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$ | −2,36 |
| $Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$ | −1,85 | $Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$ | −1,18 |
| $Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$ | −0,40 | $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ | −0,25 |
| $Co^{3+} + 3e^- \rightarrow Co$ | +0,46 | $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$ | −0,13 |
| $Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$ | −0,29 | $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$ | −0,14 |
| $Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$ | −0,91 | $Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$ | −0,34 |
| $Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$ | −0,74 | $Tl^{3+} + 3e^- \rightarrow Tl$ | +1,25 |
| $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ | +0,35 | $V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$ | −1,18 |
| $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$ | +0,53 | $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ | −0,76 |

В том случае, если электродная реакция

$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M$$

самопроизвольно протекает в прямом направлении, т. е. $K > 1$, величина $\varphi^0_M$ положительна (справедливо для электродной реакции $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$).

Если же электродная реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении, т. е. $K < 1$, величина $\varphi^0_M$ отрицательна (справедливо для электродной реакции $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$).

Уравнение Нернста часто применяют в форме, в которой натуральный логарифм заменен десятичным:

$$\varphi_M = \varphi^0_M + \frac{2{,}303RT}{zF} \lg a_1.$$

Множитель $2{,}303RT/F$ часто приводится в справочных таблицах (при разных температурах). При 25 °С (298 К) этот множитель равен 59 мВ или 0,059 В. Для разбавленных растворов вместо активности можно использовать молярную концентрацию. Поскольку термодинамические расчеты чаще всего проводят при температуре 25 °С, наиболее применяемая форма уравнения Нернста имеет следующий вид:

$$\varphi_M = \varphi^0_M + \frac{0{,}059}{z} \lg c_1. \qquad (17.5)$$

Как видно из приведенного выше вывода, уравнение Нернста является одним из следствий 2-го начала термодинамики.

**Пример 17.1.** Вычислите электродный потенциал медной пластинки, погруженной в раствор сульфата меди с концентрацией 0,5 моль/л (25 °С).

*Решение.* Запишем уравнение Нернста (17.5) применительно к данной задаче:

$$\varphi_M = \varphi^0_M + \frac{0{,}059}{2} \lg c(Cu^{2+}).$$

Найдем в табл. 17.1 значение стандартного электродного потенциала $\varphi^0_M$ ($Cu^{2+}/Cu$) = 0,35 В. Подстановка и вычисления дают следующий результат:

$$\varphi_M = 0{,}35 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}5 = 0{,}34 \text{ В}.$$

**Пример 17.2.** Электродный потенциал цинковой пластинки, опущенной в раствор сульфата цинка, равен –0,75 В при 298 К. Рассчитайте концентрацию ионов цинка в растворе.

*Решение.* Как и в предыдущем случае, необходимо использовать уравнение Нернста (17.5). Для редокс-системы $Zn^{2+}/Zn$ стандартный электродный потенциал равен –0,76 В. После подстановки получаем:

$$-0{,}75 = -0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} \ln c(Zn^{2+}),$$

откуда следует $0{,}0295 \lg c(Zn^{2+}) = 0{,}01$ и $c(Zn^{2+}) = 2{,}18$ моль/л.

## 17.3. Гальванические элементы

Два процесса

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \text{ и } Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

могут протекать одновременно. Если в раствор сульфата меди опустить кусочек цинка, на его поверхности появится красноватый налет меди, а в растворе с помощью аналитических реакций можно обнаружить ионы цинка. Это свидетельствует о протекании реакции

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

Электроны от цинка переходят к иону меди: цинк окисляется, ион меди — восстанавливается.

Эту же реакцию можно осуществить таким образом, чтобы получить электрическую работу. Соединим сосуд, в котором цинковая пластинка погружена в раствор сульфата цинка (см. рис. 17.2) , с помощью U-образной трубки, заполненной насыщенным раствором хлорида калия, с сосудом, содержащим медную пластинку в растворе сульфата меди (см. рис. 17.3). При замыкании медной и цинковой пластинок проводником (внешняя цепь) электроны переходят по нему с цинковой пластинки на медную. Этот процесс сопровождается переходом ионов цинка с цинкового электрода в раствор. В результате растворения цинковой пластинки в окружающем ее пространстве увеличивается концентрация раствора сульфата цинка. В другой части сосуда в пространстве около медной пластинки наблюдается уменьшение концентрации сульфата меди вследствие осаждения катионов $Cu^{2+}$ на медной пластинке. Для сохранения электронейтральности анионы $SO_4^{2-}$ переходят по солевому мостику из области с уменьшающейся концентрацией катионов ($Cu^{2+}$) в область с увеличивающейся концентрацией катионов ($Zn^{2+}$). Такое устройство называется *гальваническим элементом.* Представленный на рис. 17.4 медно-цинковый гальванический элемент называется *элемен-*

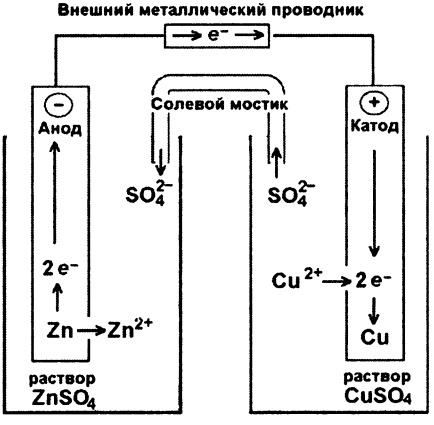



**Рис. 17.4.** Гальванический элемент Даниэля

*том Даниэля* (по имени английского химика, впервые сконструировавшего его в 1838 г.).

Электроны от восстановителя (Zn) к окислителю ($Cu^{2+}$) переносятся по внешней цепи и могут совершать электрическую работу $W_{эл}$. Замкнутый контур электрического тока возникает за счет протекания окислительно-восстановительной реакции таким образом, что процессы окисления и восстановления разобщены, а между двумя полуэлементами существуют внешняя цепь (по ней переносятся электроны) и внутренняя цепь (по ней переносятся ионы).

Полуэлемент — металл и электролит, в который он погружен, часто называют электродом, хотя в некоторых случаях электродом называют и сам металл. В гальванических элементах осуществляются разные типы контактов проводников.

При соприкосновении двух химически или физически разнородных материалов между ними возникает разность потенциалов. Наибольший интерес с химической точки зрения представляют контакты проводников: 1) металл — раствор соли металла; 2) металл — раствор, содержащий редокс-систему; 3) два разных раствора электролита.

При записи гальванических цепей и уравнений реакций, протекающих в них, соблюдают правила, рекомендованные IUPAC.

1. Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, производящую работу, а не потребляющую ее, поэтому электродвижущая сила (ЭДС) элемента может быть только положительной величиной.

2. ЭДС элемента рассчитывают, вычитая из числового значения потенциала правого электрода числовое значение потенциала левого электрода (правило «правого плюса»). Схему элемента записывают так, чтобы левый электрод был анодом, т. е. отрицательным (протекает процесс окисления), а правый — катодом, т. е. положительным (протекает процесс восстановления).

3. Границу раздела между проводником I рода (металлом) и проводником II рода (раствором электролита) обозначают одной чертой. Например, для элемента Даниэля:

$$Zn|\ ZnSO_4\ (р);\ CuSO_4\ (р)\ |Cu$$

4. Границу раздела между двумя проводниками II рода (растворами электролитов) изображают пунктирной чертой. Например:

$$ZnSO_4\ (р)\ \vdots\ CuSO_4\ (р)$$

5. Если на границе раздела двух проводников II рода используют солевой мостик, его обозначают двумя чертами:

$$ZnSO_4\ (р)\ \|\ CuSO_4\ (р)$$

6. Компоненты одной фазы записывают через запятую.

Исходя из принятых правил, гальванический элемент Даниэля можно записать следующим образом:

$$Zn|\ ZnSO_4\ (р)\ \|\ CuSO_4\ (р)\ |Cu$$

Электродвижущая сила гальванической цепи равна алгебраической сумме скачков потенциалов на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы.

В замкнутом гальваническом элементе Даниэля имеются четыре границы фаз: границы $Zn|ZnSO_4$ (р) и $Cu|CuSO_4$ (р); граница $Zn|Cu$; граница $ZnSO_4$ (р)$|CuSO_4$ (р). Потенциалы на границах $Zn|ZnSO_4$ (р) и $Cu|CuSO_4$ (р) — электродные потенциалы цинка и меди соответственно ($\varphi_{Zn}$, $\varphi_{Cu}$). Скачок потенциала, возникающий на границе раздела металлов, называют *контактным потенциалом*, его обозначают $\varphi_к$. Скачок потенциала, возникающий на границе раздела двух электролитов, называют *диффузионным потенциалом*, его обозначают $\varphi_D$.

Для элемента Даниэля электродвижущая сила элемента равна алгебраической сумме четырех слагаемых:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} + \varphi_к + \varphi_D$$

Контактный потенциал на границе раздела металлов Cu|Zn составляет $\varphi_к$ = 0,033 В. Это значение в общем случае определяется разностью работ выхода соприкасающихся металлов. Для устранения влияния контактного потенциала на измерение ЭДС электрохимическую цепь собирают таким образом, чтобы она заканчивалась металлами одной и той же природы. В элементе Даниэля с этой целью к цинковому электроду присоединяют медный провод или к медному — цинковый:

$$Cu, Zn|ZnSO_4\ (р)\|CuSO_4\ (р)\ |Cu \text{ или } Zn|\ ZnSO_4\ (р)\|CuSO_4\ (р)\ |Cu, Zn.$$

Собранную таким образом гальваническую цепь называют правильно разомкнутой. Обычно, специально не оговаривая, предполагают, что оба вывода (полюса) элемента сделаны из одного и того же металла.

Диффузионный потенциал $\varphi_D$ возникает вследствие различий в скоростях диффузии катионов и анионов. Так, например, в цепи, в которой имеется граница раздела:

раствор HCl ¦ раствор KCl
$c$(HCl) = 0,1 моль/л ¦ $c$(KCl) = 0,1 моль/л

коэффициент диффузии иона водорода больше коэффициента диффузии иона хлора $D(H^+) > D(Cl^-)$, а коэффициенты диффузии ионов калия и хлора приблизительно одинаковые: $D(K^+) \approx D(Cl^-)$. В результате диффузионный поток HCl создает в пограничном слое раствора хлорида калия избыток положительных зарядов, а в пограничном растворе соляной кислоты — избыток отрицательных зарядов. Диффузионный потенциал для рассматриваемой границы раздела $\varphi_D$ = 0,0028 В. Диффузионный потенциал не является равновесным, но в обычных условиях остается приблизительно постоянным в течение длительного периода. Для устранения влияния диффузионного потенциала на ЭДС элемента используют солевой мостик. Между электролитами полуэлементов гальванического элемента помещают промежуточный концентрированный раствор электролита. Электролит подбирают так, чтобы коэффициенты диффузии катионов и анионов были близки (чаще всего KCl, $NH_4NO_3$). Так, в элементе Даниэля диффузионный потенциал снижается до 0,0011 В.

В большинстве случаев ЭДС гальванического элемента рассчитывают как разность между потенциалом катода и анода:

$$E = \varphi_{катод} - \varphi_{анод}. \qquad (17.6)$$

В том случае, если активности ионов в полуэлементах равны 1, ЭДС гальванического элемента называется *стандартной ЭДС* ($E°$):

$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{катод}} - \varphi^\circ_{\text{анод}}. \qquad (17.7)$$

Максимальная полезная работа, которая может быть совершена гальваническим элементом, равна убыли энергии Гиббса, т. е. $-\Delta G^\circ = nFE^\circ$. Следовательно, стандартная ЭДС связана с константой равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе. В общем случае константа равновесия связана с разницей стандартных потенциалов $\Delta\varphi^\circ$ следующим образом:

$$\ln K = \frac{nF(\Delta\varphi^\circ)}{RT}. \qquad (17.8)$$

Если $\Delta\varphi^\circ > 0$, т. е. $\Delta\varphi^\circ = E^\circ$, то $K > 1$ (процесс протекает самопроизвольно в прямом направлении). Если же $\Delta\varphi^\circ < 0$, то $K < 1$ (процесс самопроизвольно в прямом направлении не протекает).

**Пример 17.3.** Стандартная ЭДС гальванического элемента, анодом которого является цинковая пластинка, опущенная в раствор сульфата цинка, равна 0,47 В. Вычислите стандартный электродный потенциал катода.

*Решение.* Выразим стандартный потенциал катода, преобразуя выражение (17.6):

$$\varphi^\circ_{\text{катод}} = E + \varphi^\circ_{\text{анод}}.$$

Найдем в справочной таблице 17.1 значение стандартного электродного потенциала цинка: –0,76 В.

После подстановки получаем:

$$\varphi^\circ_{\text{катод}} = 0{,}47\ \text{В} + (-\ 0{,}76\ \text{В}) = -0{,}29\ \text{В}.$$

## 17.4. Водородный электрод

Как уже отмечалось ранее, значение электродных потенциалов определяется относительно электродного потенциала системы $2H^+/H_2$, т. е. относительно стандартного водородного электрода, устройство которого схематически представлено на рис. 17.5.

Водородный электрод представляет собой покрытую платиновой чернью и насыщенную газообразным водородом платиновую пластинку, которая опущена в водный раствор кислоты. Водород, растворенный в платине, частично, под действием силовых полей атомов платины, диссоциирует на протоны и электроны:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$$

Для этой реакции $\Delta G^\circ_r = 2\Delta G^\circ_f(H^+) - \Delta G^\circ_f(H_2) = 0 - 0 = 0$ кДж/моль. Заметим, что для обратной реакции, т. е. электродной реакции

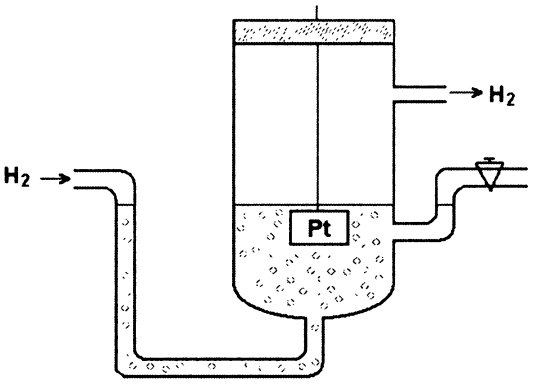



**Рис. 17.5.** Водородный электрод

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_2$$
$$\Delta G_r^\circ = 0.$$

В результате такая платиновая пластинка приобретает способность обмениваться с раствором ионами водорода:

$$H^+(Pt) + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ (p)$$

Возникающий при этом потенциал зависит от активности ионов водорода в растворе и водорода в платине. Активность водорода в платине пропорциональна давлению газообразного водорода. Количественно эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{H_2} = \frac{RT \ln K}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(H^+)}{p(H_2)}.$$

Стандартным водородным электродом называют электрод, в котором давление газообразного водорода поддерживается равным 101 кПа, а активность ионов гидроксония в растворе равна 1. В этом случае для электродной реакции

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_2,\ \Delta G_r = \Delta G^\circ_r = 0 \text{ кДж/моль},$$

следовательно, $K = 1$ и $\ln K = 0$. Таким образом, множитель $RT\ln K/2F$, являющийся по смыслу стандартным электродным потенциалом системы $2H^+/H_2$, равен 0; т. е. $\varphi^\circ_{H_2} = 0$.

При всех других активностях ионов водорода при условии, что $p(H_2) = 101$ кПа, уравнение Нернста для водородного электрода принимает следующий вид:

$$\varphi_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln a(H^+),$$

или с учетом, что $-\lg a(H^+) = pH$

$$\varphi_{H_2} = \frac{2{,}303RT}{F} pH. \qquad (17.9)$$

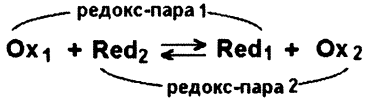
Водородный электрод в качестве индикаторного применяют для определения pH среды в соответствии с приведенным выше уравнением.

## 17.5. Редокс-системы и редокс-потенциалы

В ходе редокс-реакции окислитель (исходное вещество) восстанавливается, в результате чего образуется восстановитель (продукт реакции), в то же время восстановитель (исходное вещество) окисляется, в результате чего образуется окислитель (продукт реакции). В общем случае все четыре частицы (молекулы или ионы) различаются по своей природе, например:

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$
$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

Обозначим исходный окислитель $Ox_1$, а исходный восстановитель — $Red_2$. В общем виде редокс-равновесие можно представить как взаимодействие двух редокс-пар:




Редокс-пары часто записывают в виде дроби, причем окисленная форма (окислитель) записывается в числитель, а восстановленная форма (восстановитель) — в знаменатель, например: $Cl_2/2Cl^-$; $Zn^{2+}/Zn$. В этих примерах редокс-пары представлены простым веществом и атомным ионом, однако большинство редокс-пар включают в состав молекулярные ионы и (или) сложные вещества. В этих случаях очень часто и окисленная, и восстановленная формы редокс-пары состоят из совокупности частиц. Рассмотрим реакцию оксида азота(IV) в воде, отмечая при этом, что в реакциях такого типа частицы $Ox_1$ и $Red_2$ идентичны:

$$NO_2\ (Ox_1) + NO_2\ (Red_2) + H_2O \leftrightarrows HNO_2\ (Red_1) + HNO_3\ (Ox_2)$$

Редокс-парами этого равновесия являются $NO_2 + H^+/HNO_2$ ($Ox_1/Red_1$) и $NO_3^- + 2H^+/NO_2 + H_2O$ ($Ox_2/Red_2$). Во второй редокс-паре обе формы, а в первой редокс-паре окисленная форма представлены совокупностями из двух частиц.

Рассмотрим еще один пример: реакцию конпропорционирования (для таких реакций идентичны частицы $Ox_2$ и $Red_1$) между ионом аммония и нитрит-ионом:

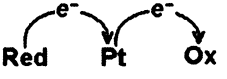
$$NO_2^- (Ox_1) + NH_4^+ (Red_2) \rightarrow N_2 (Ox_2 = Red_1) + 2H_2O$$

Редокс-парами этого равновесия являются $2NO_2^- + 4H_2O/N_2 + 8OH^-$ ($Ox_1/Red_1$) и $N_2 + 8H^+/2NH_4^+$ ($Ox_2/Red_2$).

Из приведенных примеров видно, что редокс-пара представляет собой совокупность двух форм, различающихся степенью окисления одного и того же элемента: окисленная форма содержит атом этого элемента в более высокой степени окисления, чем восстановленная. Другими словами, редокс-пара – это совокупность окислителя и восстановителя, в который этот окислитель превращается в ходе окислительно-восстановительной реакции.

Водные растворы, содержащие одну или несколько редокс-пар, называют *редокс-системами*. Инертный металл в сочетании с редокс-системой образует полуэлемент, который иногда называют *редокс-электродом*, а возникающий на этом электроде потенциал называют *редокс-потенциалом*. Инертный металл в таком полуэлементе является посредником в передаче электронов от восстановленной формы (Red) к окисленной (Ox).

Рассмотрим гипотетическую редокс-систему, в которой способность окисленной формы принимать электроны равна способности восстановленной формы их отдавать ($\varphi^\circ = 0$). Если в водный раствор, содержащий частицы и окисленной, и восстановленной форм, опустить платиновую пластинку, то в системе начнется обмен электронами:




На первый взгляд может показаться, что переход электронов от ионов восстановленной формы к ионам окисленной формы в растворе не требует в качестве посредника инертного металла. Действительно межионный обмен электронами возможен. Но ионы окисленной и восстановленной форм гидратированы различным образом, и для переноса электрона требуется преодолеть энергетический барьер. В то же время переходы электронов от восстановленной формы на инертный

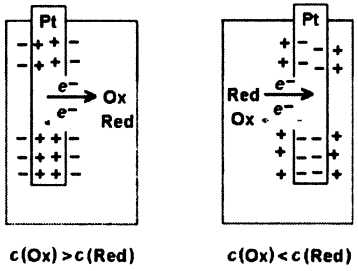



**Рис. 17.6.** Механизм возникновения редокс-потенциала (гипотетическая система, $\varphi^\circ = 0$)

металл и с поверхности металла на окисленную форму характеризуются гораздо меньшей энергией активации.

При избытке в растворе восстановленной формы (донора электронов) часть электронов останется на платиновой пластинке, которая приобретет относительно раствора отрицательный заряд. При избытке окисленной формы (акцептора электронов) для установления состояния равновесия часть собственных электронов платины должна перейти на частицы окисленной формы и пластинка приобретет относительно раствора положительный заряд (рис. 17.6).

Рассмотрим другой случай: донорная способность восстановленной и акцепторная способность окисленной форм не совпадают, но концентрации их в растворе равны. Платиновая пластинка заряжается положительно, если преобладает акцепторная способность системы, например $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$), и отрицательно, если преобладает донорная способность, например $[Mn(CN)_6]^{3-}/[Mn(CN)_6]^{4-}$ (рис. 17.7).

Таким образом, величина редокс-потенциала зависит как от природы частиц, образующих редокс-систему, так и от их концентрации.

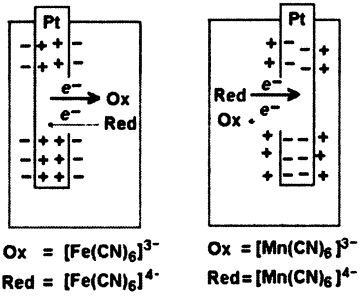



**Рис. 17.7.** Механизм возникновения редокс-потенциала; $c(Ox) = c(Red)$.

Для редокс-системы

$$a\text{Ox} + ne^- \rightarrow b\text{Red}$$

редокс-потенциал рассчитывают по уравнению Нернста следующего вида:

$$\varphi = \varphi° + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^a(\text{Ox})}{a^b(\text{Red})}, \qquad (17.10)$$

где $\varphi°$ — стандартный редокс-потенциал; $n$ — число электронов, принимающих участие в элементарном редокс-процессе.

Очевидно, что электродный потенциал является частным случаем редокс-потенциала; значения стандартных редокс-потенциалов наиболее важных редокс-систем приведены в табл. 17.2.

**Таблица 17.2.** Стандартные редокс-потенциалы (298 K)

| Элемент | Окисленная форма/Восстановленная форма | $n$ | $\varphi°$, В |
|---|---|---|---|
| Ag | $Ag^{2+}/Ag^+$ | 1 | +1,98 |
| | $[Ag(NH_3)_2]^+/Ag + 2NH_3$ | 1 | +0,373 |
| Au | $Au^{3+}/Au^+$ | 2 | +1,41 |
| | $Au^+/Au$ | 1 | +1,68 |
| | $[AuCl_2]^-/Au + 2Cl^-$ | 1 | +1,11 |
| | $[Au(CN)_2]^-/Au + 2CN^-$ | 1 | −0,61 |
| Br | $Br_2/2Br^-$ | 2 | +1,09 |
| | $HBrO + H^+/Br^- + H_2O$ | 2 | +1,34 |
| | $2HBrO + 2H^+/Br_2 + 2H_2O$ | 2 | +1,60 |
| | $BrO_3^- + 5H^+/HBrO + 2H_2O$ | 4 | +1,45 |
| | $BrO^- + H_2O/Br^- + 2OH^-$ | 2 | +0,76 |
| | $2BrO_3^- + 12H^+/Br_2 + 6H_2O$ | 10 | +1,52 |
| | $BrO_3^- + 6H^+/Br^- + 3H_2O$ | 6 | +1,45 |
| Cl | $Cl_2/2Cl^-$ | 2 | +1,36 |
| | $ClO^- + H_2O/Cl^- + 2OH^-$ | 2 | +0,89 |
| | $2HClO + 2H^+/Cl_2 + 2H_2O$ | 2 | +1,63 |
| | $HClO + H^+/Cl^- + H_2O$ | 2 | +1,50 |
| | $ClO_3^- + 6H^+/Cl^- + 3H_2O$ | 6 | +1,45 |
| | $ClO_3^- + 3H_2O/Cl^- + 6OH^-$ | 6 | +0,63 |

| Элемент | Окисленная форма/Восстановленная форма | *n* | φ°, В |
|---|---|---|---|
| Co | $Co^{3+}/Co^{2+}$ | 1 | +1,81 |
| | $Co^{3+}/Co$ | 3 | +0,46 |
| | $[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}$ | 1 | +0,1 |
| Cr | $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ | 1 | −0,41 |
| | $[Cr(CN)_6]^{3-}/[Cr(CN)_6]^{4-}$ | 1 | −1,28 |
| | $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+/2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 6 | +1,33 |
| | $CrO_4^{2-} + 4H_2O/Cr(OH)_3$ | 2 | −0,13 |
| Cu | $Cu^{2+}/Cu^+$ | 1 | +0,16 |
| | $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^+ + 2NH_3$ | 1 | −0,01 |
| F | $F_2 + 2H^+/2HF$ | 2 | +3,07 |
| | $F_2/2F^-$ | 2 | +2,87 |
| Fe | $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | 1 | +0,77 |
| | $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ | 1 | +0,36 |
| | $[Fe(phen)_3]^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}$ (phen=фенантролин) | 1 | +1,06 |
| | $[Fe(bpy)_3]^{3+}/[Fe(bpy)_3]^{2+}$ (bpy=бипиридил) | 1 | +1,06 |
| | $FeO_4^{2-} + 8H^+/Fe^{3+} + 4H_2O$ | 3 | +1,9 |
| H | $2H^+/H_2$ (pH 0) | 2 | 0,0* |
| | $2H^+/H_2$ (pH 7) | 2 | −0,414 |
| | $2H_2O/H_2 + 2OH^-$ | 2 | −0,828 |
| | $Hg_2^{2+}/2Hg$ | 2 | +0,80 |
| | $2Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$ | 2 | +0,91 |
| I | $I_2/2I^-$ | 2 | +0,54 |
| | $IO_3^- + 5H^+/HIO + 2H_2O$ | 4 | +1,14 |
| | $HIO + H^+/I^- + H_2O$ | 2 | +0,99 |
| Mn | $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | 1 | +1,51 |
| | $MnO_2 + 4H^+/Mn^{2+} + 2H_2O$ | 2 | +1,23 |
| | $MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O$ | 5 | +1,51 |
| | $MnO_4^-/MnO_4^{2-}$ | 1 | +0,56 |
| | $MnO_4^- + 2H_2O/MnO_2 + 4OH^-$ | 3 | +0,60 |
| | $[Mn(CN)_6]^{3-}/[Mn(CN)_6]^{4-}$ | 1 | −0,24 |
| Mo | $[Mo(CN)_6]^{3-}/[Mo(CN)_6]^{4-}$ | 1 | +0,73 |

| Элемент | Окисленная форма/Восстановленная форма | $n$ | $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|
| N | $N_2 + 8H^+/2NH_4^+$ | 6 | +0,26 |
| | $NO_3^- + 2H^+/NO_2 + H_2O$ | 1 | +0,80 |
| | $NO_3^- + 4H^+/NO + 2H_2O$ | 3 | +0,96 |
| | $NO_3^- + 3H^+/HNO_2 + H_2O$ | 2 | +0,94 |
| | $NO_3^- + H_2O/NO_2^- + 2OH^-$ | 2 | +0,10 |
| | $NO_3^- + H_2O/NO_2 + 2OH^-$ | 1 | −0,86 |
| | $NO_3^- + 2H_2O/NO + 4OH^-$ | 3 | −0,14 |
| O | $O_2 + 4H^+/2H_2O$ (pH 0) | 4 | +1,23 |
| | $O_2 + 4H^+/2H_2O$ (pH 7) | 4 | +0,82 |
| | $O_2 + 2H_2O/4OH^-$ | 2 | +0,40 |
| | $O_2 + 2H^+/H_2O_2$ | 2 | +0,68 |
| | $O_2 + H_2O/HO_2^- + OH^-$ | 2 | −0,08 |
| | $H_2O_2 + 2H^+/2H_2O$ | 2 | +1,77 |
| | $HO_2^- + H_2O/3OH^-$ | 2 | +0,88 |
| | $O_3 + 2H^+/O_2 + H_2O$ | 2 | +2,07 |
| | $O_3 + H_2O/O_2 + 2OH^-$ | 2 | +1,24 |
| | $O_2/O_2^-$ | 1 | −0,56 |
| S | $S + 2H^+/H_2S$ | 2 | +0,17 |
| | $S/S^{2-}$ | 2 | −0,48 |
| | $SO_4^{2-} + 4H^+/SO_2 + 2H_2O$ | 2 | +0,17 |
| Sn | $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ | 2 | +0,15 |
| Zn | $[Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn + 4NH_3$ | 2 | −1,04 |

**Пример 17.4.** Рассчитайте редокс-потенциал системы, приготовленной смешиванием 5 мл раствора гексацианоферрата(II) калия с концентрацией 0,02 моль/л и 10 мл раствора гексацианоферрата(III) калия с концентрацией 0,5 моль/л (T = 298 K).

*Решение.* Стандартный редокс-потенциал системы $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ равен 0,36 В, $n = 1$ (табл. 17.2). Отношение концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-системы в полученном растворе можем заменить отношением количеств веществ:

$$\frac{c([Fe(CN)_6]^{3-})}{c([Fe(CN)_6]^{4-})} = \frac{n([Fe(CN)_6]^{3-})}{n([Fe(CN)_6]^{4-})}.$$

Количество вещества рассчитываем по формуле:

$$n = cV.$$

Применительно к данной задаче запишем уравнение Нернста (17.10):

$$\varphi([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) = \varphi^\circ([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) + 0{,}059 \lg \frac{n([Fe(CN)_6]^{3-})}{n([Fe(CN)_6]^{4-})}.$$

Подстановка в это уравнение данных условия задачи и стандартного редокс-потенциала, а также последующие вычисления приводят к искомому ответу:

$$E = 0{,}36 + 0{,}059 \lg \frac{10 \cdot 0{,}5}{5 \cdot 0{,}02} = 0{,}46 \text{ В}.$$

**Пример 17.5.** Редокс-потенциал платиновой проволочки, погруженной в раствор, содержащей смесь хлорида железа(III) и хлорида железа(II), равен 0,783 В при 25 °С. Рассчитайте отношение концентраций ионов железа(III) и железа(II) в этом растворе.

*Решение.* Стандартный редокс-потенциал системы $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ найдем в табл. 17.2: $\varphi^\circ$ $(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ = 0,77 В, число электронов в элементарном редокс-процессе $n$ = 1. Применительно к данной задаче уравнение Нернста (17.10) имеет вид:

$$\varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = \varphi^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0{,}059 \lg \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}.$$

Примем: $c(Fe^{3+})/c(Fe^{2+}) = x$. После подстановки получаем:

$$0{,}783 = 0{,}77 + 0{,}059 \lg x,$$

откуда $x$ = 1,66. Величина $c(Fe^{3+})/c(Fe^{2+})$ равна 1,66.

**Пример 17.6.** Гальванический элемент характеризуется изменением энергии Гиббса, равным −200 кДж/моль при 25 °С. Электроны во внешней цепи этого гальванического элемента перемещаются от редокс-электрода, в котором отношение исходных концентраций $c([Cr(CN)_6]^{3-})/c([Cr(CN)_6]^{4-})$ равно 5, к редокс-электроду, электролитом которого является раствор, содержащий ионы $[Mo(CN)_6]^{3-}$ и $[Mo(CN)_6]^{4-}$. Найдите отношение исходных концентраций $c([Mo(CN)_6]^{3-})/c([Mo(CN)_6]^{4-})$.

*Решение.* Запишем уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\underset{Ox_1}{[Mo(CN)_6]^{3-}} + \underset{Red_2}{[Cr(CN)_6]^{4-}} \rightarrow \underset{Red_1}{[Mo(CN)_6]^{4-}} + \underset{Ox_2}{[Cr(CN)_6]^{3-}}$$

Для этой реакции $n$ = 1. Стандартная ЭДС такого элемента равна:

$$E^\circ = \varphi^\circ([Mo(CN)_6]^{3-}/[Mo(CN)_6]^{4-}) - \varphi^\circ([Cr(CN)_6]^{3-}/[Cr(CN)_6]^{4-}).$$

После подстановки стандартных электродных потенциалов, найденных в табл. 17.2, получаем:

$$E^\circ = 0{,}73\ \text{В} - (-1{,}28\ \text{В}) = 2{,}01\ \text{В}.$$

Применительно к данной задаче уравнение изотермы Вант Гоффа (7.38) имеет вид:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{c([Cr(CN)_6]^{3-})c([Mo(CN)_6]^{4-})}{c([Cr(CN)_6]^{4-})c([Mo(CN)_6]^{3-})}.$$

Для расчета $\Delta G_r^\circ$ используем выражение:

$$\Delta G_r^\circ = -nFE^\circ;\ \Delta G_r^\circ = -96500\ \text{Кл/моль} \cdot 2{,}01\ \text{В} = -193965\ \text{Дж/моль} = -194\ \text{кДж/моль}.$$

Подстановка данных условия задачи, справочных и предварительно рассчитанных величин в уравнение изотермы Вант Гоффа дает:

$$-200\ \text{кДж/моль} = -194\ \text{кДж/моль} + 8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{кДж/(моль} \cdot \text{K)} \cdot 298\text{K} \ln \frac{5c([Mo(CN)_6]^{4-})}{c([Mo(CN)_6]^{3-})}.$$

Обозначим $c([Mo(CN)_6]^{4-})/c([Mo(CN)_6]^{3-}) = x$, тогда: $-6 = 2{,}476 \ln 5x$, откуда $x = 0{,}01778$.

Следовательно, $c([Mo(CN)_6]^{3-})/c([Mo(CN)_6]^{4-}) = 1/x = 1{:}0{,}01778 = 56{,}2$.

Системы, в которых осуществляется перенос только электронов, называются *редокс-системами I типа*. Однако окислительно-восстановительный процесс может протекать совместно с протолитическим процессом, что определяется природой самой системы. Системы, в которых перенос электронов дополняется переносом протонов, называются *редокс-системами II типа*. Примером редокс-системы II типа является полуреакция восстановления пероксида водорода в кислой среде:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$

По величине стандартного редокс-потенциала можно оценить силу окислителя и восстановителя. Чем больше величина редокс-потенциала, тем сильнее окислитель, входящий в редокс-систему. Чем меньше величина редокс-потенциала, тем сильнее восстановитель, входящий в редокс-систему.

Сильный окислитель вступает в реакции с бóльшим числом восстановителей, чем слабый, и (или) вызывает более глубокое окисление восстановителей. Сравним окислительные свойства хлора и иода. Оба вещества окисляют, например, сульфит- и тиосульфат-ионы, металли-

ческое железо, однако хлор как более сильный окислитель реагирует с бóльшим числом восстановителей: например окисляет бромид-ионы. Иод бромид-ионы не окисляет. Хлор окисляет железо до степени окисления +3, в то время как иод — только до степени окисления +2:

$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$
$$Fe + I_2 \rightarrow FeI_2$$

**Пример 17.7.** Какой окислитель является более сильным: $Co^{2+}$(водн) или $Cr^{2+}$(водн)?

*Решение.* Оба катиона в процессе восстановления превращаются в свободные металлы – кобальт и хром соответственно. Найдем в табл. 17.1 значения стандартных электродных потенциалов: $\varphi°(Co^{2+}/Co) = -0{,}29$ В; $\varphi°(Cr^{2+}/Cr) = -0{,}91$ В. Сравним их. Поскольку $\varphi°(Co^{2+}/Co) > \varphi°(Cr^{2+}/Cr)$, то ион $Co^{2+}$ является более сильным окислителем, чем $Cr^{2+}$.

**Пример 17.8.** Какой восстановитель является более сильным: $Cl^-$(водн) или $Br^-$(водн)?

*Решение.* Оба аниона в процессе окисления превращаются в свободные галогены – хлор и бром соответственно. Сравним найденные в табл. 17.2 значения стандартных потенциалов обеих редокс-систем: $\varphi°(Cl_2/2Cl^-) = 1{,}36$ В и $\varphi°(Br_2/2Br^-) = 1{,}09$ В. Стандартный редокс-потенциал системы $Br_2/2Br^-$ меньше, чем системы $Cl_2/2Cl^-$.

Следовательно, $Br^-$(водн) более сильный восстановитель, чем $Cl^-$(водн).

## 17.6. Определение направления редокс-процессов

Вопрос о возможности самопроизвольного протекания редокс-процесса в стандартном состоянии можно решить, рассчитывая $\Delta G°$ по стандартным термодинамическим функциям, пользуясь уравнением (7.34). Существует и более простой способ решения этого вопроса: вместо расчета величины $\Delta G°$ сравнивают стандартные редокс-потенциалы окислительно-восстановительных систем, принимающих участие в процессе, т. е. рассчитывают разность стандартных потенциалов $\Delta\varphi°$ мысленно составляемого гальванического элемента. Для этого из стандартного редокс-потенциала системы, содержащей предполагаемый окислитель, вычитают стандартный редокс-потенциал системы, содержащей предполагаемый восстановитель.

Если окислитель и восстановитель выбраны верно, то за счет реакции между ними, протекающей в гальваническом элементе, может со-

вершаться электрическая работа, и $\Delta\varphi^\circ > 0$. Если предположение сделано неверно, то $\Delta\varphi^\circ < 0$, что соответствует $K < 1$, т. е. реакция в прямом направлении самопроизвольно в стандартном состоянии протекать не может. Другими словами, редокс-система, редокс-потенциал которой больше, является окислителем по отношению к редокс-системе, потенциал которой меньше.

**Пример 17.9.** Может ли ион $Fe^{3+}$ в водной среде окислить бромид и иодид ионы в стандартном состоянии?

*Решение.* Найдем значения стандартных редокс-потенциалов интересующих редокс-систем: $\varphi^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0{,}77$ В; $\varphi^\circ(Br_2/2Br^-) = +1{,}09$ В; $\varphi^\circ(I_2/2I^-) = +0{,}54$ В.

По условию задачи предполагаемый окислитель – $Fe^{3+}$, предполагаемый восстановитель – галогенид-ион (бромид или иодид). Следовательно, для ответа на вопрос из стандартного редокс-потенциала системы $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ нужно вычесть стандартный редокс-потенциал системы $Br_2/2Br^-$ в первом случае и системы $I_2/2I^-$ – во втором случае:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - \varphi^\circ(Br_2/2Br^-) = 0{,}77 - 1{,}09 = -0{,}32 \text{ В}.$$

Окисление бромид-иона ионом железа(III) невозможно:

$$2Fe^{3+} + 2Br^- \neq 2Fe^{2+} + Br_2$$
$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - \varphi^\circ(I_2/2I^-) = 0{,}77 - 0{,}54 = +0{,}23 \text{ В}.$$

Окисление иодид-иона ионом железа(III) возможно.

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

**Пример 17.10.** Рассчитайте константы равновесия восстановления молибденом в подкисленном растворе: 1) $VO^{2+}$ до $V^{3+}$; 2) $V^{3+}$ до $V^{2+}$ (25 °С).

*Решение.* Сначала найдем в табл. 17.2 значения стандартных редокс-потенциалов систем, участвующих в процессах: $\varphi^\circ(VO^{2+} + 2H^+/V^{3+} + H_2O) = 0{,}34$ В; $\varphi^\circ(V^{3+}/V^{2+}) = -0{,}26$ В; $\varphi^\circ(Mo^{3+}/Mo) = -0{,}20$ В.

Предполагаемый восстановитель в обеих реакциях – молибден. Следовательно, для расчета $\Delta\varphi^\circ$ в обоих случаях из стандартных редокс-потенциалов систем, содержащих ванадий, нужно вычесть стандартный редокс-потенциал системы $Mo^{3+}/Mo$. Таким образом:

$$\Delta\varphi^\circ_1 = \varphi^\circ(VO^{2+} + 2H^+/V^{3+} + H_2O) - \varphi^\circ(Mo^{3+}/Mo) = 0{,}34 \text{ В} - (-0{,}20 \text{ В}) = 0{,}54 \text{ В};$$
$$\Delta\varphi^\circ_2 = \varphi^\circ(V^{3+}/V^{2+}) - \varphi^\circ(Mo^{3+}/Mo) = -0{,}26 \text{ В} - (-0{,}20 \text{ В}) = -0{,}06 \text{ В}.$$

Для первой реакции

$$3VO^{2+} + 6H^+ + Mo \rightarrow 3V^{3+} + 3H_2O + Mo^{3+}$$

Для расчета константы воспользуемся уравнением (17.8). После подстановки получаем:

$$\ln K = \frac{3 \cdot 96500 \text{ Кл/моль} \cdot 0{,}54 \text{ В}}{8{,}31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К}}.$$

Расчеты дают следующий результат: $\ln K = 63{,}1$ и $K = 2{,}5 \cdot 10^{27}$.

Восстановление молибденом $VO^{2+}$ до $V^{3+}$ характеризуется очень большим значением константы, что указывает на необратимое протекание реакции в прямом направлении.

Для второй реакции

$$3V^{3+} + Mo \leftrightarrows 3V^{2+} + Mo^{3+}$$

$$\ln K = \frac{3 \cdot 96500 \text{ Кл/моль} \cdot (-0{,}06 \text{ В})}{8{,}31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К}},$$

откуда

$$\ln K = -7{,}01 \text{ и } K = 9{,}0 \cdot 10^{-4}.$$

В стандартном состоянии восстановление иона ванадия(III) до ванадия(II) молибденом невозможно, однако значение константы соответствует обратимым реакциям, т. е. в состоянии, отличном от стандартного, процесс может быть осуществим.

Приведенный алгоритм расчета справедлив только для стандартного состояния. Изменяя концентрации, можно добиться изменения значения $\Delta G_r$ вплоть до обращения процесса. Очевидно, что обращение направления редокс-процесса возможно только при близких значениях $\varphi°$, вступающих во взаимодействие редокс-пар.

**Пример 17.11.** Определите направление реакции $2Hg + 2Ag^+ \leftrightarrows 2Ag + Hg_2^{2+}$ при следующих концентрациях: 1) $c(Ag^+) = 0{,}1$ моль/л, $c(Hg_2^{2+}) = 0{,}0001$ моль/л; 2) $c(Ag^+) = 0{,}0001$ моль/л, $c(Hg_2^{2+}) = 0{,}1$ моль/л.

*Решение.* При протекании реакции слева направо окислителем должен быть ион серебра. Если реакция протекает справа налево, окислитель – ион ртути(I). Для расчета величин редокс-потенциала для обеих систем в состоянии, отличающемся от стандартного, используем уравнение Нернста (17.10), принимая во внимание, что активности ртути и серебра в твердой фазе равны 1. Стандартный редокс-потенциал системы $Ag^+/Ag$ равен 0,80 В; $n = 1$. Подстановка этих данных в уравнение Нернста приводит к следующим результатам:

$$\varphi(Ag^+/Ag)_I = 0{,}80 + 0{,}059 \lg c(Ag^+) = 0{,}80 + 0{,}059 \lg 0{,}1 = 0{,}74 \text{ В};$$

$$\varphi(Ag^+/Ag)_{II} = 0{,}80 + 0{,}059 \lg c(Ag^+) = 0{,}80 + 0{,}059 \lg 0{,}0001 = 0{,}56 \text{ В}.$$

Для системы $Hg_2^{2+}/2Hg$ $\varphi° = 0{,}79$ В, $n = 2$. После подстановки в уравнение (17.10) получаем для обоих случаев:

$$\varphi(Hg_2^{2+}/2Hg)_I = 0{,}79 + 0{,}0295 \lg c(Hg_2^{2+}) = 0{,}79 + 0{,}0295 \lg 0{,}0001 = 0{,}67 \text{ В};$$

$$\varphi(Hg_2^{2+}/2Hg)_{II} = 0,79 + 0,0295\lg c(Hg_2^{2+}) = 0,79 + 0,0295\lg 0,1 = 0,76 \text{ В}.$$

В первом случае разность потенциалов положительна, если окислителем является ион серебра:

$$\Delta\varphi_I = \varphi(Ag^+/Ag)_I - \varphi(Hg_2^{2+}/2Hg)_I = 0,74 \text{ В} - 0,67 \text{ В} = 0,07 \text{ В}.$$

Это означает, что при данных условиях реакция может самопроизвольно протекать только в прямом направлении.

Во втором случае разность потенциалов положительна, если окислителем является ион ртути(I):

$$\Delta\varphi_{II} = \varphi(Hg_2^{2+}/2Hg)_{II} - \varphi(Ag^+/Ag)_{II} = 0,76 \text{ В} - 0,56 \text{ В} = 0,2 \text{ В}.$$

Реакция при данных концентрациях может протекать только в обратном направлении.

## 17.7. Редокс-процессы в живых системах

Окисление веществ, поступающих в организм человека, включает следующие трансформации молекул: постепенное удаление атомов водорода и введение атомов кислорода, а также деградацию углеродного скелета. Таким образом, число связей C–H и C–C в процессе окисления уменьшается, а число связей C–O и C=O увеличивается, что означает увеличение степени окисления углерода от отрицательных значений до максимального значения +4 в конечном продукте окисления, углекислом газе $CO_2$. Окисление веществ, входящих в продукты питания, — экзергонический процесс. Чем больше в исходном субстрате связей C–H, тем больше выделяется энергии в ходе его окисления. Например, в молекулах углеводов каждый атом углерода уже связан с атомом кислорода, а в цепях высших карбоновых кислот, входящих в состав жиров, таких связей нет, поэтому жиры являются значительно более калорийной пищей, чем углеводы.

Энергия, высвобождающаяся в ходе биохимических реакций, частично рассеивается в виде тепла и частично тратится на совершение полезной работы, в том числе на биосинтез необходимых для организма веществ, который самопроизвольно протекать не может. Известно, что максимальная полезная работа получается при полностью обратимом процессе. Величина полезной работы, которая может быть совершена в реальном процессе, всегда необратимом, будет тем больше, чем в большей степени процесс приближается к равновесному.

Организм превращает в полезную работу около 40% энергии, выделяющейся при окислении субстратов. Достигается это постепенным переносом протонов и электронов от субстратов к молекулярному кис-

лороду. Увеличение числа промежуточных стадий способствует приближению реального процесса к равновесному.

Обратимость определяется взаимодействием термодинамического и кинетического факторов. С термодинамических позиций к практически обратимым относятся реакции, константы равновесия которых находятся в пределах от $10^{-5}$ до $10^{5}$. Таким константам соответствуют небольшие значения стандартной ЭДС. При условии $10^{-5} < K < 10^{5}$ продукты реакции и реагенты могут находиться в состоянии равновесия при соизмеримых концентрациях, следовательно, при изменении их в некотором диапазоне направление процесса может измениться.

В соответствии с принципом Франка–Кондона быстрый переход электрона от восстановителя к окислителю не должен сопровождаться движением ядер атомов, иными словами, стереометрия окисленной и восстановленной форм редокс-пары должна быть предельно близкой. Это обусловливает достаточно низкие значения энергии активации: начальное и конечное состояния редокс-системы не должны быть разделены большим энергетическим барьером. Низкие значения энергии активации характерны, как правило, для процессов, затрагивающих электронные оболочки лишь ограниченных структурных фрагментов молекул и не связанных с существенной перестройкой их основных структурных элементов.

Основные типы окислительных процессов веществ «in vivo» представлены на схеме 17.1.

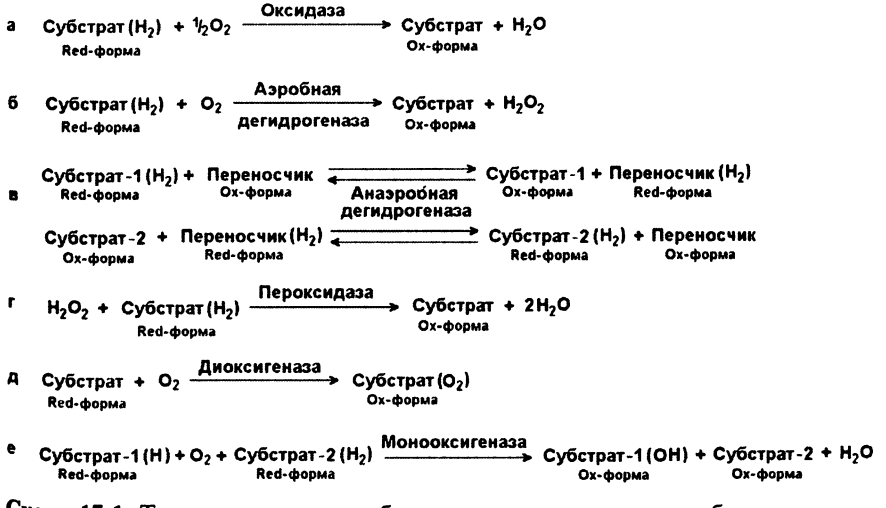
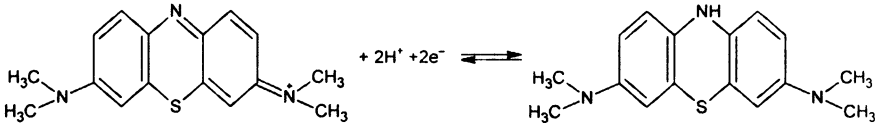



**Схема 17.1.** Типичные процессы биологического окисления субстратов

Отщепление атомов водорода с их акцептированием только атомом кислорода (схема 17.1, а), сопровождающееся образованием воды, катализируется оксидазами. Все известные оксидазы содержат в молекуле медь: либо один атом, либо четное число атомов (чаще 2, 4, 8). В каталитическом цикле атомы меди меняют степень окисления ($Cu^{+1} \leftrightarrows Cu^{+2}$).

Отщепление атомов водорода с их акцептированием атомом кислорода (см. схему 17.1, а), в результате чего образуется пероксид водорода, проходит в аэробных условиях под действием дегидрогеназ, белковая часть которых нековалентно связана с флавиновыми нуклеотидами (формула флавинадениндинуклеотида, ФАД, приведена в разделе 12.4.4). Образующийся пероксид водорода токсичен и затем разлагается на $O_2$ и $H_2O$ под действием каталазы. Некоторые аэробные дегидрогеназы содержат атомы металлов, в этом случае они называются *металлофлавопротеинами*, например ксантиноксидаза содержит молибден, альдегиддегидрогеназа – молибден и железо. При определенных условиях аэробные дегидрогеназы могут акцептировать водород на промежуточный переносчик, что является обязательным условием для анаэробных дегидрогеназ (схема 17.1, в). Такими переносчиками могут быть некоторые лекарственные препараты, например метиленовый синий. Метиленовый синий может играть роль как донора, так и акцептора атомов водорода, на чем и основано его применение в качестве антидота при некоторых отравлениях.




Метиленовая синь, Ox-форма Метиленовая синь, Red-форма

Анаэробные дегидрогеназы имеют в качестве коферментов либо флавиновые, либо никотинамидные нуклеотиды (формулы НАД и НАДФ приведены в разделе 12.4.4). За счет обратимых реакций, катализируемых анаэробными дегидрогеназами (схема 17.1, в), происходит перенос атомов водорода от одного субстрата к другому в отсутствии молекулярного кислорода. По такому типу устроен ансамбль реакций дыхательной цепи. Ферментами, катализирующими часть реакций дыхательной цепи, являются цитохромы, механизм действия которых будет рассмотрен в главе 18 (раздел 18.6). Некоторые анаэробные дегидрогеназы содержат в своем составе ион цинка.

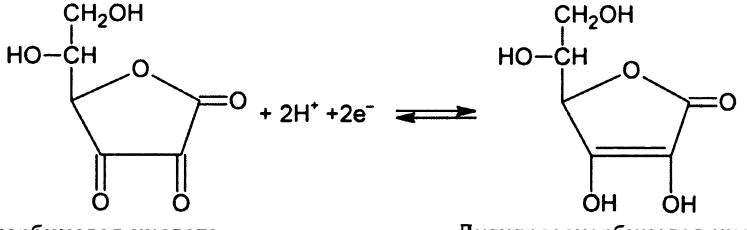
Окисление субстрата (например, гидрохинона, дигидроаскорбиновой кислоты и др.) пероксидом водорода (схема 17.1, г) катализируется пероксидазой, содержащей гемовое железо в степени окисления +3. Большинство пероксидаз выделено из растений, наиболее изученной из них является пероксидаза хрена. Пероксидазы в животных организмах найдены в молоке (лактопероксидаза), щитовидной железе, лейкоцитах, тромбоцитах, а также в тканях, в которых происходит синтез простагландинов, простациклинов, тромбоксанов и лейкотриенов. Пероксидаза очень близка по свойствам к каталазе, ускоряю-

щей реакцию диспропорционирования пероксида водорода, токсичного для клеток:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

В этой реакции субстратом, подвергающимся окислению пероксидом водорода, можно считать вторую молекулу самого пероксида водорода. Каталаза наиболее активна в крови, костной ткани, почках, печени и мембранах слизистых оболочек. Каталаза в определенных условиях может проявлять пероксидазную активность. Оба фермента (каталазу и пероксидазу) относят к группе гидропероксидаз.

Реакции включения атома (атомов) кислорода в субстрат (схема 17.1, д, е) характерны для синтеза биологически активных веществ. Диоксигеназы часто катализируют реакции, сопровождающиеся раскрытием ароматических колец. В реакциях, катализируемых монооксигеназами, в качестве дополнительного субстрата выступают различные соединения, например аскорбиновая кислота.




Аскорбиновая кислота, Ox-форма

Дигидроаскорбиновая кислота, Red-форма

Аскорбиновая кислота играет и другую роль в окислительно-восстановительных реакциях. Многие монооксигеназы содержат ионы железа или меди. Аскорбиновая кислота поддерживает ионы металлов в восстановленном состоянии ($Fe^{+2}$, $Cu^{+1}$). Окисление ионов ($Fe^{+2}$ до $Fe^{+3}$, $Cu^{+1}$ до $Cu^{+2}$) приводит к потере ферментом активности.

Сильные окислители, реагируя с восстановленными формами компонентов биологических редокс-систем, повышают редокс-потенциалы и разлаживают четко отлаженную последовательность метаболических реакций. В некоторых случаях сильные окислители необратимо взаимодействуют с различными субстратами, что приводит к тяжелым последствиям. Одним из таких примеров является окисление $Fe^{+2}$ гемоглобина до $Fe^{+3}$; гемоглобин, содержащий $Fe^{+3}$, называется *метгемоглобином*. Метгемоглобинообразование — патологический процесс, так как окисленный гемоглобин теряет способность транспортировать кислород. В норме в окисленной форме находится примерно 2% всего гемоглобина, при тяжелых отравлениях этот показатель повышается до 60–70%.

**Пример 17.12.** Редокс-потенциал системы метгемоглобин/гемоглобин при 298 К равен 0,055 В. Как изменится редокс-потенциал системы, если 5% гемоглобина будет окислено нитритом натрия?

*Решение.* Для системы $Hb{-}Fe^{3+}/Hb{-}Fe^{2+}$ $n = 1$. Применительно к данной задаче уравнение Нернста (17.10) имеет вид:

$$\varphi(Hb-Fe^{3+}/Hb-Fe^{2+})_1 = \varphi^\circ(Hb-Fe^{3+}/Hb-Fe^{2+}) + 0{,}059\lg\frac{c(Hb-Fe^{3+})}{c(Hb-Fe^{2+})}.$$

После подстановки справочной величины мид-пойнт потенциала $\varphi^{\circ\prime}(Hb-Fe^{3+}/Hb-Fe^{2+}) = 0{,}17$ В и данного из условия задачи $\varphi(Hb-Fe^{3+}/Hb-Fe^{2+}) = 0{,}055$ В, получаем:

$$0{,}055 = 0{,}17 + 0{,}059\lg\frac{c(Hb-Fe^{3+})}{c(Hb-Fe^{2+})}.$$

После преобразования имеем:

$$\lg\frac{c(Hb-Fe^{3+})}{c(Hb-Fe^{2+})} = \frac{0{,}055-0{,}17}{0{,}059},$$

откуда

$$\lg\frac{c(Hb-Fe^{3+})}{c(Hb-Fe^{2+})} = 10^{-1{,}95} = 0{,}0111.$$

Отношение концентраций можем заменить отношением количеств веществ, тогда:

$$\frac{n(Hb-Fe^{2+})}{n(Hb-Fe^{3+})} = 89.$$

Примем $n(Hb-Fe^{3+}) = x$, тогда $n(Hb-Fe^{2+}) = 89x$. По условию задачи гемоглобина окислилось $0{,}05\cdot 89x = 4{,}45x$, следовательно, его осталось $89x - 4{,}45x = 84{,}55x$.

Поскольку стехиометрические коэффициенты перед гемоглобином и метгемоглобином равны между собой, то количество вещества образующегося метгемоглобина равно также $4{,}45x$. В результате в полученной системе общее количество метгемоглобина соответствует $x + 4{,}45x = 5{,}45x$. Соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм в образовавшейся системе равно:

$$5{,}45x : 84{,}55x = 0{,}0645.$$

Для расчета редокс-потенциала образовавшейся системы вновь воспользуемся уравнением Нернста:

$$\varphi(Hb-Fe^{3+}/Hb-Fe^{2+})_2 = 0{,}17 + 0{,}059\lg 0{,}0645,$$

откуда $\varphi(Hb-Fe^{3+}/Hb-Fe^{2+})_2 = 0{,}17 + 0{,}059(-1{,}19) = 0{,}1$ В.

Таким образом, увеличение редокс-потенциала в системе составляет:

$$\varphi(Hb-Fe^{3+}/Hb-Fe^{2+})_2 - \varphi(Hb-Fe^{3+}/Hb-Fe^{2+})_1 = 0{,}1\text{ В} - 0{,}055\text{ В} = 0{,}045\text{ В}.$$

Молекулярный кислород обладает средней реакционной способностью и может окислять некоторые органические вещества по свободно-радикальному механизму без создания особых условий. Наиболее характерным примером служит пероксидное окисление липидов, входящих в состав биологических мембран. Начальной стадией этого процесса является образование свободных радикалов. В условиях организма они возникают при воздействии на субстраты высокоактивного синглетного кислорода, супероксид-иона, гидроксил-радикала и пероксида водорода, которые, в свою очередь, образуются в ходе некоторых метаболических процессов.

При частичном восстановлении молекулярного кислорода образуется супероксид-ион, в котором степень окисления кислорода равна $-^1/_2$:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$

Этот процесс, в частности, протекает при окислении восстановленных форм флавопротеинов молекулярным кислородом, а также гемоглобина — до метгемоглобина и некоторых других веществ. Диспропорционирование супероксид-иона, катализируемом супероксиддисмутазой, образуется пероксид водорода:

$$2O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

В состав супероксиддисмутазы, локализованной в цитозоле, входят атомы меди и цинка. Супероксиддисмутаза бактерий и митохондриальная супероксиддисмутаза высших организмов содержат атом марганца.

При взаимодействии супероксид-иона и пероксида водорода образуется гидроксил-радикал:

$$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow OH\cdot + OH^- + O_2$$

Наконец, в реакции супероксид-иона с гидроксил-радикалом образуется синглетный кислород:

$$OH\cdot + O_2^- \rightarrow O_2\ (\text{синглетный}) + OH^-$$

Пероксидное окисление липидов приводит к повреждению клеточных мембран. Интенсивность его возрастает при увеличении концентрации свободных радикалов, которое происходит при нарушении защитных механизмов, действии ионизирующего облучения (лучевая болезнь), озона, гипербарической оксигенации, продолжительном употреблении этанола и др.

В норме процессам незапланированного окисления противодействуют редокс-буферные системы. Поддерживая соотношение концент-

раций окислителей и восстановителей на заданном уровне, редокс-буферные системы обеспечивают значения редокс-потенциалов биосистем, необходимых для их нормального функционирования.

Концентрация активных кислородсодержащих ионов, радикалов и соединений регулируется ферментами. Например, диспропорционирование токсичного пероксида водорода ускоряется каталазой, в состав которой входит гемовое железо.

Одной из важнейших редокс-буферных систем является глутатионовая. Глутатион представляет собой трипептид, образованный глутаминовой кислотой, цистеином и глицином. Реакционным центром глутатиона является меркато-группа. Схематично молекулу можно представить следующим образом: R–SH. Глутатион способен обратимо окисляться:

$$2R{-}SH \leftrightarrows R{-}S{-}S{-}R + 2H^+ + 2e^-$$

Взаимодействие глутатиона с пероксидом водорода и гидропероксидами катализируется глутатионпероксидазой, в пептидную цепь которой входит селеноцистеин — селеновый аналог цистеина (схематично R–Se–H).

Буферное действие этой системы сводится, по-видимому, к совокупности следующих реакций. «Удар» окислителя принимает входящий в состав фермента селеноцистеин (реакция I), окисленная форма которого затем окисляет глутатион (реакция II). Регенерация глутатиона осуществляется восстановлением с помощью НАДФ–Н (реакция III):

$$R{-}Se{-}H + H_2O_2 \rightarrow R{-}Se{-}OH + H_2O \ (I)$$

$$R{-}Se{-}OH + 2R{-}S{-}H \rightarrow R{-}Se{-}H + R{-}S{-}S{-}R + H_2O \ (II)$$

$$R{-}S{-}S{-}R + НАДФ{-}H + H^+ \rightarrow 2R{-}S{-}H + НАДФ^+ \ (III)$$

## 17.8. Использование окислительно-восстановительных реакций в медицине

Окислительно-восстановительные реакции широко применяют в лечебной практике. Деметгемоглобинизацию проводят с помощью восстановителей, например тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ (вводят внутривенно). Вещества, обратимо реагирующие с окислителями и предохраняющие субстраты от их действия, называются *антиоксидантами*. К ним относятся аскорбиновая кислота, витамин Е, N-ацетилцистеин, флавоноиды.

Действие многих бактерицидных веществ (озон, хлор, хлорная известь и др.) также основано на окислительно-восстановительных про-

цессах. Некоторые окислительно-восстановительные реакции используют для экстренной помощи при отравлениях окислителями и восстановителями. При отравлении сероводородом пострадавшему дают подышать слегка увлажненной хлорной известью, из которой выделяются небольшие количества хлора, при этом протекает реакция:

$$H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S$$

При отравлении бромом дают вдыхать пары аммиака:

$$3Br_2 + 8NH_3 \rightarrow 6NH_4Br + N_2$$

При ожогах белым фосфором кожу смачивают 5% раствором сульфата меди(II). Параллельно протекает несколько реакций, в результате которых выделяется металлическая медь, образующая пленку на поверхности частиц фосфора. Фосфор окисляется до фосфатов и восстанавливается до $P^{-3}$, который с частично восстановленной медью(I) образует нерастворимый фосфид меди(I):

$$11P + 15CuSO_4 + 24H_2O \rightarrow 6H_3PO_4 + 5Cu_3P + 15H_2SO_4$$
$$2P + 5CuSO_4 + 8H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + Cu + 5H_2SO_4$$

При попадании фосфора внутрь необходимо сразу промыть желудок раствором либо сульфата меди, либо перманганата калия. Перманганат калия окисляет фосфор в зависимости от условий по одной из следующих реакций:

$$P + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow KH_2PO_4 + MnSO_4$$
$$6P + 8KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3K_2H_2P_2O_6 + 8MnO_2 + 2KOH$$

Окислительно-восстановительные реакции используют для диагностики. Одной из популярных реакций является окисление этилового спирта оксидом хрома(VI) для обнаружения алкоголя во выдыхаемом воздухе:

$$3C_2H_5OH + 4CrO_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3COOH + 9H_2O$$

## *Вопросы, упражнения и задачи*

17.1. Что называют редокс-парой? Приведите примеры двух разных редокс-пар, в состав которых входят: а) $Fe^{2+}$; б) $NO_2^-$; в) $H_2O_2$.

17.2. В чем заключается механизм возникновения редокс-потенциала? Какие факторы влияют на величину редокс-потенциала?

17.3. Как стандартная ЭДС связана с изменением энергии Гиббса редокс-процесса?

17.4. Что является мерой восстановительной способности вещества? Приведите примеры наиболее часто встречающихся восстановителей.

17.5. Что является мерой окислительной способности вещества? Приведите примеры наиболее часто встречающихся окислителей.

17.6. По отношению к воде некоторые вещества ведут себя как окислители, а некоторые — как восстановители. Приведите по два примера таких веществ (в каждом случае простого и сложного вещества). Укажите возможные продукты таких реакций.

17.7. Какие из перечисленных ионов: $Al^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Cl^-$, $NO_2^-$, $Fe^{2+}$, $Zn^{2+}$ могут быть в водной среде: а) только окислителями; б) только восстановителями; в) и окислителями, и восстановителями? Ответ поясните.

17.8. Расположите следующие ионы в порядке увеличения их окислительной способности в подкисленном водном растворе: $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Hg^{2+}$.

17.9. Приведите примеры веществ, которые: а) могут быть восстановлены; б) не могут быть восстановлены иодид-ионом в водном растворе (в стандартном состоянии).

17.10. Можно ли использовать дихромат калия в кислой среде для окисления в стандартном состоянии следующих ионов:
а) $F^-$; б) $Br^-$; в) $Fe^{2+}$; г) $Co^{2+}$? Ответ подтвердите справочными данными.

17.11. Может ли хлор в стандартном состоянии окислить: а) аммиак до азота; б) сероводород до серы; в) ион марганца(II) до перманганат-иона; г) воду до пероксида водорода? Ответ подтвердите справочными данными.

17.12. В каком направлении будут протекать следующие процессы в кислой среде в стандартном состоянии:
$Sn(IV) + Mn(II) \leftrightarrows Sn(II) + Mn(VII)$
$Cr(III) + Mn(VII) \leftrightarrows Cr(VI) + Mn(II)$
$Sn(IV) + Cr(III) \leftrightarrows Sn(II) + Cr(VI)$
Ответ подтвердите справочными данными.

17.13. В каких перечисленных ниже системах будут самопроизвольно протекать процессы в стандартном состоянии (в водном растворе):
а) перманганат калия + хлорид железа(II);
б) хлорид марганца(II) + хлорид железа(III);
в) перманганат калия + нитрит калия;
г) хлорид марганца(II) + нитрат калия.
Ответ подтвердите справочными данными.

17.14. Сравните окислительную способность озона, кислорода и пероксида водорода по отношению к нейтральному водному раствору иодида калия. Ответ подтвердите справочными данными.

17.15. Приведите общую схему и конкретный пример, иллюстрирующие два конкурирующих между собой редокс-процесса.

17.16. Какие химические процессы лежат в основе обезвреживания супероксид-иона и пероксида водорода в организме? Приведите их запись в виде реакций или полуреакций.

17.17. Приведите примеры редокс-процессов в живых системах, сопровождающихся изменением степени окисления *d*-элементов.

17.18. Приведите не менее двух примеров использования окислительно-восстановительных реакций для детоксикации.

17.19. Приведите не менее двух примеров токсического действия, основанного на окислительно-восстановительных реакциях.

17.20. Вычислите при 298 K потенциал водородного электрода (давление водорода составляет 101 кПа), погруженного в слюну с pH 6,3.

17.21. Вычислите при 298 K потенциал водородного электрода (давление водорода составляет 101 кПа), погруженного в раствор нитрата аммония с концентрацией 1 моль/л.

17.22. Вычислите при 298 K потенциал водородного электрода (давление водорода составляет 101 кПа), погруженного в раствор уксусной кислоты с концентрацией 0,3 моль/л.

17.23. Вычислите при 298 K потенциал водородного электрода (давление водорода составляет 101 кПа), погруженного в раствор, содержащий в 1 л 5,85 г хлорида натрия и 0,1 моль хлороводорода, принимая во внимание значение ионной силы раствора.

17.24. Вычислите потенциал цинковой пластинки (298 K), опущенной в раствор нитрата цинка с концентрацией 0,02 моль/л.

17.25. Вычислите потенциал медной пластинки (298 K), опущенной в раствор нитрата меди с концентрацией 0,2 моль/л.

17.26. В растворе концентрация гексацианохромат(III)-иона в 3 раза превышает концентрацию гексацианохромат(II)-иона. Вычислите редокс-потенциал этой системы при 298 K.

17.27. Массовая доля метгемоглобина (в % к общему гемоглобину) изменяется с возрастом следующим образом:
у новорожденных — 6,22%; у детей 1–3 мес — 2,21; у детей 1–3 года — 1,13; у детей 7–14 лет — 1,08.
Как изменяется при этом редокс-потенциал системы метгемоглобин/гемоглобин? (T = 310 K).

17.28. Смешали 10 мл раствора хлорида гексаамминкобальта(III) и 15 мл раствора гексамминкобальта(II), концентрации обоих растворов равнялись 0,1 моль/л. Рассчитайте величину редокс-потенциала этой системы (298 K).

17.29. Смешали по 10 мл растворов гексацианоманганата(III) калия ($c$ = 10 ммоль/л) и гексацианоманганата(II) калия ($c$ = 2 ммоль/л). Вычислите величину редокс-потенциала полученной системы (298 K).

17.30. Смешали 15 мл раствора хлорида железа(III) с концентрацией 0,05 моль/л и 25 мл раствора сульфата железа(II) с концентрацией 0,01 моль/л. Вычислите величину редокс-потенциала этой системы при 298 K.

17.31. Рассчитайте значение редокс-потенциала для системы, полученной смешением 10 мл раствора хлорида гексаамминкобальта(III) с концентрацией 0,05 моль/л и 25 мл раствора сульфата гексаамминкобальта(II) с концентрацией 0,005 моль/л (298 K).

17.32. Рассчитайте значение редокс-потенциала для системы, полученной смешением 10 мл раствора гексацианомолибдата(III) калия с концентрацией 0,1 моль/л и 15 мл раствора гексацианомолибдата(II) калия с концентрацией 0,05 моль/л (298 K).

17.33. Рассчитайте значение редокс-потенциала системы, образовавшейся при смешении растворов хлорида гексаамминкобальта(III) и хлорида гексамминкобальта(II). Объемы смешиваемых растворов относятся между собой как 1:3, а концентрации 2:3 (в порядке перечисления), T = 298 K.

17.34. Смешали по 10 мл растворов тетратионата натрия и тиосульфата натрия, концентрации растворов были равны по 0,05 моль/л. Вычислите величину редокс-потенциала полученной системы (298 K).

17.35. В 100 мл воды растворили 3,94 г манганата калия и 1,58 г перманганата калия. Вычислите редокс-потенциал образовавшейся системы.

17.36. Потенциал серебряной проволочки, опущенной в раствор нитрата серебра, равен 790 мВ (298 K). Вычислите концентрацию нитрата серебра в растворе.

17.37. Вычислите концентрацию сульфата кобальта(II) в растворе, если известно, что потенциал опущенной в этот раствор кобальтовой пластинки: а) на 2% больше стандартного электродного потенциала; б) на 10% меньше стандартного электродного потенциала.

17.38. Чему равно отношение концентраций ионов олова(IV) и олова(II) в редокс-системе с потенциалом, равным 0,2 В? T = 298 K.

17.39. Чему равно отношение концентраций гексацианомолибдат(III)- и гексацианомолибдат(II)-ионов в редокс-системе с потенциалом, равным стандартному редокс-потенциалу пары $Fe^{3+}/Fe^{2+}$? T = 298 K.

17.40. Редокс-потенциал системы, содержащей перманганат- и манганат-ионы, равен +0,62 В (T = 298 K). Концентрация манганат-иона равна 100 ммоль/л. Чему равна массовая концентрация (г/л) перманганат-иона в этой системе?

17.41. Потенциал платиновой проволочки, опущенной в раствор, содержащий смесь хлорида железа(III) и сульфата аммония-железа(II), равен 760 мВ (298 K). Какой соли по массе содержится в растворе больше и во сколько раз?

17.42. Суммарная концентрация ионов железа в растворе, содержащем смесь хлоридов железа(II) и(III), равна 0,35 моль/л. Вычислите концентрацию каждой соли, если известно, что потенциал платиновой пластинки, опущенной в этот раствор, равен: а) 0,79 В; б) 0,75 В (298 K).

17.43. В 1 л раствора содержится 21,75 г смеси гексацианоферрата(II) калия и гексацианоферрата(III) калия. Потенциал платиновой пластинки, опущенной в этот раствор, равен 0,32 В (298 K). Вычислите массовую концентрацию (в г/л) каждой соли в этом растворе.

17.44. Вычислите стандартное значение ЭДС (298 K) гальванического элемента, одним из электродов которого является медь, опущенная в раствор сульфата меди, а другим — олово, опущенное в раствор сульфата олова(II). Какой процесс протекает на катоде?

17.45. Стандартная ЭДС (298 K) гальванического элемента, катодом которого является медь, опущенная в раствор нитрата меди, равна 0,48 В. Вычислите стандартный электродный потенциал другого электрода. Как изменяется масса медной пластинки в ходе работы гальванического элемента?

17.46. Стандартная ЭДС (298 K) гальванического элемента, одним из электродов которого является платина, опущенная в раствор смеси гексацианоферрата(II) калия и гексацианоферрата(III) калия, равна 0,60 В. Вычислите возможные значения стандартного электродного потенциала другого электрода (два случая). Как будет изменяться концентрация гексацианоферрат(III)-иона в ходе работы гальванического элемента в обоих случаях?

17.47. Протекание какой из реакций в прямом направлении сопровождается уменьшением энергии Гиббса?
а) $HBrO + 2HIO \leftrightarrows HBrO_3 + 2HI$
б) $2HBrO + HIO \leftrightarrows 2HBr + HIO_3$
Вычислите для этой реакции $\Delta G^\circ$ и стандартную ЭДС гальванического элемента.

17.48. В системе, активности веществ которой отвечают стандартному состоянию, в исходном состоянии находились дихромат ионы, ионы железа(II), железа(III), хрома(III) и ионы водорода. Определите направление процесса и вычислите для него значение стандартного изменения энергии Гиббса при 25°C.

17.49. Можно ли восстановить олово(IV) в олово(II) в стандартном состоянии с помощью реакций:
а) $SnCl_4 + H_2S \rightarrow SnCl_2 + S + 2HCl$
б) $SnCl_4 + 2KI \rightarrow SnCl_2 + I_2 + 2KCl$
Ответ обоснуйте расчетом констант равновесия реакций.

17.50. В каком случае полнота восстановления ионов железа(III) будет больше: при воздействии иодида калия или сероводорода? Ответ подтвердите расчетом, сделанным для стандартного состояния.

17.51. Вычислите константу равновесия реакции диспропорционирования иона меди(I) в водном растворе при 298 K.

17.52. Рассчитайте константу равновесия (298 K) реакции
$Fe + Tl^{3+} \leftrightarrows Fe^{2+} + Tl^{+}$

17.53. Стандартная ЭДС (298 K) гальванического элемента, в котором ионы меди(II) восстанавливаются до меди с помощью редокс-системы $Me^{2+}/Me$, равна 0,75 В. Вычислите $\Delta G^\circ$ реакции: $Cl_2 + Me \rightarrow MeCl_2$

17.54. Стандартная ЭДС (298 K) гальванического элемента, в котором кобальт окисляется до ионов кобальта(II) с помощью редокс-системы $Me^{2+}/Me$, равна 0,164 В. Вычислите $\Delta G^\circ$ реакции: $S + Me \rightarrow MeS$

17.55. Стандартное значение изменения энергии Гиббса реакции окисления цинка редокс-системой $Me^{2+}/Me$, равно −120 кДж/моль (298 K). Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, в котором происходит реакция: $Br_2 + Me \rightarrow MeBr_2$

17.56. Константа равновесия реакции $Cr^{3+} + Me \leftrightarrows Cr + Me^{3+}$ равна $4 \cdot 10^6$ (298 K). Вычислите $\Delta G^\circ$ реакции: $Al^{3+} + Me \leftrightarrows Al + Me^{3+}$

17.57. Стандартное значение изменения энергии Гиббса реакции $Hg^{2+} + Me \leftrightarrows Me^{2+} + Hg$ равно −96,5 кДж/моль (298 K). Вычислите константу равновесия реакции: $Me^{2+} + Zn \leftrightarrows Zn^{2+} + Me$

17.58. Стандартное значение изменения энергии Гиббса реакции $[Mo(CN)_6]^{3-}$ + Red ⇆ $[Mo(CN)_6]^{4-}$ + Ox равно −35,7 кДж/моль (298 K). Вычислите $\Delta G^\circ$ реакции $[Mn(CN)_6]^{3-}$ + Red ⇆ $[Mn(CN)_6]^{4-}$ + Ox. Может ли эта реакция протекать самопроизвольно в стандартном состоянии (все стехиометрические коэффициенты в обоих уравнениях равны 1)?

17.59. Соли железа и олова смешали таким образом, чтобы концентрации ионов в растворе стали: железа(III) и олова(II) по 0,01 моль/л; железа(II) и олова(IV) по 0,001 моль/л. В каком направлении будет протекать редокс-процесс в этой системе? Вычислите для этого процесса величину $\Delta G$.

17.60. Растворы веществ смешали таким образом, чтобы концентрации ионов стали равны: гексацианоферрата(II) и гексацианоферрата(III) по 0,1 моль/л; олова(II) 0,01 моль/л; олова(IV) 0,001 моль/л. В каком направлении будет протекать редокс-процесс в этой системе? Вычислите для этого процесса величину $\Delta G$.

17.61. В гальваническом элементе протекает реакция окисления сульфата железа(II) перманганатом калия в кислой среде. Рассчитайте при 298 K максимальное и минимальное значение ЭДС такого элемента, если концентрации исходных веществ меняются от 0,1 моль/л до 0,5 моль/л, а pH колеблется в диапазоне от 1 до 4.

17.62. Для реакции $AgNO_3 + Fe(NO_3)_2 \leftrightarrows Ag + Fe(NO_3)_3$ изменение энергии Гиббса (298 K) равно — 4 кДж/моль. Концентрации ионов железа в исходном состоянии равны: $c(Fe^{2+}) = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $c(Fe^{3+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите исходную концентрацию нитрата серебра.

17.63. Для реакции $AgNO_3 + Fe(NO_3)_2 \leftrightarrows Ag + Fe(NO_3)_3$ изменение энергии Гиббса (298 K) равно 4 кДж/моль. В исходном состоянии концентрации ионов $Fe^{3+}$ и $Ag^+$ равны по $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислите исходную концентрацию нитрата железа(II).

17.64. Изменение энергии Гиббса (298 K) реакции между двумя редокс-парами: $[Mo(CN)_6]^{3-}/[Mo(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ равно −30 кДж/моль. Вычислите отношение активностей $[Mo(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ для исходного состояния, если отношение активностей $[Mo(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ в исходном состоянии было равно 2.

17.65. Изменение энергии Гиббса (298 K) реакции между двумя редокс-парами: $[Mn(CN)_6]^{3-}/[Mn(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ равно −60 кДж/моль. Вычислите отношение активностей $[Mn(CN)_6]^{3-}/[Mn(CN)_6]^{4-}$ для исходного состояния, если отноше-

ние активностей $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ в исходном состоянии было равно 10.

17.66. Стандартная ЭДС (298 K) гальванического элемента, состоящего из электродов $Ni|NiSO_4$ и $X|XSO_4$, равна 0,93 В. Стандартная ЭДС гальванического элемента, состоящего из электродов $Ni|NiSO_4$ и $Y|YSO_4$, равна 0,17 В. Вычислите $\Delta G$ реакции:

$X^{2+} + Y \leftrightarrows Y^{2+} + X$

при условии, что в исходном состоянии $a(X^{2+})/a(Y^{2+}) = 1 \cdot 10^4$.

17.67. Стандартная ЭДС (298 K) гальванического элемента, состоящего из электродов $Sn|SnSO_4$ и $X|XSO_4$, равна 1,03 В. Стандартная ЭДС гальванического элемента, состоящего из электродов: $Sn|SnSO_4$ и $Y|YSO_4$, равна 1,83 В. Вычислите $\Delta G$ реакции:

$XSO_4 + Y \leftrightarrows YSO_4 + X$

при условии, что в исходном состоянии $a(X^{2+})/a(Y^{2+}) = 1 \cdot 10^5$.

17.68. Максимальная ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух редокс-электродов $Pt|[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $Pt|[Mo(CN)_6]^{3-}$, $[Mo(CN)_6]^{4-}$, изменяется в диапазоне $E^\circ \pm 0{,}1$ В. Вычислите для исходного состояния диапазон возможных значений отношения $a([Mo(CN)_6]^{3-})/a([Fe(CN)_6]^{4-})$, если в исходном состоянии отношение $a([Mo(CN)_6]^{4-})/a([Fe(CN)_6]^{3-})$ изменяется в диапазоне от 0,1 до 10.

17.69. Максимальная ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух редокс-электродов $Pt|[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $Pt|[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$, изменяется в диапазоне $E \pm 5\%\ E^\circ$. Вычислите для исходного состояния диапазон возможных значений отношения $a([Fe(CN)_6]^{3-})/a([Fe(CN)_6]^{4-})$, если в исходном состоянии отношение $a([Mn(CN)_6]^{4-})/a([Mn(CN)_6]^{3-})$ изменяется в диапазоне от 0,5 до 5.

17.70. В гальваническом элементе, состоящем из электродов $Cu|CuSO_4$ и $Zn|ZnSO_4$, концентрации электролитов равны по 0,1 моль/л, а их объемы — по 200 мл. Вычислите максимальную полезную работу, совершенную элементом, в ходе которой образовалось 10 мг меди (298 K). Изменением объемов электролитов в ходе работы гальванического элемента пренебречь.

17.71. В гальваническом элементе, состоящем из электродов $Cd|CdSO_4$ и $Hg|HgSO_4$, концентрации электролитов равны по 0,2 моль/л, а их объемы — по 250 мл. Вычислите максимальную полезную работу, совершенную элементом, в ходе которой растворилось 10 мг ртути (298 K). Изменением объемов электролитов в ходе работы гальванического элемента пренебречь.

# Глава 18

# СОВМЕЩЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КОНКУРИРУЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ РАЗНЫХ ТИПОВ

В предыдущих главах (14—17) мы рассматривали такие совмещенные равновесия, в которых конкурирующие между собой частицы принимали участие в однотипных процессах. Более сложным случаем совмещенного равновесия является такой, при котором конкурирующие частицы принимают участие в разнотипных процессах.

## 18.1. Протолитические — гетерогенные равновесия и процессы

Примеры таких процессов можно найти в элементарном курсе химии. Известно, что лабораторным способом получения сероводорода является взаимодействие сульфида железа(II) с соляной кислотой:

$$FeS + 2H^+ \rightarrow H_2S + Fe^{2+}$$

Для обнаружения сероводорода используют растворимые соли свинца(II):

$$Pb^{2+} + H_2S \rightarrow PbS + 2H^+$$

Иными словами, сульфид железа(II) растворяется в сильных кислотах, а сульфид свинца(II) — нет, в то же время действием сероводорода на раствор соли можно получить сульфид свинца(II), но нельзя получить сульфид железа(II).

В приведенном примере проявляется совмещение протолитического и гетерогенного процессов. В обеих реакциях в качестве объекта конкуренции рассматривается сульфид-ион, а конкурирующими между собой частицами являются протон (точнее — ион гидроксония) и ион металла. В первой реакции конкуренцию за сульфид-ион выигрывает протон, и преобладающим процессом становится протолитический. Во второй реакции конкуренцию за сульфид-ион выигрывает ион свинца, и преобладающим процессом становится гетерогенный.

Ответить на вопрос о преобладании того или иного процесса при совмещении разнотипных равновесий можно после расчета общей константы равновесия, как это делалось для совмещенных однотипных равновесий.

Общая константа равновесия равна отношению произведения частных констант диссоциативного типа веществ, стоящих в левой части уравнения, к произведению частных констант диссоциативного типа веществ, стоящих в правой части уравнения. При наличии стехиометрических коэффициентов, отличных от 1, их необходимо учитывать, возводя частные константы равновесия в соответствующие степени.

Растворимость труднорастворимых солей, образованных анионами слабых кислот, значительно зависит от pH раствора, т. е. от кислотности, что объясняется возникающими конкурирующими процессами за анион слабой кислоты между ионом металла и протоном:

$$M^+ + B^- \leftrightarrows MB\downarrow$$
$$H^+ + B^- \leftrightarrows HB \text{ (слабая кислота).}$$

Для совмещенного процесса в общем виде

$$MB + H^+ \leftrightarrows M^+ + HB$$

константа равновесия равна:

$$K = \frac{K_s(MB)}{K_a(HB)}. \qquad (18.1)$$

**Пример 18.1.** Рассчитайте константы равновесия для следующих систем:

$$(I)\ FeS + 2H^+ \leftrightarrows H_2S + Fe^{2+}$$
$$(II)\ PbS + 2H^+ \leftrightarrows H_2S + Pb^{2+}$$

Сделайте заключение о направлении процессов в стандартном состоянии и их практической обратимости.

*Решение.* В соответствии с уравнением (18.1):

$$K(I) = \frac{K_s(FeS)}{K_a(H_2S / S^{2-})}; \quad K(II) = \frac{K_s(PbS)}{K_a(H_2S / S^{2-})}.$$

Константы растворимости найдем в табл. 15.1: $K_s(FeS) = 5{,}0 \cdot 10^{-18}$; $K_s(PbS) = 2{,}5 \cdot 10^{-27}$.

Образование сульфид-иона из сероводорода протекает в две стадии:

$$H_2S \rightarrow H^+ + HS^-; \quad HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$$

Для двух последовательных реакций константа равновесия равна произведению констант равновесия каждой стадии процесса, т. е. в соответствии с выражением (7.41) константа протолитического равновесия $H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$ рав-

на произведению констант кислотности двух протолитических пар — $H_2S/HS^-$ и $HS^-/S^{2-}$. Константы кислотности этих пар равны: $K_a(H_2S/HS^-) = 1{,}05 \cdot 10^{-7}$; $K_a(HS^-/S^{2-}) = 1 \cdot 10^{-13}$ (см. табл. 14.1). Таким образом:

$$K_a(H_2S/S^{2-}) = K_a(H_2S/HS^-)K_a(HS^-/S^{2-}) = 1{,}05 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-13} = 1{,}05 \cdot 10^{-20}.$$

Рассчитаем теперь с учетом этого значения константы совмещенных протолитических — гетерогенных процессов:

$$K(\text{I}) = \frac{K_s(\text{FeS})}{K_a(H_2S/S^{2-})} = \frac{5{,}0 \cdot 10^{-18}}{1{,}05 \cdot 10^{-20}} = 4{,}8 \cdot 10^2;$$

$$K(\text{II}) = \frac{K_s(\text{PbS})}{K_a(H_2S/S^{2-})} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-27}}{1{,}05 \cdot 10^{-20}} = 2{,}4 \cdot 10^{-7}.$$

Первый процесс обратим, однако в стандартном состоянии равновесие смещено в сторону растворения осадка FeS. Второй процесс необратим, осадок PbS в кислотах не растворяется.

Из анализа уравнения (18.1) следуют два важных вывода.

1. Чем слабее кислота, анион которой образует соль, тем меньше требуется концентрация кислоты для растворения осадка. Например, оксалат кальция и карбонат кальция имеют сопоставимые (одного порядка) константы растворимости: $K_s(CaC_2O_4) = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$; $K_s(CaCO_3) = 3{,}8 \cdot 10^{-9}$. Щавелевая кислота является более сильной, чем угольная, поэтому для растворения оксалата кальция требуется более высокая концентрация ионов гидроксония, чем для растворения карбоната кальция. Другими словами, растворение карбоната кальция начинается при более высоком значении pH, чем растворение оксалата кальция. Известно, что обе соли растворяются в соляной кислоте, но только карбонат кальция растворяется в уксусной кислоте. Концентрации ионов $H_3O^+$ в растворе уксусной кислоты не достаточно для растворения оксалата кальция.

2. Чем хуже растворяется соль в воде, тем больше требуется концентрация кислоты для ее растворения. Например, сульфиды железа(II) и цинка значительно различаются по растворимости: $K_s(FeS) = 5{,}0 \cdot 10^{-18}$; $K_s(ZnS) = 2{,}5 \cdot 10^{-22}$. Общие константы равновесия для процесса

$$MeS + 2H^+ \leftrightarrows H_2S + Me^{2+}$$

равны для FeS $4{,}8 \cdot 10^2$ (см пример 18.1) и для ZnS $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ (рассчитано аналогично). В случае FeS равновесие смещено вправо, а в случае ZnS — влево. Для того чтобы во втором случае сместить равновесие вправо, необходимо в соответствии с принципом Ле Шателье увеличить концентрацию $H^+$, т. е. уменьшить pH.

Протолитические — гетерогенные процессы имеют большое значении для нашей жизни.

В основе карстовых явлений, т. е. образовании пещер, подземных рек и озер, воронок и пр., лежит растворение твердых пород, преимущественно известняка $CaCO_3$ и гипса $CaSO_4$, под действием воды, содержащей углекислый газ. Дистиллированная вода, хранящаяся в обычных условиях, имеет pH ≈ 5,5 за счет растворенного углекислого газа. Между известняком и углекислым газом протекает реакция:

$$CaCO_3\ (тв) + CO_2\ (г) + H_2O\ (ж) \rightarrow Ca(HCO_3)_2\ (водн)$$

На стадии образования пустот преобладает протолитический процесс. При создании условий, способствующих пересыщению, растворенные вещества осаждаются, при этом, в частности, образуются сталактиты и сталагмиты. На этой стадии преобладает гетерогенный процесс.

Один из важнейших антропогенных факторов загрязнения окружающей среды — кислотные дожди. Оксид серы(IV), попадающий в атмосферу при сжигании каменного угля, всегда содержащего примесь серы, в присутствии воды превращается в серную кислоту. Кислотные дожди разрушают памятники и архитектурные сооружения. Мрамор, известняк, песчаники, гранит, различные силикаты очень чувствительны к кислым осадкам. Разрушение мраморных памятников связано с образованием на их поверхности сульфата кальция. Очевидно, что и в этом случае мы сталкиваемся с совмещением кислотно-основных взаимодействий и процессов образования и растворения осадков.

Образование неорганического вещества костной ткани млекопитающих начинается, как известно, с совмещения гетерогенного и протолитического процессов: конкуренции ионов $HPO_4^{2-}$ и $H_2PO_4^-$, образующих сопряженную кислотно-основную пару, за ион $Ca^{2+}$. В опытах in vitro можно легко показать, что осадок $CaHPO_4$ при добавлении кислоты растворяется:

$$CaHPO_4(т) + H^+(водн) \rightarrow Ca^{2+}(водн) + H_2PO_4^-\ (водн)$$

В то же время при добавлении щелочи к раствору, содержащему ионы кальция и дигидрофосфат-ионы, образуется осадок:

$$Ca^{2+}(водн) + H_2PO_4^-\ (водн) + OH^-(водн) \rightarrow CaHPO_4(т) + H_2O(ж)$$

Таким образом, лежащее в основе буферного действия плазмы равновесие

$$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

влияет на образование малорастворимых солей кальция и фосфорной кислоты.

Возможно, что образование солей кальция в хрусталике глаза, приводящее к его помутнению (катаракта), связано с нарушением положения равновесия в паре $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.

Распад зубной ткани начинается с того, что зубная эмаль, состоящая из солей кальция и фосфорной кислоты, растворяется под действием органических кислот, образующихся в полости рта в результате разложения пищи, богатой углеводами.

В фармакотерапии используют некоторые малорастворимые соединения, действие которых основано на совмещении протолитических и гетерогенных равновесий. Типичным примером таких лекарственных веществ являются гидроксид алюминия (в препаратах алмагель и алмагель А) и фосфат алюминия (в препарате фосфалюгель).

Гидроксид алюминия — антацидное средство; снижение кислотности желудочного сока обусловлено следующей реакцией:

$$Al(OH)_3 + H^+ \rightarrow Al(OH)_2^+ + H_2O$$

Растворение гидроксида алюминия прекращается при pH 4,0, что предотвращает полную нейтрализацию желудочного содержимого (при pH 4 переваривающая активность уменьшается, но не прекращается). Нерастворившаяся часть $Al(OH)_3$ оказывает обволакивающее и адсорбирующее действие. В рассмотренном примере объектом конкуренции является ион $OH^-$, а конкурирующими частицами — ионы $Al^{3+}$ и $H^+$. При низких значениях pH конкуренцию выигрывают протоны, так как преобладает протолитический процесс; при pH > 4,0 конкуренцию выигрывают ионы алюминия — преобладает гетерогенный процесс.

Фосфат алюминия растворяется только в сильнокислых растворах, его растворение прекращается при pH 3, таким образом он снижает кислотность желудочного содержимого до физиологической нормы и не снижает переваривающей способности. Фосфалюгель является одним из наиболее эффективных антацидных препаратов.

Для лечения подагры и мочекаменной болезни используют препарат магурлит. Его применение рассчитано на уменьшение кислотности мочи, что способствует частичному растворению уратов за счет протолитического процесса — перехода кислой соли в среднюю. Однако снижение кислотности мочи до pH > 7 приводит к образованию других нерастворимых соединений — фосфатов (фосфатных камней). В связи с этим препарат должен применяться при постоянном контроле pH мочи с помощью индикаторной бумаги. Для поддержания нормальных значений pH мочи (6,0—6,7) дозу препарата постоянно меняют. Таким образом, пациент сам управляет совмещенным протолитическим — гетерогенным процессом.

## 18.2. Протолитические — лигандообменные равновесия и процессы

Протолитические процессы оказывают во многих случаях влияние на комплексообразование, особенно в тех случаях, в которых лиганд способен реагировать с кислотами (анионы слабых кислот: $CN^-$, $NO_2^-$, $F^-$ и др., основания: $OH^-$, $NH_3$, этилендиамин, пиридин и др.). В общем случае такое совмещенное равновесие можно рассматривать как конкуренцию за лиганд между ионом металла и протоном (ионом гидроксония):

$$M^{z+} + nL^{x-} \leftrightarrows [M(L)_n]^{z-nx} \text{ (лигандообменное равновесие);}$$
$$H^+ + L^{x-} \leftrightarrows HL^{1-x} \text{ (протолитическое равновесие).}$$

В кислой среде неустойчивы аммино- и гидроксокомплексы:

$$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^- + 4H_3O^+ \leftrightarrows [Al(H_2O)_6]^{3+} + 4H_2O$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_3O^+ \leftrightarrows [Ag(H_2O)_2]^+ + 2NH_4^+$$

Гидролиз солей, протекающих по катиону, можно рассматривать как кислотную диссоциацию аквакомплекса, т. е. как протолитическое — лигандообменное равновесие, например:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

Запишем протолитическое — лигандообменное равновесие в общем виде, приняв для простоты выражения $z = 1$ (однозарядный катион), $x = -1$ (анион слабой кислоты):

$$[M(L)_n]^{1-n} + nH_3O^+ \leftrightarrows nHL + [M(H_2O)_n]^+$$

Константа равновесия для такого совмещенного равновесия имеет вид:

$$K = \frac{K_{\text{неет}}([M(L_n)]^{1-n})}{K_a^n(HL)}. \qquad (18.2)$$

Очевидно, что это выражение является частным случаем общей термодинамической закономерности, описываемой формулой (7.41).

**Пример 18.2.** Вычислите константы равновесия для следующих систем:

$$(I)\ [FeF_6]^{3-} + 6H_3O^+ \leftrightarrows [Fe(H_2O)_6]^{3+} + 6HF$$
$$(II)\ [AlF_6]^{3-} + 6H_3O^+ \leftrightarrows [Al(H_2O)_6]^{3+} + 6HF$$

Сделайте заключение о направлении процессов в стандартном состоянии и их практической обратимости.

*Решение.* В соответствии с уравнением (18.2):

$$K(\mathrm{I}) = \frac{K_{\text{нест}}([\mathrm{FeF_6}]^{3-})}{K_a^6(\mathrm{HF})};$$

$$K(\mathrm{II}) = \frac{K_{\text{нест}}([\mathrm{AlF_6}]^{3-})}{K_a^6(\mathrm{HF})}.$$

Константу кислотности фтороводородной кислоты найдем в табл. 14.1, а константы нестойкости комплексных ионов по всем ступеням (1–6) — в табл. 16.1:

$K_a(\mathrm{HF}) = 6{,}61 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{нест}}([\mathrm{FeF_6}]^{3-}) = 7{,}9 \cdot 10^{-17}$; $K_{\text{нест}}([\mathrm{AlF_6}]^{3-}) = 2{,}1 \cdot 10^{-21}$.

После подстановки и расчетов получаем:

$$K(\mathrm{I}) = \frac{7{,}9 \cdot 10^{-17}}{(6{,}61 \cdot 10^{-4})^6} = 9{,}5 \cdot 10^{2};$$

$$K(\mathrm{II}) = \frac{2{,}1 \cdot 10^{-21}}{(6{,}61 \cdot 10^{-4})^6} = 2{,}5 \cdot 10^{-2}.$$

В первом случае равновесие смещено в правую сторону, гексафтороферрат(III)-ион разрушается в присутствии сильной кислоты; процесс обратим.

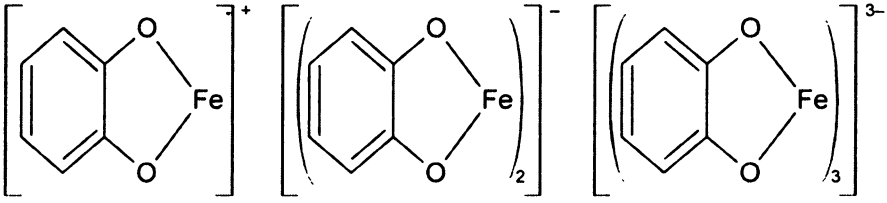
Во втором случае равновесие смещено в левую сторону, гексафтороалюминат-ион устойчив в присутствии сильной кислоты; процесс обратим.

Таким образом, в первом случае конкуренцию за фторид-ион выигрывает протон и преобладает протолитический процесс, во втором случае конкуренцию выигрывает ион алюминия и преобладает лигандообменный процесс.

Состав комплексов меняется в зависимости от соотношения концентраций непротонированной и протонированной форм лиганда, так как протонированная форма, как правило, не может участвовать в комплексообразовании. В сильнокислой среде анион слабой кислоты полностью протонирован, так как ионизация слабых кислот подавляется сильными кислотами. По мере уменьшения кислотности, т. е. увеличения pH, степень ионизации слабой кислоты увеличивается. В рассмотренном в примере 18.2 процессе взаимодействия гексафтороферрат(III)-иона с сильной кислотой разрушение комплекса проходит ступенчато через стадии образования $[\mathrm{FeF_5(H_2O)}]^{2-}$; $[\mathrm{FeF_4(H_2O)_2}]^{-}$ $[\mathrm{FeF_3(H_2O)_3}]$ (нейтральный комплекс, малорастворимое соединение); $[\mathrm{FeF_2(H_2O)_4}]^{+}$; $[\mathrm{FeF(H_2O)_5}]^{2+}$. Константы нестойкости в этом ряду увеличиваются, т. е. устойчивость комплексов падает. Чем больше в сис-

теме соотношение $n(HF)/n(F^-)$, тем меньше мест во внутренней координационной сфере железа занято $F^-$, тем менее прочным оказывается комплекс.

Приведем еще один пример зависимости состава комплекса от величины pH. Пирокатехин образует с ионами железа(III) три комплекса разного состава в зависимости от pH среды. Эти комплексы имеют разные константы нестойкости и отличаются по цвету:




pH 2, зеленый pH 4,25, фиолетовый pH 8,5, красный

Изменение числа заряженных лигандов во внутренней координационной сфере влияет на величину ее заряда. Это может иметь существенное значение для процессов in vivo: заряженные частицы, как правило, не проникают через фосфолипидный слой клеточных мембран, а электронейтральные — проникают. В составе электронейтральных комплексов внутрь клетки могут проникнуть как токсиканты, так и лекарственные вещества.

Изменяя pH среды, можно селективно связывать с помощью одного лиганда разные ионы: чем прочнее комплекс, тем большая концентрация кислоты требуется для его разрушения. Например, константа нестойкости комплекса $[FeЭДТА]^-$ ($5{,}9 \cdot 10^{-25}$) меньше константы нестойкости комплекса $[CuЭДТА]^{2-}$ ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$). Нижняя граница pH устойчивости комплекса равна $[CuЭДТА]^{2-}$ 6,5, а $[FeЭДТА]^-$ — 3,5. Этот пример показывает, что для комплексных соединений существуют пределы pH, в которых они устойчивы.

В ряде случаев атом-комплексообразователь влияет на кислотно-основные свойства лигандов. Так, например, молекулы аммиака, находящиеся во внутренней координационной сфере комплекса, утрачивают основные свойства, поскольку неподеленная пара электронов азота образует связь с комплексообразователем по донорно-акцепторному механизму. В то же время за счет электростатического отталкивания связь атома азота в молекуле аммиака с одним из атомов водорода ослабляется, т. е. у аммиака и алифатических аминов во внутренней координационной сфере появляются кислотные

свойства. Это подтверждает реакция, осуществленная Л. Чугаевым в 1915 г.:

$$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+} + OH^- \leftrightarrows [Pt(NH_3)_4(NH_2)Cl]^{2+} + H_2O$$

Изменение лигандного окружения влияет на протолитические свойства комплекса. Известно, что гемоглобин является слабой кислотой. В координационной сфере молекулы гемоглобина шестое место занято молекулой воды. Замещение молекулы воды молекулами кислорода (лигандообменный процесс) приводит к усилению кислотных свойств. Оксигемоглобин ($pK_a = 6{,}95$) — более сильная кислота, чем гемоглобин ($pK_a = 8{,}20$). На разнице в кислотности гемоглобина и оксигемоглобина основан газообмен в легких. Оксигемоглобин реагирует с гидрокарбонат-ионами, накопившимися в эритроцитах, высвобождая углекислый газ:

$$HCO_3^- + HHb\text{-}O_2 \leftrightarrows Hb\text{-}O_2^- + CO_2 + H_2O$$

## 18.3. Редокс-протолитические равновесия и процессы

Зависимость редокс-процесса от кислотности среды известна из элементарного курса химии. Перманганат-ион $MnO_4^-$, реагируя с восстановителями, в кислой среде образует ион $Mn^{2+}$, в нейтральной и слабощелочной — оксид марганца $MnO_2$, а в сильнощелочной — манганат-ион $MnO_4^{2-}$. Примеры таких реакций:

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$
$$2SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2MnO_2 + 2OH^-$$
$$SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2MnO_4^{2-} + H_2O$$

В некоторых случаях изменение кислотности среды может вызвать изменение направления процесса. Например, в щелочной среде при нагревании хлор диспропорционирует:

$$3Cl_2 + 6OH^- \rightarrow 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$$

При подкислении полученной смеси солей вновь образуется хлор:

$$5Cl^- + ClO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

Как говорилось в предыдущей главе, в редокс-системах II типа осуществляется совместный перенос электронов и протонов. Очевидно, что в таких системах реализуется совмещенное редокс-протолитическое равновесие.

Для расчета редокс-потенциала редокс-протолитичекских систем применяют следующую форму уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^a(\text{OX})}{a^b(\text{Red})} a^m(\text{H}^+), \qquad (18.3)$$

где $a(\text{H}^+)$ — активность ионов гидроксония; $m$ — стехиометрический коэффициент перед ионом водорода в полуреакции.

Сильнокислая среда не характерна для биологических сред (за исключением желудочного содержимого), поэтому для характеристики процессов, протекающих в живых системах, вместо стандартного редокс-потенциала чаще используют формальный редокс-потенциал (или мидпойнт-потенциал) $\varphi^{\circ\prime}$, т.е. потенциал, определяемый при условии: $a(\text{Ox}) = a(\text{Red})$, pH 7,4 и температуре 310 K (физиологический уровень).

Принимая, что $a(\text{Ox}) = a(\text{Red})$, а T = 298 K, уравнение (18.3) можно преобразовать следующим образом:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{0{,}059}{n} m(\text{pH}). \qquad (18.4)$$

Уравнение (18.4) в явной форме показывает зависимость редокс-потенциала от pH.

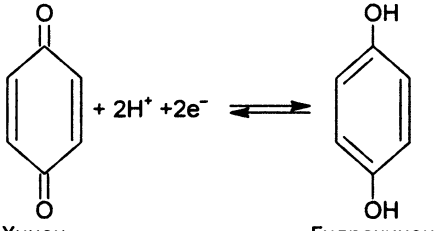
Значения мидпойнт-потенциалов наиболее важных с медико-биологической точки зрения редокс-пар приведены в табл. 18.1.

**Таблица 18.1.** Мидпойнт-потенциалы редокс-протолитических систем при 298 K

| Окисленная форма/Восстановленная форма | $n$ | $\varphi^{\circ\prime}$, В |
|---|---|---|
| $O_2 + 4H^+/2H_2O$ | 4 | +0,82 |
| $NO_3^- + 3H^+/HNO_2 + H_2O$ | 2 | +0,42 |
| Фумарат + $2H^+$/Сукцинат | 2 | +0,03 |
| Флавопротеин + $2H^+$/Флавопротеин–$H_2$ | 2 | –0,06 |
| Оксалоацетат + $2H^+$/Малат | 2 | –0,17 |
| Пируват + $2H^+$/Лактат | 2 | –0,19 |
| Ацетальдегид + $2H^+$/Этанол | 2 | –0,20 |
| ФАД + $2H^+$/ФАД–$H_2$ | 2 | –0,22 |
| $НАД^+ + H^+$/НАД–H | 2 | –0,32 |
| $НАДФ^+ + H^+$/НАДФ–H | 2 | –0,324 |
| $CO_2 + H^+/HCOO^-$ | 2 | –0,42 |
| $2H^+/H_2$ | 2 | –0,42 |
| Ацетат + $CO_2$ + $2H^+$/Пируват | 2 | –0,70 |

**Пример 18.3.** Вычислите формальный редокс-потенциал системы хинон/гидрохинон при 25 °С, если известно, что стандартный редокс-потенциал этой системы при этой температуре равен +0,7 В.

*Решение.* Полуреакция восстановления хинона в гидрохинон имеет следующий вид:




Хинон Гидрохинон

Для этой системы $m = n = 2$. Применительно к данной задаче уравнение (18.4) принимает вид:

$$\varphi^{\circ\prime} = \varphi^{\circ} - 0{,}059\text{pH}.$$

Мидпойнт-потенциал определяется при pH 7,4. Подстановка этих данных приводит к следующему ответу:

$$\varphi^{\circ\prime} = 0{,}7 - 0{,}059 \cdot 7{,}4 = 0{,}26 \text{ В}.$$

**Пример 18.4.** Концентрация малат- и оксалоацетат-ионов в системе равны между собой. Чему станет равным редокс-потенциал этой биологической редокс-системы при pH = 5,5 и температуре 25 °С?

*Решение.* Полуреакция, связывающая оксалоацетат-ион (окисленная форма) и малат-ион (восстановленная форма), имеет следующий вид:

$$\begin{array}{l} {}^{-}OOC{-}\underset{\displaystyle\|}{C}{-}CH_2{-}COO^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrows {}^{-}OOC{-}\underset{\displaystyle|}{CH}{-}CH_2{-}COO^{-} \\ \quad\; OOH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH \end{array}$$

Оксалоацетат-ион Малат-ион

Для этой редокс-системы $n = m = 2$. Множитель $2{,}303RT/F$ при 298 К равен 0,0591 (В), поэтому уравнение (18.4) применительно к этой задаче имеет вид:

$$\varphi = \varphi^{\circ} - 0{,}059\text{pH}.$$

Преобразуем это уравнение относительно $\varphi^{\circ}$:

$$\varphi^{\circ} = \varphi + 0{,}059 \text{ pH}.$$

Если pH = 7,4, то потенциал $\varphi$ становится мидпойнт-потенциалом ($\varphi^{\circ\prime}$). Мидпойнт-потенциал системы оксалоацетат/малат равен –0,17 В (см. табл. 18.1):

$$\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ\prime} + 0{,}059(7{,}4); \; \varphi = -0{,}17 + 0{,}059(7{,}4).$$

Таким образом, редокс-потенциал при pH = 5,5 равен:

$$\varphi = -0{,}17 + 0{,}059(7{,}4) - 0{,}059(5{,}5) = -0{,}17 + 0{,}059(7{,}4 - 5{,}5) = -0{,}06 \text{ В}.$$

Как следует из уравнения Нернста (18.3), редокс-потенциал редокс-протолитической системы уменьшается по мере уменьшения концентрации протонов (ионов гидроксония), т. е. увеличения pH. Это подтверждают и оба рассмотренных выше примера. Иными словами, мидпойнт-потенциал должен быть меньше стандартного редокс-потенциала. Это имеет очень важное значение для определения границ термодинамической устойчивости воды во внутренних средах организма.

Вода является редокс-амфотерным веществом. Это свойство описывается двумя полуреакциями:

восстановление $2H^+ \rightarrow H_2$ ($\varphi^\circ = 0$ В по определению);
окисление $O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$ ($\varphi^\circ = +1{,}23$ В).

Теоретически при pH = 0 редокс-системы с отрицательным значением стандартного редокс-потенциала ($\varphi^\circ < 0$) могут восстанавливать воду с выделением водорода, а редокс-системы с потенциалами выше 1,23 В могут окислять воду с выделением кислорода. Диапазон $0{,}00 \text{ В} < \varphi^\circ < 1{,}23 \text{ В}$ характеризует термодинамическую стабильность воды при $a(H_3O^+) = 1$. По мере уменьшения кислотности диапазон термодинамической стабильности воды смещается в область более низких потенциалов. Мидпойнт-потенциал пары $2H^+/H_2$ становится равным −0,42 В, а пары $O_2 + 4H^+/2H_2O$ +0,82 В. Этим объясняется, что мидпойнт-потенциалы всех биологических редокс-систем находятся в диапазоне от −0,42 В до +0,82 В.

В некоторых случаях кислотность среды влияет на редокс-потенциал редокс-систем I типа, т. е. таких систем, в которых протон не входит в состав ни окисленной, ни восстановленной формы. В качестве примера приведем зависимость редокс-потенциала системы $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ от величины pH. Оба иона могут протонироваться с образованием ионов $H[Fe(CN)_6]^{2-}$ и $H[Fe(CN)_6]^{3-}$ соответственно, причем $K_a(H[Fe(CN)_6]^{2-}) > K_a(H[Fe(CN)_6]^{3-})$, т. е. ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ как более сильное основание полнее связывает протон. Запишем уравнение Нернста (17.10) для рассматриваемой редокс-системы ($n = 1$):

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c([Fe(CN)_6]^{3-})}{c([Fe(CN)_6]^{4-})}.$$

При добавлении кислоты к редокс-системе $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ концентрация и окисленной, и восстановленной формы снизится за счет протонирования, но концентрация восстановленной формы — $[Fe(CN)_6]^{4-}$ снизится больше. Это должно привести к увеличению ре-

докс-потенциала. Экспериментальные данные подтверждают это предположение: в нейтральном растворе $\varphi^\circ = +0{,}36$ В (см. табл. 17.2.), в растворе с $c(H_3O^+) = 0{,}01$ моль/л $\varphi = +0{,}48$ В; с $c(H_3O^+) = 0{,}1$ моль/л $\varphi = +0{,}56$ В; с $c(H_3O^+) = 1{,}0$ моль/л $\varphi = +0{,}71$ В.

## 18.4. Гетерогенные — лигандообменные равновесия и процессы

Растворимость многих осадков зависит от присутствия лигандов. Например, осадок гидроксида цинка растворяется в аммиаке и в избытке щелочи:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

В то же время некоторые комплексные соединения разрушаются за счет образования осадка, например при добавлении иодида калия к раствору нитрата диамминсеребра(I) наблюдается образование осадка:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow + 2NH_3$$

Комплексообразование эффективно используется для растворения осадков. В народном хозяйстве хелатирующие реагенты используют для борьбы с солеобразованием при добыче нефти, при эксплуатации паровых котлов и т. д.

В общем виде конкуренцию за ион металла $M^+$ между лигандом L и анионом $B^-$ можно представить так:

$$M^+ + B^- \leftrightarrows MB\downarrow$$
$$M^+ + L \leftrightarrows [M(L)]^+ \text{ (комплексное соединение).}$$

Растворение осадка наблюдается в том случае, если в системе преобладает комплексообразование:

$$MB + L \leftrightarrows [M(L)]^+ + B^-$$

Общая константа равновесия в этом случае имеет вид:

$$K = \frac{K_s(MB)}{K_{нест}([M(L)]^+)}. \qquad (18.5)$$

Анализ формулы (18.5) показывает, что чем хуже растворяется осадок, тем бóльшую концентрацию лиганда надо создать, чтобы перевести осадок в состав комплексного соединения. Это обстоятельство используется в химическом анализе.

**Пример 18.5.** Вычислите общие константы равновесия для систем, содержащих осадок галогенида серебра и аммиак. Сделайте заключение о возможности растворения осадков

*Решение.* Запишем равновесие в общем виде:

$$AgX + 2NH_3 \leftrightarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + X^-$$

где X: I) $Cl^-$; II) $Br^-$; III) $I^-$. Найдем константы растворимости осадков в табл. 15.1. В ряду AgCl → AgBr → AgI растворимость солей уменьшается: $K_s(AgCl) = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$; $K_s(AgBr) = 5{,}3 \cdot 10^{-13}$; $K_s(AgI) = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$. Константа нестойкости диамминсеребра(I)-иона приведена в табл. 16.1: $K_{нест} = 5{,}9 \cdot 10^{-8}$.

Подставим значения констант в формулу (18.5) и произведем расчеты:

$$K(I) = \frac{K_s(AgCl)}{K_{нест}([Ag(NH_3)_2]^+)} = \frac{1{,}78 \cdot 10^{-10}}{5{,}9 \cdot 10^{-8}} = 3 \cdot 10^{-3};$$

$$K(II) = \frac{K_s(AgBr)}{K_{нест}([Ag(NH_3)_2]^+)} = \frac{5{,}3 \cdot 10^{-13}}{5{,}9 \cdot 10^{-8}} = 9 \cdot 10^{-6};$$

$$K(III) = \frac{K_s(AgI)}{K_{нест}([Ag(NH_3)_2]^+)} = \frac{8{,}3 \cdot 10^{-17}}{5{,}9 \cdot 10^{-8}} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}.$$

Как следует из полученных значений общих констант, ни один осадок в стандартном состоянии не может раствориться в растворе аммиака, однако в случае хлорида серебра константа попадает в интервал значений для обратимых реакций, и осадок хлорида серебра легко растворяется в избытке аммиака. Для бромида серебра общая константа очень близка к нижней границе обратимости: $K(II) = 9 \cdot 10^{-6} \approx 10^{-5}$. В этом случае ответ на вопрос о практической обратимости или необратимости зависит от возможности создания большого избытка лиганда. Аммиак очень хорошо растворяется в воде, и молярная концентрация его насыщенного раствора достигает 17 моль/л. Практика показывает, что бромид серебра растворяется в избытке концентрированного раствора аммиака. Иодид серебра в растворе аммиака не растворяется. Для растворения хлорида серебра достаточна даже концентрация аммиака, образующегося вследствие гидролиза в растворе карбоната аммония. Бромид серебра в растворе карбоната аммония не растворим.

Таким образом, различная растворимость галогенидов серебра в растворах аммиака и карбоната аммония позволяет различить их между собой.

Разрушение комплексного соединения происходит, если в системе преобладает гетерогенный процесс:

$$[M(L)]^+ + B^- \leftrightarrows MB + L$$

Очевидно, что в этом случае выражение для общей константы равновесия имеет вид, обратный формуле (18.5):

$$K = \frac{K_{нест}([M(L)]^+)}{K_s(MB)}. \qquad (18.6)$$

Очевидно, что для разрушения комплексного соединения концентрация аниона требуется тем меньше, чем в меньшей степени растворяется осадок, который образует этот анион с комплексообразователем.

**Пример 18.6.** Вычислите константы равновесия для следующих систем:

$$(I)\ [Tl{\cdot}ЭДТА]^{3-} + I^- \leftrightarrows TlI + ЭДТА^{4-}$$
$$(II)\ [Tl{\cdot}ЭДТА]^{3-} + Br^- \leftrightarrows TlBr + ЭДТА^{4-}$$

Сделайте заключение о направлении процессов в стандартном состоянии и их практической обратимости.

*Решение.* Найдем в табл. 15.1 константы растворимости солей таллия: $K_s(TlBr) = 3{,}9 \cdot 10^{-6}$; $K_s(TlI) = 5{,}8 \cdot 10^{-8}$, а в табл. 16.1 — константу нестойкости этилендиаминтетраацетата таллия(I): $K_{нест}([Tl{\cdot}ЭДТА]^{3-}) = 2{,}9 \cdot 10^{-7}$.

Подставим справочные величины в формулу (18.6) и рассчитаем константы:

$$K(I) = \frac{K_{нест}([Tl \cdot ЭДТА]^{3-})}{K_s(TlI)} = \frac{2{,}9 \cdot 10^{-7}}{5{,}8 \cdot 10^{-8}} = 5.$$

В этом случае равновесие смещено в правую сторону, т. е. при добавлении иодид-иона к раствору этилендиаминтетраацетатного комплекса таллия(I) в стандартном состоянии образуется осадок. Теоретически осадок иодида таллия(I) должен растворяться в избытке лиганда, так как константа равновесия попадает в интервал значений, соответствующих обратимым процессам.

$$K(II) = \frac{K_{нест}([I \cdot ЭДТА]^{2-})}{K_s(TlBr)} = \frac{2{,}9 \cdot 10^{-7}}{3{,}9 \cdot 10^{-6}} = 7{,}4 \cdot 10^{-2}.$$

Во втором случае равновесие смещено в левую сторону, т. е. бромид таллия(I) растворяется в нейтральном растворе, в котором активность этилендиаминтетраацетат-иона равна 1. Вторая реакция обратима, как и первая, поэтому при добавлении избытка бромид-иона к раствору этилендиаминтетраацетатного комплекса таллия(I) может образоваться осадок бромида таллия(I).

Как следует из анализа выражения (18.6), чем прочнее комплексный ион, тем бóльшая концентрация аниона необходима для разрушения комплексного иона с образованием осадка.

**Пример 18.7.** Образуется ли осадок при добавлении к 1 л раствора тетрацианокупрата меди(I) с концентрацией 0,15 моль, содержащему, помимо этого, 0,001 моль/л цианид-ионов, 1 моль сульфида натрия? Ответ подтвердите расчетом.

Решение. При взаимодействии тетрацианокупрата-иона и сульфид-иона по уравнению:

$$2[Cu(CN)_4]^{3-} + S^{2-} \leftrightarrows Cu_2S + 8CN^-$$

осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие: $П_c > K_s$, т.е.

$$c^2(Cu^+)c(S^{2-}) > K_s(Cu_2S).$$

Выразим концентрацию свободных ионов $Cu^+$, взаимодействующих с ионами $S^{2-}$ с образованием осадка $Cu_2S$, из выражения константы нестойкости (16.1) применительно к данной задаче:

$$c(Cu^+) = \frac{K_н([Cu(CN)_4]^{3-}) \cdot c([Cu(CN)_4]^{3-})}{c^4(CN^-)} = \frac{2 \cdot 10^{-30} \cdot 0{,}15}{(10^{-3})^4} = 3 \cdot 10^{-19}.$$

Вычислим $П_c$ для гетерогенного процесса:

$$c^2(Cu^+)c(S^{2-}) = (3 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 1 = 9 \cdot 10^{-38}$$

Сравним рассчитанное значение $П_c$ с табличным значением $K_s(Cu_2S)$:

$9 \cdot 10^{-38} > 2{,}5 \cdot 10^{-48}$ т. е. $П_c > K_s$ и осадок образуется.

**Пример 18.8.** Сравните значения минимальных концентраций сульфат-иона, необходимых для осаждения сульфата кальция из растворов цитрата кальция и этилендиаминтетраацетата кальция равных концентраций.

*Решение.* Цитрат-ион и этилендиаминтетраацетат-ион образуют с ионом кальция комплексы в молярном соотношении 1:1, следовательно, молярные концентрации комплексообразователя и лиганда в этих растворах равны между собой:

$$[Ca\text{-цитрат}]^- \leftrightarrows Ca^{2+} + цитрат^{3-}$$

Пусть $\hat{c}(Ca^{2+})_1 = \hat{c}(цитрат^{3-}) = x$ (моль/л), а $\hat{c}([Ca\text{-цитрат}]^-) = c(Ca \cdot L)$ (моль/л).

Подставим выбранные обозначения в выражение константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{нест}([Ca\text{-цитрат}]^-) = \frac{\hat{c}(Ca^{2+})_1 \hat{c}(цитрат^{3-})}{\hat{c}([Ca\text{-цитрат}]^-)} = \frac{x^2}{c([Ca \cdot L)},$$

откуда

$$\hat{c}(Ca^{2+})_1 = x = \sqrt{K_{нест}([Ca\text{-цитрат}]^-)c(Ca \cdot L)}.$$

Аналогично для комплекса с ЭДТА:

$$[Ca\text{-ЭДТА}]^{2-} \leftrightarrows Ca^{2+} + ЭДТА^{4-}$$

Пусть $\hat{c}(Ca^{2+})_2 = \hat{c}(ЭДТА^{4-}) = y$ (моль/л), а $\hat{c}([Ca\text{-ЭДТА}]^{2-}) = c(Ca \cdot L)$ (моль/л).

$$K_{\text{неет}}([\text{Ca-ЭДТА}]^{2-}) = \frac{\hat{c}(\text{Ca}^{2+})_2\hat{c}(\text{ЭДТА}^{4-})}{\hat{c}([\text{Ca-ЭДТА}]^{2-})} = \frac{y^2}{c([\text{Ca}\cdot\text{L})},$$

откуда

$$\hat{c}(\text{Ca}^{2+})_1 = x = \sqrt{K_{\text{неет}}([\text{Ca-ЭДТА}]^{2-})c([\text{Ca}\cdot\text{L})}.$$

Концентрацию сульфат-иона $SO_4^{2-}$ можно вычислить, преобразовав выражение для константы растворимости $CaSO_4$ относительно концентрации ионов $SO_4^{2-}$:

$$c(SO_4^{2-}) = K_s(CaSO_4)/c(Ca^{2+}).$$

Для осаждения иона кальция в виде сульфата из раствора цитрата кальция требуется концентрация сульфат ионов $c(SO_4^{2-})_1$, равная:

$$c(SO_4^{2-})_1 = \frac{K_s(CaSO_4)}{\sqrt{K_{\text{неет}}([\text{Ca-цитрат}]^-)c([\text{Ca}\cdot\text{L})}}.$$

Аналогичное выражение можно записать относительно концентрации сульфат ионов $c(SO_4^{2-})_2$, необходимой для осаждения иона кальция из раствора ЭДТА кальция:

$$c(SO_4^{2-})_2 = \frac{K_s(CaSO_4)}{\sqrt{K_{\text{неет}}([\text{Ca-ЭДТА}]^{2-})c([\text{Ca}\cdot\text{L})}}.$$

Разделим $c(SO_4^{2-})_2$ на $c(SO_4^{2-})_1$, в результате после сокращения равных величин $[K_s(CaSO_4); c(\text{Ca}\cdot\text{L})]$ получим:

$$\frac{c(SO_4^{2-})_2}{c(SO_4^{2-})_1} = \sqrt{\frac{K_{\text{неет}}([\text{Ca-цитрат}]^-)}{K_{\text{неет}}([\text{Ca-ЭДТА}]^{2-})}}.$$

Константы нестойкости найдем в табл. 16.1: $K_{\text{неет}}([\text{Ca-цитрат}]^-) = 1{,}1\cdot10^{-5}$; $K_{\text{неет}}([\text{Ca-ЭДТА}]^{2-}) = 2{,}6\cdot10^{-11}$.

Подстановка и вычисления приводят к окончательному ответу:

$$\frac{c(SO_4^{2-})_2}{c(SO_4^{2-})_1} = \sqrt{\frac{K_{\text{неет}}([\text{Ca-цитрат}]^-)}{K_{\text{неет}}([\text{Ca-ЭДТА}]^{2-})}} = \sqrt{\frac{1{,}1\cdot10^{-5}}{2{,}6\cdot10^{-11}}} = 650.$$

Таким образом, для разрушения этилендиаминтетраацетатного комплекса концентрация сульфат-иона требуется в 650 раз больше, чем для разрушения цитратного комплекса.

Как видно из приведенного примера, в присутствии лигандов концентрация свободных ионов комплексообразователя уменьшается, в результате чего возможность образования осадка уменьшается. Это имеет очень важное значение для функционирования живых систем. За исключением ионов щелочных металлов, не образующих прочные комплексы с большинством лигандов, все остальные ионы металлов, в особенности *d*-металлов, находятся преимущественно в составе комп-

лексных соединений. Вследствие этого они могут существовать в системах, содержащих анионы, в первую очередь гидрокарбонат- и гидрофосфат-ионы, с которыми катионы биметаллов образуют осадки в отсутствие лигандов.

При снижении концентрации лигандов доля свободных катионов увеличивается, и вероятность образования осадка увеличивается. Это в первую очередь касается ионов кальция, которые в плазме связаны преимущественно с альбумином (около половины всех ионов кальция сыворотки), а также с цитрат-ионами, некоторыми ионами других органических кислот и аминокислотами. Образование нерастворимых кальциевых солей, например карбоната кальция на стенках артерий, связано с уменьшением концентрации тех ионов и молекул, которые в норме поддерживают концентрацию свободного кальция на более низком уровне.

В медицине в ряде случаев используют хелатирующие вещества для удаления солей кальция в основном при мочекаменной болезни, а также при гиперкальциемии. В организме естественным регулятором обмена кальция является дифосфат-ион (пирофосфат-ион) $P_2O_7^{4-}$, однако использовать для удаления соединений кальция дифосфаты и вещества, содержащие связи P–O–P, практически нельзя, так как они быстро гидролизуются в присутствии пирофосфатазы и других фосфататаз. В связи с этим для декальцификации было предложено использовать синтетические дифосфонаты, т. е. вещества, содержащие связи P–C–P. Эти вещества не гидролизуются в присутствии фосфатаз, т. е. они устойчивы во внутренних средах организма. Дифосфонаты связывают ионы кальция в костной ткани, препятствуя растворению гидроксид фосфата кальция, поэтому их применяют при остеопорозе (формулы некоторых дифосфонатов приведены в разделе 12.4.4).

## 18.5. Редокс-гетерогенные равновесия и процессы

В аналитической химии некоторые труднорастворимые вещества растворяют, используя окислительно-востановительные реакции, например:

$$3CuS + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$NiS + 2HCl + H_2O_2 \rightarrow NiCl_2 + S\downarrow + 2H_2O$$

Интересным случаем с теоретической точки зрения является взаимодействие растворимых солей меди(II) с иодидами. На основании сравнения стандартных редокс-потенциалов двух редокс-систем: $\varphi^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}16$ В и $\varphi^\circ(I_2/I^-) = 0{,}54$ В можно сделать предположе-

ние, что ионы меди не окисляют иодид-ионы, так как $\varphi°(Cu^{2+}/Cu^{+})$ — $\varphi°(I_2/I^-) < 0$. Однако такое заключение находится в противоречии с экспериментом. При добавлении, например, иодида калия к раствору сульфата меди сразу появляется осадок грязно-коричневого цвета:

$$2CuSO_4 + 4KI \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2 + 2K_2SO_4$$

На самом деле образуется белый осадок иодида меди(I), который в сочетании с коричнево-оранжевым раствором образующегося иода создает впечатление образования осадка грязно-коричневого цвета.

Причина протекания этой реакции заключается в том, что ион $Cu^+$ образует малорастворимое соединение CuI. В результате удаления восстановленной формы из раствора в осадок отношение $a(ox) : a(red)$ в уравнении Нернста (17.10) резко возрастает, а с ним возрастает и редокс-потенциал — до +0,86 В (см. табл. 17.2). Этот редокс-потенциал является стандартным по отношению к редокс-гетерогенной системе $Cu^{2+} + I^-/CuI$. Она является значительно более сильным окислителем, чем $Cu^{2+}/Cu^+$. Таким образом, окисление иодид-ионов ионами $Cu^{2+}$ объясняется тем, что

$$\varphi°(Cu^{2+} + I^-/CuI) - \varphi°(^{\sim}{}_2/I^-) = 0{,}86 - 0{,}54 > 0.$$

В рассмотренной системе затруднительно найти объект конкуренции и конкурирующие частицы, потому что редокс-процесс в ней не может протекать без гетерогенного процесса. По всей видимости, в данном случае нужно говорить не о совмещении, а о сопряжении процессов. Вторичный процесс — восстановление меди(II) до меди(I) — не может идти без первичного процесса — образования осадка CuI.

Аналогичным образом объясняется растворение меди в иодоводородной кислоте. В элементарном курсе химии утверждается, что металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода, не реагируют с кислотами, единственным окислителем которых является протон (галогеноводородные кислоты, серная разбавленная, фосфорная, уксусная и другие подобные им кислоты). Однако реальная химия часто выходит за рамки дидактических схем. В редокс-паре $Cu^+/Cu$ иодид-ионом связывается окисленная форма, поэтому отношение $a(ox) : a(red)$ в уравнении Нернста (17.10) резко уменьшается, и стандартный электродный потенциал $\varphi°(Cu^+/Cu) = +0{,}53$ В (см. табл. 17.1) в присутствии иодид-иона падает до −0,185 В (см табл. 18.2). Протекание реакции

$$2Cu + 2HI \rightarrow 2CuI\downarrow + H_2$$

обусловлено тем, что

$$\varphi°(2H^+/H_2) - \varphi°(CuI/Cu + I^-) = 0{,}0 - (-0{,}185) > 0.$$

Хотя в этом примере можно выделить объект конкуренции — ион меди(I), и конкурирующие частицы — иодид-ион (гетерогенный процесс) и электрон (редокс-процесс), в этом случае также более правильно говорить не о совмещении, а о сопряжении процессов.

В выражение общей константы равновесия подставляют частные константы диссоциативного типа. Для редокс-процесса аналогичной величиной является константа, рассчитанная по направлению процесса. Для этого из стандартного редокс-потенциала системы, окислитель которой записан слева, вычитается стандартный редокс-потенциал системы, восстановитель которой записан справа, после чего производят расчет по формуле (17.8). Такая константа редокс-процесса записывается всегда в знаменатель в выражении для общей константы.

**Пример 18.9.** Приведите выражения общих констант равновесия для следующих процессов: 1) восстановления бромида серебра цинком; 2) окисления бромида серебра хлором.

*Решение.* Запишем уравнение первой реакции:

$$\text{(I)}\ 2AgBr + Zn \leftrightarrows ZnBr_2 + 2Ag$$

Число электронов в элементарном процессе равно 2. Для расчета константы равновесия этого процесса сначала выразим $\Delta\varphi^\circ$:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(Ag^+/Ag) - \varphi^\circ(Zn^{2+}/Zn).$$

Константа редокс-процесса имеет в этом случае следующий вид:

$$K_{r/o}(\text{I}) = \frac{2F[\varphi^\circ(Ag^+/Ag) - \varphi^\circ(Zn^+/Zn)}{RT}.$$

Таким образом, выражение общей константы равновесия для первой реакции нужно записать так:

$$K(\text{I}) = \frac{K_s^2(AgBr)}{K_{r/o}(\text{I})}.$$

Для второй реакции:

$$\text{(II)}\ 2AgBr + Cl_2 \leftrightarrows 2AgCl\downarrow + Br_2$$

Как и в первой реакции, число электронов в элементарном процессе равно 2.

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(Cl_2/2Cl^-) - \varphi^\circ(Br_2/2Br^-)$$

$$K_{r/o}(\text{I}) = \frac{2F[\varphi^\circ(Cl_2/2Cl) - \varphi^\circ(Br_2/2Br^-)]}{RT}.$$

$$K(\text{II}) = \frac{K_s^2(AgBr)}{K_{r/o}(\text{II})}.$$

**Таблица 18.2.** Стандартные редокс-потенциалы некоторых редокс-гетерогенных систем при 298 K

| Окисленная форма/Восстановленная форма | $n$ | $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|
| $AgBr/Ag + Br^-$ | 1 | +0,0713 |
| $Ag_2C_2O_4/2Ag + C_2O_4^{2-}$ | 2 | +0,465 |
| $AgCl/Ag + Cl^-$ | 1 | +0,22 |
| $AgI/Ag + I^-$ | 1 | −0,15 |
| $Co(OH)_3/Co(OH)_2 + OH^-$ | 1 | +0,17 |
| $Cu^{2+} + I^-/CuI$ | 1 | +0,86 |
| $CuI/Cu + I^-$ | 1 | −0,185 |
| $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2 + OH^-$ | 1 | −0,56 |
| $Hg_2Cl_2/2Hg + 2Cl^-$ | 2 | +0,27 |

Для характеристики редокс-гетерогенных процессов редко пользуются общими константами равновесий, поскольку для многих редокс-систем, включающих осадки, определены стандартные редокс-потенциалы, некоторые из них приведены в табл. 18.2.

Характерным примером редокс-гетерогенных систем является хлорсеребряный электрод сравнения, применяемый в потенциометрии. Как будет более подробно показано в главе 22, электроды сравнения должны иметь практически постоянный потенциал. Хлорсеребряный электрод представляет собой покрытую слоем хлорида серебра серебряную проволоку, помещенную в раствор хлорида калия.

Если в собранном гальваническом элементе измерительный электрод — катод, то хлорсеребряный электрод функционирует как анод:

$$Ag,\ AgCl \mid Cl^-,\ c(Cl^-) = \text{const} \parallel \text{измерительный электрод}.$$

В нем протекает полуреакция окисления, в ходе которой образующиеся ионы серебра связываются в малорастворимое соединение:

$$Ag - e^- + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

Этим предотвращается накопление ионов серебра сверх количества, определяемого растворимостью хлорида серебра в присутствии одноименного иона (постоянство концентрации ионов серебра очень важно, так как от нее зависит потенциал серебряной проволоки, т. е. электрода).

Если же измерительный электрод — анод, то хлорсеребряный электрод функционирует как катод:

$$\text{измерительный электрод} \parallel Cl^-,\ c(Cl^-) = \text{const} \mid Ag,\ AgCl$$

В нем протекает полуреакция восстановления

$$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$$

Очевидно, что постоянство потенциала хлорсеребряного электрода поддерживает совмещенное редокс-гетерогенное равновесие, а сам электрод можно рассматривать как редокс-гетерогенную буферную систему.

## 18.6. Редокс-лигандообменные равновесия и процессы

В элементарном курсе химии изучается реакция «серебряного зеркала» — качественная реакция на альдегидную группу:

$$R{-}C(O)H + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 2Ag + RCOO^- + NH_4^+ + 3NH_3 + H_2O$$

Реакция «серебряного зеркала» — типичный редокс-лигандообменный процесс: объектом конкуренции является ион серебра ($Ag^+$), а конкурирующими частицами — электрон ($e^-$) и лиганд ($NH_3$).

Процесс, аналогичный реакции «серебряного зеркала», используется при изготовлении серебряных зеркал. Для золочения различных изделий часто используют восстановление дицианоаурата(I) калия $K[Au(CN)_2]$, а для покрытия платиной — восстановление гексахлорплатиновой кислоты $H_2[PtCl_6]$.

Процессы, в которых совмещены окислительно-восстановительные реакции и реакции комплексообразования, широко распространены в живых системах. Один из транспортных белков плазмы крови — трансферрин — переносит железо и некоторые другие биогенные металлы (хром, марганец) в виде $Me^{3+}$. Образование комплекса с трансферрином сопровождается процессами окисления ионов металлов: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$; $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$. После доставки иона металла к месту синтеза фермента или другого металлсодержащего соединения происходит разрушение комплекса металла с трансферрином с одновременным восстановлением: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$; $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$.

Лигандное окружение атома металла в комплексах существенно влияет на величину редокс-потенциала пары, образуемой окисленной и восстановленной формами центрального атома.

В случае связывания ионов окисленной и восстановленной форм в прочные комплексные соединения происходит снижение их активностей, при этом возможны два варианта.

1. Величина константы устойчивости комплексного соединения с восстановленной формой будет больше аналогичной величины для окисленной формы. Величина редокс-потенциала в этом случае увеличивается. Например, 1,10-фенантролин образует комплексные соединения как с $Fe^{3+}$, так и с $Fe^{2+}$, причем более устойчивым является комплекс с $Fe^{2+}$. В результате связывания восстановленной формы в большей степени, чем окисленной, отношение $a(Fe^{3+})/a(Fe^{2+})$ в уравнении Нернста становится больше 1 и редокс-потенциал системы возрастает с 0,77 В до 1,19 В. В примере 17.9 было показано, что ионы железа(III) окисляют в стандартном состоянии иодид-ионы, но не окисляют бромид-ионы. Образовавшаяся же редокс-система может окислить не только иодид-ионы, но и бромид-ионы:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(Fe^{3+}\text{-фенантролин}/Fe^{2+}\text{-фенантролин}) - \varphi^\circ(Br_2/2Br^-) = 1{,}19\ \text{В} - 1{,}01 = 0{,}18\ \text{В};$$

$$\Delta\varphi^\circ > 0,\ \Delta G^\circ < 0.$$

2. Величина константы устойчивости комплексного соединения с окисленной формой будет больше аналогичной величины с восстановленной формой. Величина редокс-потенциала должна в этом случае уменьшаться. Цианид-ион $CN^-$, например, также образует комплексные соединения как с окисленной, так и с восстановленной формой той же редокс-системы — гексацианоферраты. Более прочным является соединение с окисленной формой — $K_{\text{нест}}([Fe(CN)_6]^{3-}) < K_{\text{нест}}([Fe(CN)_6]^{4-})$, вследствие чего отношение $a(Fe^{3+})/a(Fe^{2+})$ в уравнении Нернста становится меньше 1, редокс-потенциал уменьшается до 0,36 В. Такая редокс-система в стандартном состоянии не может окислить иодид-ионы:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) - \varphi^\circ(I_2/2I^-) = 0{,}36\ \text{В} - 0{,}54 = -0{,}18\ \text{В};$$

$$\Delta G^\circ > 0.$$

Редокс-потенциалы, характеризующие окислительно-восстановительные свойства системы в присутствии комплексообразователей, не являются стандартными по отношению к исходной редокс-системе, но являются стандартными по отношению к вновь образуемым системам. Так, редокс-потенциал $\varphi = 0{,}36$ В в рассмотренном выше примере будет стандартным редокс-потенциалом системы $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$. Стандартные редокс-потенциалы некоторых редокс-систем, представленных комплексными ионами, можно найти в табл. 17.2.

Уникальную роль в живых системах играют две редокс-системы: $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ и $Cu^{2+}/Cu^{+}$. В паре $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ биолиганды стабилизируют в большей степени окисленную форму, в связи с чем у природных редокс-систем, содержащих железо, мидпойнт-потенциал всегда ниже 0,771 В. В паре $Cu^{2+}/Cu^{+}$ биолиганды преимущественно стабилизируют восстановленную форму, поэтому медьсодержащие природные соединения часто имеют мидпойнт-потенциал выше 0,159 В. Благодаря этому редокс-системы, имеющие в своем составе медь или железо, перекрывают достаточно широкий диапазон значений редокс-потенциалов, что позволяет им вступать со многими субстратами в редокс-процессы, сопровождающиеся умеренными значениями $\Delta\varphi$.

Особую роль в метаболизме играют цитохромы — переносчики электронов на конечном этапе электронотранспортной цепи. Цитохромы представляют собой железопорфирины, различающиеся некоторыми деталями строения. Вариации в структуре биолигандов, образующих цитохромы, вызывают различия в величинах мидпойнт-потенциалов цитохромов (табл. 18.3).

Цитохромы выстроены в порядке возрастания редокс-потенциала. Все цитохромы, кроме цитохрома $a_3$, являются одноэлектронными переносчиками, так как содержат только один атом железа в молекуле. Этот атом способен в осциллирующем режиме менять степень окисления: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и т. д. Во всех цитохромах, кроме цитохрома $a_3$, все шесть мест в координационной сфере атома железа заняты донорными атомами биолиганда. Транспорт электрона от субстрата

**Таблица 18.3.** Мидпойнт-потенциалы некоторых биокомплексных редокс-систем, содержащих ионы металлов, при 298 K

| Редокс-система | $\varphi^{\circ}$, В |
|---|---|
| Цитохром $a_3$ ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$) | +0,55 |
| Гемоцианин ($Cu^{2+}/Cu^{+}$) | +0,54 |
| Цитохром f ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$) | +0,37 |
| Цитохром a ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$) | +0,29 |
| Цитохром c ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$) | +0,254 |
| Цитохром $c_1$ ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$) | +0,21 |
| Метгемоглобин ($Fe^{3+}$)/Гемоглобин ($Fe^{2+}$) | +0,17 |
| Миоглобин ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$) | +0,04 |
| Ферредоксин ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$) | −0,43 |

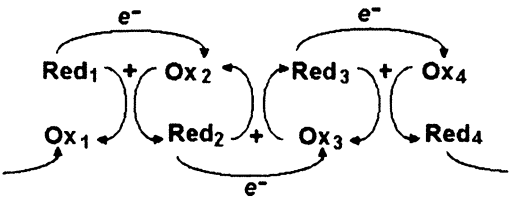



**Схема 18.1.** Осциллирующий режим работы цитохромов в электронотранспортной цепи

к молекуле кислорода осуществляется благодаря повторяющимся обратимым редокс-реакциям. Присоединение электрона к молекуле цитохрома и его отдача вызывают изменения лишь электронной конфигурации атома металла, не затрагивая глубинные структуры биолигандов. На схеме 18.1 показан фрагмент электронотранспортной цепи.

Ионы цинка в избыточной концентрации способны блокировать дыхательную цепь на сегменте между цитохромами b и c, содержащем негемовое железо. В этом случае цинк может вытеснять железо.

Цитохром $a_3$ — последний переносчик электронов в электронотранспортной цепи. В отличие от других цитохромов он имеет одно вакантное место в координационной сфере, которое может быть занято молекулой кислорода. Таким образом, электроны от цитохрома $a_3$ переносятся на молекулу кислорода, в результате чего образуется вода, и окисление органических субстратов тем самым заканчивается. Цитохром $a_3$ содержит, помимо атомов железа, атомы меди. Цианиды образуют прочное комплексное соединение с цитохромом $a_3$, занимая вакантное место в координационной сфере железа, предназначенное для акцептирования кислорода на терминальном участке электронотранспортной цепи. Таким образом, в случае отравления синильной кислотой и ее солями даже при избытке кислорода становится невозможным его восстановление из-за блокады электронотранспортной цепи.

Цитохром *c* используется в качестве лекарственного препарата при гипоксии: асфиксии новорожденных, бронхиальной астме, сердечной недостаточности, ишемической болезни сердца, инфекционном гепатите.

Редокс-лигандообменные процессы могут лежать в основе как токсического действия, так и детоксикационных процедур. Приведем такие примеры. При действии на гемоглобин нитритов проявляется сочетание токсических окислительно-восстановительного и лигандообменного механизмов, так как образующийся в результате редокс-процесса оксид азота(II) связывает в стабильный комплекс (нитрозогемоглобин) неокислившийся гемоглобин:

$$Hb(Fe^{2+}) + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow Hb(Fe^{3+}) + NO + H_2O$$

Метгемоглобин

$$Hb(Fe^{2+}) + NO \rightarrow Hb(Fe^{2+})\text{–}NO$$

Нитрозогемоглобин

Для восстановления метгемоглобина часто применяют метиленовый синий (формула приведена в разделе 17.7). При введении небольших доз метиленового синего под действием лактата он восстанавливается, в результате чего образуется бесцветная восстановленная форма. Она и оказывает деметгемоглобинообразующий эффект. При введении больших доз метиленового синего он способен сам окислять гемоглобин, что используется для детоксикации при отравлении цианидами, поскольку цианиды образуют с метгемоглобином более прочный комплекс, чем с цитохромом $a_3$. Иными словами, часть гемоглобина переводят в метгемоглобин для связывания цианидов.

## 18.7. Сочетание трех разнотипных процессов и более

На практике часто приходится сталкиваться с более сложными сочетаниями частных равновесий. Один из таких примеров приводится ниже. Для реакции $[Ag(NH_3)_2]OH + 3HCl \leftrightarrows AgCl + 2NH_4Cl + H_2O$, в которой совмещаются гетерогенный процесс $AgCl \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-$, два протолитических процесса $H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$; $NH_4^+ \leftrightarrows NH_3 + H^+$ и процесс замещения лигандов $[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3$ (все процессы представлены в диссоциативном виде) выражение для общей константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{K_н([Ag(NH_3)_2]^+)}{K_s(AgCl)K_a(H_2O)K_a^2(NH_4^+)}.$$

Необходимо обратить внимание, что константа кислотности воды $K_a(H_2O)$ не равна константе автопротолиза воды $K_w$ и рассчитывается по формуле:

$$K_a(H_2O) = \frac{K_w}{c(H_2O)} = 1 \cdot 10^{-14} : 55{,}6 = 18 \cdot 10^{-16}.$$

**Пример 18.10.** Вычислите константу равновесия реакции оксалата кальция с раствором $Na_2H_2Y$ ($Y^{4-}$ — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты): а) в отсутствие протолитической буферной системы; б) в присутствии аммиачного буфера. Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

*Решение.* Запишем уравнение реакции при условии отсутствия буферной системы:

$$CaC_2O_4 + H_2Y^{2-} \leftrightarrows CaY^{2-} + H_2C_2O_4(l)$$

Во втором случае образующаяся щавелевая кислота будет связываться с одним из компонентов аммиачной буферной системы — аммиаком:

$$H_2C_2O_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2C_2O_4$$

Таким образом, во втором случае суммарное уравнение взаимодействия оксалата кальция с раствором $Na_2H_2Y$ в ионном виде выглядит следующим образом:

$$CaC_2O_4 + H_2Y^{2-} + 2NH_3 \leftrightarrows CaY^{2-} + 2NH_4^+ + C_2O_4^{2-} \text{(II)}$$

Как уже было показано ранее, общая константа кислотности многоосновных кислот равна произведению констант кислотности по каждой ступени. Таким образом,

$$K_a(H_2Y^{2-}/Y^{4-}) = K_a(H_2Y^{2-})K_a(HY^{3-}) = 6{,}9\cdot10^{-7}\cdot5{,}5\cdot10^{-11} = 3{,}8\cdot10^{-17};$$

$$K_a(H_2C_2O_4/C_2O_4^{2-}) = K_a(H_2C_2O_4)\cdot K_a(HC_2O_4^-) = 5{,}6\cdot10^{-2}\cdot5{,}4\cdot10^{-5} = 3{,}02\cdot10^{-6}.$$

Запишем для уравнений (I) и (II) выражение общей константы совмещенного равновесия:

$$K(\text{I}) = \frac{K_s(CaC_2O_4)K_{a,общ}(H_2Y^{2-})}{K_{нест}(CaY^{2-})K_{a,общ}(H_2C_2O_4)};$$

$$K(\text{II}) = \frac{K_s(CaC_2O_4)K_{a,общ}(H_2Y^{2-})}{K_{нест}(CaY^{2-})K_a^2(NH_4^+)}.$$

Вычисления, произведенные после подстановки табличных величин $K_s$, $K_{нест}$, $K_a$ и рассчитанных $K_{a,общ}$ для $H_2Y^{2-}$ и $H_2C_2O_4$, дают следующий результат:

$$K(\text{I}) = \frac{2{,}3\cdot10^{-9}\cdot3{,}8\cdot10^{-17}}{2{,}6\cdot10^{-11}\cdot3{,}02\cdot10^{-6}} = 1{,}1\cdot10^{-9};$$

$$K(\text{II}) = \frac{2{,}3\cdot10^{-9}\cdot3{,}8\cdot10^{-17}}{2{,}6\cdot10^{-11}\cdot(5{,}75\cdot10^{-10})^2} = 7{,}3\cdot10^{3}.$$

Оксалат кальция в растворе натриевой соли ЭДТА в отсутствии буферной системы практически не растворяется ($K = 1{,}1\cdot10^{-9}$), но растворяется в присутствии буферной системы ($K = 7{,}3\cdot10^{3}$).

Работа гальванического элемента Лекланше описывается суммарным уравнением:

$$Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 \rightarrow [Zn(NH_3)_2Cl_2] + 2MnO(OH)$$

Очевидно, что в этом процессе сочетаются кислотные свойства иона аммония, осаждение метагидроксида марганца(III), образование комплекса дихлородиамминцинка, окисление цинка и восстановление оксида марганца(IV).

Многие метаболические процессы также представляют собой совмещение трех разнотипных процессов и более.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

18.1. Приведите примеры медико-биологического профиля совмещения следующих типов равновесий: а) протолитического и редокс; б) редокс и лигандообменного; в) протолитического и гетерогенного; г) гетерогенного и лигандообменного.

18.2. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией веществ: цитратный комплекс кальция и комплекс кальция с ЭДТА. Для разрушения какого комплекса требуется большая концентрация сульфата натрия?

18.3. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией и объемом: нитрат диамминсеребра(I) и дитицианоаргентат(I) калия. Для осаждения иодида серебра из какого комплекса требуется большая масса иодида аммония?

18.4. Для растворения какого осадка: карбоната кальция или сульфата кальция требуется бóльшая концентрация ЭДТА?

18.5. Для растворения вольфрамата меди $CuWO_4$ требуется меньшая концентрация аммиака, чем для растворения хромата меди $CuCrO_4$. Какая из этих солей имеет меньшее значение константы растворимости?

18.6. Для растворения оксалата меди(II) требуется меньшая концентрация соляной кислоты, чем для растворения оксалата железа(II). Какой из этих оксалатов имеет бóльшее значение константы растворимости?

18.7. Константы растворимости солей $XA_2$ и $XB_2$ примерно равны. Известно, что $pK_a(HA) < pK_a(HB)$. Растворение какой из двух солей начнется при большем значении pH?

18.8. Молярная концентрация какой кислоты — азотной или муравьиной — должна быть больше для растворения осадка хромата стронция?

18.9. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией: хлорида диамминсеребра(I) и бромида диамминсеребра(I). Образование осадка из какого раствора требует меньшего значения pH?

18.10. Имеются два раствора с одинаковой молярной концентрацией: нитрата тетраамминмеди(II) и нитрата тетраамминкадмия. Образование осадка из какого раствора требует большего значения концентрации ионов гидроксония?

18.11. Объясните, почему сульфид меди(II) не растворяется в соляной кислоте, но растворяется в азотной кислоте.

18.12. Приведите полуреакции, иллюстрирующие редокс-амфотерность пероксида водорода: а) в щелочной среде; б) в кислой среде.

18.13. В кислой или щелочной среде окислительные свойства пероксида водорода выражены сильнее? Ответ подтвердите справочными данными.

18.14. Восстановительные или окислительные свойства пероксида водорода выражены явно в щелочной среде? Ответ подтвердите справочными данными.

18.15. Расположите следующие редокс-системы в порядке увеличения их восстановительной способности: оксалоацетат/малат, фумарат/сукцинат, пируват/лактат.

18.16. Объясните, почему нитрат-ион не окисляет ион железа(II) в растворе с pH ≈ 7,0, но окисляет в растворе с pH ≈ 1,0.

18.17. Какие галогенид-ионы окисляются перманганатом калия в стандартном состоянии в подкисленном растворе, но не окисляются в нейтральном растворе? Ответ поясните.

18.18. Приведите пример разрушения комплексного соединения за счет окислительно-восстановительной реакции. Приведите для этого процесса выражение константы равновесия.

18.19. Приведите пример совмещения редокс- и гетерогенного равновесий, в котором объектом конкуренции являются ионы $Fe^{2+}$. Укажите конкурирующие частицы. Сделайте прогноз относительно того, какой процесс будет преобладающим.

18.20. Приведите пример совмещения протолитического и лигандообменного равновесий, в котором объектом конкуренции являются молекулы аммиака. Укажите конкурирующие частицы. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

18.21. Приведите пример совмещения протолитического и гетерогенного равновесий, в котором объектом конкуренции являются гидрофосфат-ионы. Укажите конкурирующие частицы. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

18.22. Приведите пример совмещения лигандообменного и гетерогенного равновесий, в котором конкурирующими между собой частицами являются цитрат-ион и гидрофосфат-ион. Укажите объект конкуренции. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

18.23. Приведите пример совмещения лигандообменного и гетерогенного равновесий, в котором объектом конкуренции являются ионы серебра(I). Укажите конкурирующие частицы. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

18.24. Приведите пример совмещения протолитического и гетерогенного равновесий, в котором объектом конкуренции являются карбонат-ионы. Укажите конкурирующие частицы. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

18.25. Приведите пример совмещения протолитического и гетерогенного равновесий, в котором объектом конкуренции являются ионы $OH^-$. Укажите конкурирующие частицы. Напишите в общем виде (без подстановки справочных величин) выражение для общей константы такого совмещенного равновесия.

18.26. Изменится ли потенциал редокс-электрода, если к раствору, содержащему: а) гидрофосфатные комплексы Fe(II) и Fe(III), добавить раствор цианида калия; б) цианидные комплексы Fe(II) и Fe(III), добавить гидрофосфат натрия? Ответ поясните.

18.27. Объясните, почему присутствие цианид-ионов облегчает окисление кобальта(II) до кобальта(III) и восстановление ионов меди(II) в медь(I).

18.28. Сульфит магния растворяется в подкисленном растворе перманганата калия. Укажите: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

18.29. Оксалат кальция растворяется в соляной кислоте, но не растворяется в уксусной кислоте. Укажите в каждом из двух случаев: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

18.30. При добавлении к раствору гексафтороалюмината натрия концентрированной серной кислоты образуется сульфат алюминия. Укажите: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

18.31. Бромид серебра растворяется в растворе тиосульфата натрия. Укажите: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

18.32. Известно, что иодид серебра растворяется в растворе тиосульфата натрия, но не растворяется в растворе аммиака. Укажите, в каком направлении будут протекать процессы в системах, содержащих следующие вещества:
а) $[Ag(NH_3)_2]OH$ и KI; б) $K[AgS_2O_3]$ и $NH_3$; в) AgI и $Na_2S_2O_3$?

18.33. При добавлении к суспензии хлорида серебра цинковой пыли происходит переход цинка в раствор в виде ионов. Укажите: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

18.34. При добавлении к раствору дицианоаргентата калия цинковой пыли происходит переход цинка в состав комплексного аниона. Укажите: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

18.35. Напишите уравнения реакций гидролиза сульфида калия и сульфида алюминия. В каком из двух случаев совмещаются разнотипные равновесия? Укажите для этого случая: а) какие типы равновесий совмещаются; б) объект конкуренции; в) конкурирующие частицы; г) какой процесс преобладает.

18.36. Значения стандартного редокс-потенциала равны: для системы $CdCO_3/Cd + CO_3^{2-}$ $\varphi^\circ = -0{,}74$ В, а для системы $CdS/Cd + S^{2-}$ $\varphi^\circ = -1{,}17$ В. Какой осадок — $CdCO_3$ или CdS — имеет меньшую константу растворимости?

18.37. Сульфид кобальта(II) растворяется хуже карбоната кобальта(II). Стандартный редокс-потенциал какой системы — $CoCO_3/Co + CO_3^{2-}$ или $CoS/Co + S^{2-}$ — имеет меньшее значение?

18.38. На примере гемоглобина покажите совмещенные однотипные и разнотипные равновесия; какие конкурирующие между собой процессы будут в этих случаях преобладать.

18.39. Вычислите константы равновесия взаимодействия твердого хлорида серебра с растворами: а) цианида калия; б) тиоцианата калия. Сделайте заключение о возможности протекания процессов в стандартном состоянии и при условии избытка лигандов.

18.40. Вычислите константы равновесия взаимодействия твердого фторида лития с водными растворами а) хлороводорода; б) уксусной кислоты. Сделайте заключение о возможности протекания процессов в стандартном состоянии и при условии избытка кислоты.

18.41. Вычислите константы равновесия процессов растворения оксалата кадмия и оксалата магния в растворе, содержащем натрие-

вую соль ЭДТА: а) в отсутствии протолитической буферной системы; б) в присутствии аммиачной буферной системы. Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

18.42. Вычислите константы равновесия процессов взаимодействия с оксалатом натрия: а) $BaNa_2Y$; б) $MgNa_2Y$ ($Y^{4-}$ — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты). Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

18.43. Вычислите константы равновесия процессов растворения в соляной кислоте: а) карбоната кальция; б) сульфита кальция; в) оксалата кальция. Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

18.44. Вычислите константы равновесия процессов растворения в соляной кислоте: а) карбоната бария; б) карбоната магния. Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

18.45. Вычислите константу равновесия взаимодействия карбоната бария с фтороводородной кислотой.

18.46. Вычислите $\Delta G^\circ$ (298 K) для процессов взаимодействия фосфата кальция с уксусной кислотой при условии, что образуется: а) гидрофосфат кальция; б) дигидрофосфат кальция. Сделайте заключение о практической осуществимости этих процессов.

18.47. Вычислите константы равновесия процессов растворения в водном растворе аммиака следующих осадков: а) гидроксида меди(II); б) гидроксида цинка. Являются ли эти реакции обратимыми? Ответ поясните.

18.48. Оцените возможность растворения в хлориде аммония осадков: а) гидроксида алюминия; б) гидроксида марганца(II). Ответ подтвердите расчетом величины константы равновесия.

18.49. Вычислите $\Delta G^\circ$ (298 K) растворения бромида свинца(II) в растворе, содержащем: а) $Na_2H_2Y$; б) $CaNa_2Y$ ($Y^{4-}$ — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты).

18.50. Вычислите $\Delta G^\circ$ (298 K) для реакций цианида калия с твердым: а) оксалатом железа(II); б) сульфидом железа(II). Являются ли эти реакции обратимыми?

18.51. Может ли уксусная кислота разрушить комплекс $[Ag(NH_3)_2]Cl$? Ответ подтвердите расчетом величины константы равновесия.

18.52. Можно ли разрушить комплекс $K_2[PbI_4]$ действием нитрата серебра? Ответ подтвердите расчетом величины константы равновесия.

18.53. Смесь карбоната магния и карбоната кальция обработали раствором, в котором концентрации цитратных комплексов магния

и кальция составили по 0,1 моль/л. Как изменится состав твердой фазы? Ответ подтвердите расчетом величины $\Delta G$.

18.54. Над твердой фазой, содержащей смесь карбоната кадмия и карбоната кальция, содержится раствор, в котором концентрации комплексов с ЭДТА равны: а) $c(\text{Ca-ЭДТА}^{2-}) = 0{,}005$ моль/л, $c(\text{Cd-ЭДТА}^{2-}) = 1$ моль/л; б) $c(\text{Ca-ЭДТА}^{2-}) = 1$ моль/л, $c(\text{Cd-ЭДТА}^{2-}) = 0{,}005$ моль/л. Вычислите для этих условий $\Delta G$ процесса и укажите, как будет изменяться в том и другом случае состав твердой фазы.

18.55. Вычислите $\Delta G$ (298 K) процесса
$MnS + 2CH_3COOH \leftrightarrows H_2S + Mn(CH_3COO)_2$
при условии, что $П_c$ равно: а) 0,4; б) 40. Укажите в каждом случае направление процесса.

18.56. Вычислите $\Delta G$ (298 K) процесса $BaF_2 + 2HCl \leftrightarrows BaCl_2 + 2HF$ при условии, что $П_c$ равно: а) 0,25; б) 25. Укажите в каждом случае направление процесса.

18.57. Процесс $Ni(CN)_2 + 2KCN \leftrightarrows K_2[Ni(CN)_4]$ характеризуется $\Delta G^\circ = -48{,}4$ кДж/моль. Используя значение константы нестойкости тетрацианоникколат-иона, вычислите константу растворимости цианида никеля.

18.58. Константа равновесия реакции
$[Ni(NH_3)_4]Cl_2 + Na_2C_2O_4 \leftrightarrows NiC_2O_4 + 4NH_3 + 2NaCl$
равна 85 (298 K). Используя значение константы нестойкости тетраамминникель-иона, вычислите константу растворимости оксалата никеля.

18.59. Сделайте заключение о возможности растворения оксалата кальция в: а) хлорной воде; б) растворе иода. Ответ подтвердите константой равновесия.

18.60. Сделайте заключение о возможности растворения оксалата бария в подкисленном растворе перманганата калия. Ответ подтвердите константой равновесия.

18.61. Сделайте заключение о возможности растворения карбоната железа(II) в подкисленном растворе перманганата калия. Ответ подтвердите константой равновесия.

18.62. При какой концентрации сульфида натрия начнет выпадать осадок из раствора тетрацианокадмиата(II) калия с концентрацией 0,1 моль/л, содержащего избыток цианид-ионов, равный 0,08 моль/л? Ответ подтвердите расчетом.

18.63. Выпадет ли осадок соли серебра при прибавлении к 1 л раствора нитрата диамминсеребра(I) с концентрацией 0,1 моль/л, содер-

жащему избыток аммиака 1 моль/л: а) 0,01 ммоль KBr; б) 0,01 ммоль KI. Ответ подтвердите расчетами.

18.64. Какое количество вещества аммиака должно содержаться в 1,5 л раствора нитрата диамминсеребра(I) с концентрацией 0,1 моль/л, чтобы прибавление хлорида калия массой 1,5 г не вызвало выпадения осадка?

18.65. Какую массу хлорида натрия можно добавить к 2 л раствора нитрата диамминсеребра(I) с концентрацией 0,5 моль/л, содержащего 0,05 моль/л аммиака, до начала выпадения осадка?

18.66. Соотношение концентраций $НАД^+$/НАД-Н в цитоплазме клеток печени сытых крыс составляет 725, при голодании оно снижается до 208. Вычислите для каждой из систем величину редокс-потенциала и сравните их окислительную способность. T = 298 K, pH 7.

18.67. В клетках печени отношение концентраций $НАДФ^+$/НАДФ-Н равно 0,01; а $НАД^+$/НАД-Н примерно 700. Вычислите редокс-потенциал каждой из этих систем и сравните их восстановительную способность. T = 298 K, pH 7.

18.68. Рассчитайте отношение концентраций окисленной и восстановленной форм следующих биологических редокс-систем (T = 298 K): а) цитохром c, если редокс-потенциал равен 0,24 В; б) гемоцианин, если редокс-потенциал равен 0,52 В; в) миоглобин, если редокс-потенциал равен 0 В; г) ферредоксин, если редокс-потенциал равен 0,45 В; д) цитохрома $a_3$, если редокс-потенциал равен 0,52 В; е) цитохром $c_1$, если редокс-потенциал равен 0,18 В.

18.69. Рассчитайте значения константы равновесия (T = 298 K) реакций переноса электрона: а) от цитохрома $c_1$ к цитохрому c; б) от цитохрома c к цитохрому a; в) от цитохрома a к цитохрому f.

18.70. Фермент лактатдегидрогеназа катализирует реакцию:
пируват-ион + $НАДН^+$ + $H^+$ ⇆ лактат-ион + $НАД^+$
Сколько электронов передается с восстановителя на окислитель? Рассчитайте константу равновесия этой реакции при 25 °C.

18.71. Рассчитайте отношение констант равновесия реакции переноса электрона от цитохрома c к цитохрому a и от цитохрома a к цитохрому $a_3$.

18.72. Будет ли протекать окисление нитрит-иона перманганатом калия при концентрациях $NO_2^-$, $NO_3^-$, $Mn^{2+}$ и $MnO_4^-$, равных 0,1 моль/л при pH 6,0 и температуре 298 K? Ответ подтвердите расчетом.

18.73. Рассчитайте количество вещества цитохрома $c_1$ в окисленной форме, которое может образоваться из соответствующей восстановленной формы за счет энергии, освобождаемой при окислении глюкозы до углекислого газа в количестве $1 \cdot 10^{-8}$ моль.

18.74. Концентрации углекислого газа, ацетат- и пируват-ионов равны между собой. Как изменится редокс-потенциал системы при восстановлении $^1/_5$ части пируват-ионов до ацетат-ионов в буферном растворе, поддерживающем pH 7,0, при 25 °C?

18.75. Концентрации лактат- и пируват-ионов равны между собой. Как изменится редокс-потенциал при окислении 20% лактат-ионов до пируват-ионов в буферном растворе, поддерживающем pH 7,0 при 25 °C?

18.76. Редокс-потенциал системы $НАДФ^+$/НАДФ-H при 298 K и pH 7,0 равен −0,3 В. Как изменится редокс-потенциал при окислении $^1/_{20}$ части НАДФ-H?

18.77. Редокс-потенциал системы $НАД^+$/НАД-H при 298 K и pH 7,0 равен −0,35 В. Как изменится редокс-потенциал при восстановлении 15% $НАД^+$?

18.78. Концентрация пируват-иона в два раза превышает концентрацию лактат-иона. Рассчитайте редокс-потенциал системы при pH 6,5 и температуре 25 °C.

18.79. При каком значении pH редокс-потенциал системы, содержащей в эквимолярном соотношении фумарат и сукцинат-ионы, равен 0 В при 298 K?

18.80. Редокс-потенциал системы ФАД/$ФАД\text{-}H_2$ при 298 K и pH 7,0 равен 0,2 В. Чему он станет равным при уменьшении pH на 0,5 единицы при условии, что концентрации окислителя и восстановителя не изменились?

18.81. Редокс-потенциал системы $НАДФ^+$/НАДФ-H при 298 K и pH 7,0 равен 0,3 В. Как надо изменить pH, не изменяя соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм, чтобы редокс-потенциал стал равным мидпойнт-потенциалу этой системы?

# Глава 19

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

## 19.1. Поверхности раздела фаз

Поверхностными явлениями называют процессы, происходящие на границе раздела фаз и обусловленные особенностями состава и строения поверхностного слоя. Поверхностный слой, возникающий на границе различных фаз, представляет собой промежуточную фазу толщиной в несколько молекулярных диаметров. В этом слое свойства сильно различаются от точки к точке (рис. 19.1). В том случае, если поверхностный слой имеет толщину, примерно равную диаметру молекулы, его называют *мономолекулярным*.

Все поверхности раздела в зависимости от агрегатного состояния граничных фаз делят на два класса:

1) подвижные поверхности раздела между жидкостью и газом (ж–г) и двумя несмешивающимися жидкостями (ж–ж);

2) неподвижные поверхности раздела между твердым телом и газом (т–г), твердым телом и жидкостью (т–ж), твердым телом и твердым телом (т–т).

Площадь поверхности раздела системы с данной массой возрастает с уменьшением размеров ее частей. Например, площадь поверхности

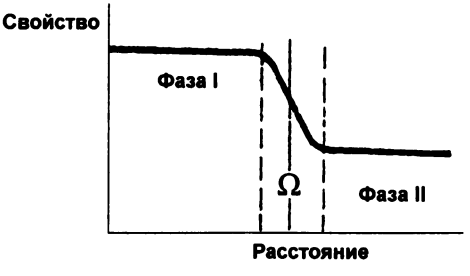



**Рис. 19.1.** Изменение свойств по мере удаления от поверхности раздела фаз. Ω — переходная область (поверхностный слой)

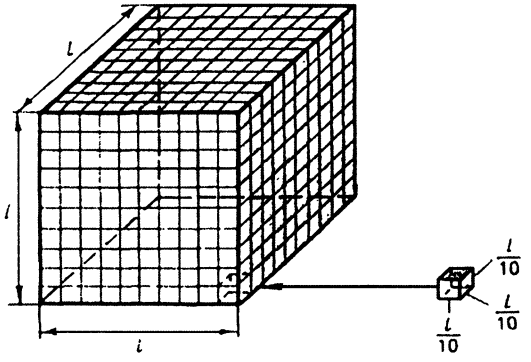



**Рис. 19.2.** Изменение суммарной поверхности единицы объема при измельчении: число маленьких кубов 1000; поверхность большого куба $6l^2$; поверхность малого куба $6 \cdot 10^{-2} l^2$; суммарная поверхность малых кубов $1000 \cdot 6 \cdot 10^{-2} l^2 = 60l^2$

твердого тела, имеющего форму куба объемом 1 см$^3$, равна 6 см$^2$. При измельчении суммарный объем и масса всех кубиков остаются теми же самыми (рис. 19.2), тогда как суммарная площадь поверхности возрастает (табл. 19.1). Влияние поверхности раздела фаз на свойства системы возрастает с увеличением удельной поверхности.

Величина, измеряемая суммарной площадью граничной поверхности фазы ($S_{\text{сумм}}$), отнесенной к ее объему(V), называется *удельной поверхностью* ($S_{\text{уд}}$) фазы.

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{сумм}}/V. \qquad (19.1)$$

Общую энергию Гиббса $G$ системы можно разделить на два слагаемых — энергию Гиббса объемной фазы $G_v$ и поверхностную энергию Гиббса $G_s$:

**Таблица 19.1.** Рост поверхности раздела с уменьшением размеров частиц

| Длина ребра, м | Число кубиков | Суммарная площадь, м$^2$ |
|---|---|---|
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 1 | $6 \cdot 10^{-4}$ |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | $10^3$ | $6 \cdot 10^{-3}$ |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | $10^6$ | $6 \cdot 10^{-2}$ |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | $10^9$ | $6 \cdot 10^{-1}$ |
| $1 \cdot 10^{-6}$ | $10^{12}$ | $6 \cdot 10^{0}$ |
| $1 \cdot 10^{-7}$ | $10^{15}$ | $6 \cdot 10^{1}$ |
| $1 \cdot 10^{-8}$ | $10^{18}$ | $6 \cdot 10^{2}$ |
| $1 \cdot 10^{-9}$ | $10^{21}$ | $6 \cdot 10^{3}$ |

$$G = G_v + G_s. \quad (19.2)$$

Энергия Гиббса объемной фазы пропорциональна ее массе, а, следовательно, объему, занимаемому системой:

$$G_v = kV. \quad (19.3)$$

Поверхностная энергия Гиббса системы пропорциональна площади межфазной поверхности:

$$G_s = \sigma S, \quad (19.4)$$

где $G_s$ — поверхностная энергия Гиббса системы, Дж; $\sigma$ — коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением, $\dim \sigma = MT^{-2}$ , единица измерения — джоуль на квадратный метр (Дж/м$^2$) или ньютон на метр (Н/м); $S$ — площадь межфазной поверхности, м$^2$.

## 19.2. Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение $\sigma$ есть величина, численно равная энергии Гиббса, приходящейся на единицу площади поверхностного слоя и, следовательно, численно равная работе, которую необходимо совершить для образования единицы поверхности раздела фаз при постоянной температуре.

С учетом (19.1), (19.3) и (19.4) уравнение (19.2) принимает вид:

$$G/V = k + \sigma S_{уд}.$$

Из этого уравнения следует, что энергия Гиббса в расчете на единицу объема системы линейно возрастает с увеличением удельной поверхности системы. При малых значениях удельной поверхности $S_{уд}$ можно пренебречь поверхностной энергией Гиббса по сравнению с общей энергией Гиббса системы. При больших значениях $S_{уд}$ необходимо учитывать поверхностную энергию Гиббса.

Живые организмы представляют собой системы с очень развитыми поверхностями раздела, к которым относят кожные покровы, поверхность стенок кровеносных сосудов, слизистые оболочки, клеточные мембраны, мембраны ядер, митохондрий, лизосом и т. д. Так, например, поверхность кожи взрослого человека составляет 1,5–1,6 м$^2$, площадь поверхности эритроцитов всей крови человека составляет 2500–3800 м$^2$, площадь поверхности капилляров печени — около 400 м$^2$, площадь поверхности альвеол — около 1000 м$^2$, поверхность скелета — около 2 тыс. км$^2$. Известно, что многие жизненно важные биохимические процессы в организме протекают на поверхности биологических мембран, поэтому для понимания их механизма необходимо знание основных закономерностей, которым подчиняются поверхностные явления.

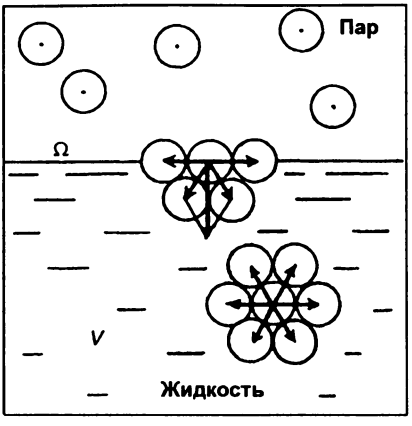



**Рис. 19.3.** Межмолекулярные силы, действующие на молекулу в поверхностном слое и в объеме жидкости

Молекулы, атомы, ионы, находящиеся на поверхности раздела фаз, не равноценны по своему положению тем же частицам, находящимся в глубине фазы. Удобно рассмотреть в качестве примера некоторую жидкость, находящуюся в равновесии с собственным паром (рис. 19.3).

Молекулы, находящиеся внутри жидкости, окружены со всех сторон подобными молекулами. Силы, действующие на них со всех сторон, одинаковы, и равнодействующая этих сил $F_м$ равна нулю. У молекул, находящихся на границе раздела фаз, силы, действующие со стороны жидкой и газообразной фаз, неодинаковы. Молекулярные взаимодействия в вертикальном направлении не уравновешены. Вследствие этого равнодействующая молекулярных сил $F_м$ не равна нулю и направлена в глубь жидкой фазы. При выходе молекул на поверхность совершается работа $W_s$ против этой силы. В результате возникает поверхностный слой молекул с избыточной поверхностной энергией Гиббса.

Из многочисленных методов измерения поверхностного натяжения в биохимических, физиологических и клинических исследованиях чаще всего используют сталагмометрический метод (счета капель), метод максимального давления образования пузырька, метод протаскивания рифленой пластинки (для растворов белков).

Поверхностное натяжение у различных жидкостей колеблется в значительных пределах (табл. 19.2) и зависит от природы жидкости и температуры.

**Таблица 19.2** Поверхностное натяжение различных жидкостей на границе с воздухом при 293 K

| Вещество | $\sigma \cdot 10^3$ Н/м | Вещество | $\sigma \cdot 10^3$ Н/м |
|---|---|---|---|
| Ацетон | 23,70 | Пентан | 16,00 |
| Бензол | 28,88 | Пиридин | 38,00 |
| Вода | 72,75 | Ртуть | 436 |
| Гексен | 18,42 | Уксусная кислота | 27,80 |
| Диэтиловый эфир | 17,00 | Этанол | 22,03 |
| Метанол | 22,61 | Этилацетат | 23,75 |
| Муравьиная кислота | 37,58 | Этиленгликоль | 46,10 |

Следует отметить, что за исключением ртути вода имеет самое высокое значение поверхностного натяжения. Это во многом объясняется способностью молекул воды образовывать ассоциаты за счет водородных связей. Высокое поверхностное натяжение воды обусловливает ее способность подниматься по капиллярам в грунте, в тканях живых организмов. Поверхностное натяжение сыворотки крови составляет $45{,}40 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей возрастает с увеличением взаимодействия между молекулами жидкости. Поверхностное натяжение жидкостей уменьшается с ростом температуры и вблизи критической температуры становится равным нулю (исчезает поверхность раздела фаз).

## 19.3. Поверхностная активность

Вещества, растворимые в той или иной жидкости, подразделяются по отношению к ней на поверхностно-активные и поверхностно-неактивные. Растворенные вещества могут повышать, понижать и практически не влиять на поверхностное натяжение жидкостей. Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется поверхностной активностью. Мерой поверхностной активности является первая производная поверхностного натяжения по концентрации, взятая со знаком минус:

$$g = -\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}c. \qquad (19.5)$$

В узких интервалах концентраций производная может быть заменена отношением конечных изменений:

$$g = -\Delta\sigma/\Delta c. \qquad (19.6)$$

Межфазное натяжение на границе раздела жидкость — жидкость зависит от природы соприкасающихся фаз. Оно тем больше, чем меньше силы молекулярного взаимодействия между разнородными молекулами. Температура раствора и концентрация растворенных веществ оказывают такое же влияние на межфазное натяжение на границе раздела жидкость — жидкость, как и на поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — газ. Поверхностное натяжение биологических жидкостей используют в диагностических целях. Так поверхностное натяжение плазмы крови подвержено значительным колебаниям при различных заболеваниях (анафилактический шок, рак и др.) С возрастом человека поверхностное натяжение сыворотки крови уменьшается. Поверхностное натяжение играет значительную роль в таких явлениях, как деление клеток, фагоцитоз, пиноцитоз, амебовидное движение, изменение проницаемости клеточных мембран.

При растворении в данной жидкости какого-либо вещества возможен один из следующих случаев.

1. Растворенное вещество понижает поверхностное натяжение растворителя ($\sigma_{р\text{-}р} < \sigma_о$). Такие вещества получили название *поверхностно-активных* (ПАВ), так как для них $g > 0$. По отношению к воде поверхностно-активными веществами являются многие органические соединения, например спирты и кислоты алифатического ряда, сложные эфиры, желчные кислоты, белки.

2. Растворенное вещество незначительно повышает поверхностное натяжение растворителя ($\sigma_{р\text{-}р} > \sigma_о$). Такие вещества называют *поверхностно-инактивными*. Для них $g < 0$. По отношению к воде поверхностно-инактивными веществами являются неорганические кислоты, основания, соли и такие органические соединения, как α-аминокислоты.

3. Растворенное вещество практически не изменяет поверхностного натяжения растворителя ($\sigma_{р\text{-}р} = \sigma_о$); поверхностно-неактивными по отношению к воде веществами являются сахароза и ряд других.

На рисунке 19.4 показана зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора указанных веществ.

Чтобы вещество обладало способностью понижать поверхностное натяжение растворителя, необходимо, чтобы молекулы этого вещества состояли из неполярной гидрофобной углеводородной группы («хвост») и полярной гидрофильной группы («голова»). Такие молекулы называются дифильными. К полярным относятся группы:

$$-OH;\ -COOH;\ -NH_2;\ -SO_3H;\ -PO_3H_2$$

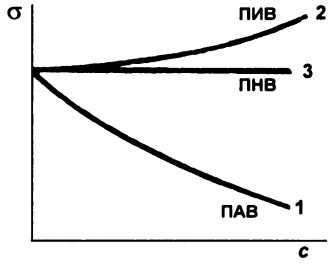



**Рис. 19.4.** Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активных (1), поверхностно-инактивных (2) и не влияющих на величину поверхностного натяжения (3) веществ

Схематически строение молекулы ПАВ изображено на рис. 19.5.

Зависимость поверхностного натяжения при постоянной температуре от концентрации растворенного вещества называют изотермой поверхностного натяжения (рис. 19.6).

С ростом концентрации ПАВ поверхностная активность понижается. Она имеет наибольшее значение в области малых концентраций и наименьшее — в области больших концентраций. Поверхностная активность зависит от природы поверхностно-активного вещества. Согласно эмпирическому правилу Траубе, поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3,2 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу $-CH_2-$ (область низких концентраций). Правило хорошо иллюстрируется семейством изотерм, изображенных на рис.19.6. Напомним, что первая производная поверхностного натяжения по концентрации на графике будет измеряться величиной угла наклона касательной к кри-

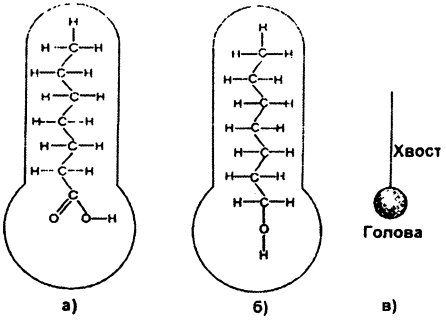



**Рис. 19.5.** Модель молекулы поверхностно-активного вещества: а) гептановой кислоты; б) гептанола-1; в) обобщенная модель

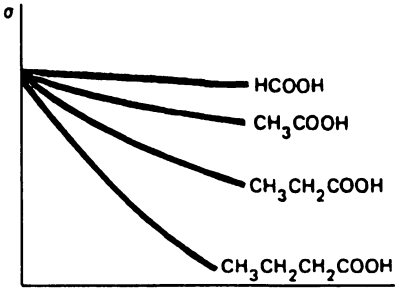



**Рис. 19.6.** Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда жирных кислот

вой σ–*c*. В ряде случаев биологическая активность (наркотическое, анальгезирующее, бактерицидное действия) веществ одного и того же гомологического ряда возрастает с увеличением их поверхностной активности, т. е. в соответствии с правилом Траубе.

ПАВ, как и все вещества в зависимости от способности к диссоциации, делят на электролиты (ионогенные ПАВ) и неэлектролиты (неионогенные ПАВ). Ионогенные ПАВ подразделяют на катионактивные, анионактивные и амфотерные. В качестве примера катионных ПАВ, применяемых в медицине, приведем бромид цетилтриметиламмония, анионных ПАВ — лаурилсульфат натрия.

$[CH_3–(CH_2)_{15}–N(CH_3)_3]^+Br$ — бромид цетилтриметиламмония

$Na^+[H_3C–(CH_2)_{11}–SO_3]^-$ — лаурилсульфат натрия

ПАВ, обладающие как катионной, так и анионной активностью, называются *амфолитными*. К амфолитным ПАВ относится алкилдиаминоэтилглицин

$$[CH_3–(CH_2)_{12}–CH_2–NH(CH_2)_2–NH–CH_2–COOH]\cdot HCl$$

К неионогенным ПАВ относятся спаны — сложные эфиры сорбита и жирных кислот, имеющие общую формулу

$$CH_2OH–[CH(OH)]_4–CH_2O(O)CR$$

и твины, полиоксиэтиленовые эфиры на основе производных сорбита.

Катионные и анионные ПАВ применяют в хирургии в качестве антисептиков. Например, четвертичные аммониевые соединения приблизительно в 300 раз эффективнее фенола по губительному действию в отношении микроорганизмов. Анионные и катионные ПАВ при длине углеводородного радикала от $C_8$ до $C_{14}$ обладают ярко выраженной

антифаговой активностью. Антимикробное действие ПАВ связывают с их влиянием на проницаемость клеточных мембран, а также ингибирующим действием на ферментативные системы микроорганизмов. Неиногенные ПАВ практически не обладают противомикробным действием.

**Пример 19.1.** Покажите, как меняется поверхностная активность масляной кислоты в водном растворе с увеличением концентрации ($T$ = 298 K):

| $c$, моль/л | 0,0625 | 0,125 | 0,25 |
|---|---|---|---|
| $\sigma \cdot 10^3$, Н/м | 60,4 | 55,1 | 47,9 |

*Решение.* Для расчета величины поверхностной активности воспользуемся уравнением (19.6).

$$g_1 = -\frac{(55{,}1 - 60{,}4) \cdot 10^{-3}\ \text{Н/м}}{(0{,}125 - 0{,}0625)\ \text{моль/л}} = 0{,}0848\ \text{Н} \cdot \text{л/(моль} \cdot \text{м)};$$

$$g_2 = -\frac{(47{,}9 - 55{,}1) \cdot 10^{-3}\ \text{Н/м}}{(0{,}25 - 0{,}125)\ \text{моль/л}} = 0{,}0576\ \text{Н} \cdot \text{л/(моль} \cdot \text{м)}.$$

*Вывод*: с увеличением концентрации ПАВ поверхностная активность уменьшается.

Любая система в соответствии со вторым началом термодинамики стремится самопроизвольно перейти в такое состояние, в котором она обладает минимальным запасом энергии Гиббса. Следовательно, она стремится и к минимуму поверхностной энергии Гиббса ($G_s \rightarrow G_{мин}$). Поверхностное натяжение при прочих равных условиях определяется природой вещества, поэтому система, образованная одним компонентом ($\sigma$ = const), может понизить запас своей поверхностной энергии только одним путем — принять форму, при которой поверхность раздела фаз минимальна ($S \rightarrow S_{мин}$). Из разных геометрических форм одинаковой массы данного вещества минимальной поверхностью обладает сфера. Этим, в частности, объясняется сферическая форма падающих капелек жидкости (дождя). Система, состоящая более чем из одного компонента, помимо уменьшения поверхности, может понизить поверхностную энергию Гиббса перераспределением растворенного вещества между объемом фазы и поверхностным слоем. Теоретически можно представить три случая распределения растворенного вещества между поверхностным слоем и объемом фазы (рис. 19.7).

ПАВ накапливаются в поверхностном слое ($c_\Omega > c_v$). При этом система уменьшает запас поверхностной энергии Гиббса. Поверхностно

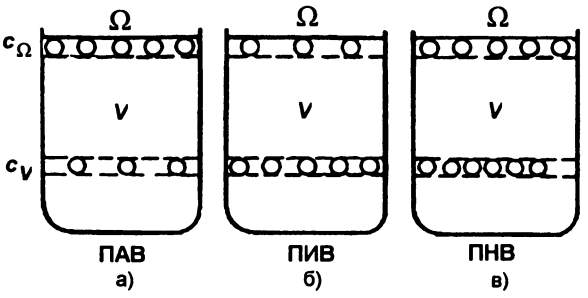



**Рис. 19.7.** Возможные случаи распределения растворенного вещества между поверхностным слоем и объемом фазы: а) концентрация растворенного вещества в поверхностном слое ($c_\Omega$) больше, чем в объеме фазы ($c_v$); б) концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме фазы; в) концентрация растворенного вещества в поверхностном слое такая же, как и в объеме фазы

инактивные вещества накапливаются в объеме фазы ($c_\Omega < c_v$), так как в этом случае запас поверхностной энергии Гиббса уменьшается. У веществ, не влияющих на поверхностное натяжение растворителя, концентрации в поверхностном слое и в объеме фазы будут одинаковы ($c_\Omega = c_v$), так как перераспределение вещества не меняет поверхностное натяжение.

## 19.4. Адсорбция: общие представления

Самопроизвольное изменение концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз называется *адсорбцией*.

Количественной мерой адсорбции служит величина адсорбции Г (гамма); $\dim \Gamma = L^{-2}N$, единица измерения — моль на квадратный метр (моль/м$^2$).

Адсорбция ПАВ положительна ($\Gamma > 0$), поскольку $c_\Omega > c_v$. Адсорбция поверхностно-неактивных веществ отрицательна ($\Gamma < 0$), так как $c_\Omega < c_v$. Для веществ, не влияющих на величину поверхностного натяжения, $\Gamma = 0$, здесь $c_\Omega = c_v$.

Адсорбция вещества X представляет собой обратимый по направлению процесс, заканчивающийся установлением адсорбционного равновесия. При равновесии скорость адсорбции равна скорости обратного процесса — десорбции.

Зависимость адсорбции от равновесной концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции*.

### 19.4.1. Адсорбция на подвижных границах раздела фаз

Адсорбцию на границе раздела жидкость — газ непосредственно не измеряют, а вычисляют с помощью уравнения Гиббса, которое выведено на основании 2-го начала термодинамики: уравнение Гиббса устанавливает связь между величиной адсорбции в интервале концентраций и коэффициентом поверхностного натяжения:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{c}{RT}, \qquad (19.7)$$

где $d\sigma$ — приращение коэффициента поверхностного натяжения, соответствующее приращению концентрации $dc$; $c_{ср}$ — среднее значение концентрации раствора в интервале концентраций.

Таким образом, для нахождения адсорбции необходимо знать поверхностную активность $(-d\sigma/dc)$ при данной концентрации и температуре.

**Пример 19.2.** Поверхностная активность пентанола в водном растворе с концентрацией 0,015 моль/л составляет 0,555 Н·л/(моль·м) при 298 К. Оцените величину адсорбции бутанола из раствора той же концентрации при той же температуре.

*Решение.* Для расчета величины поверхностной активности ближайшего низшего гомолога пентанола воспользуемся эмпирическим правилом Траубе:

$$g(C_4H_9OH) = g(C_5H_{11}OH) : 3{,}2 = 0{,}555 : 3{,}2 = 0{,}173 \text{ Н·л/(моль·м)}.$$

Для расчета величины адсорбции бутанола воспользуемся уравнением (19.7):

$$\Gamma = 0{,}173 \text{ Н·л/(моль·м)} \cdot \frac{0{,}015 \text{ моль/л}}{8{,}31 \text{ Дж/(моль·К)} \cdot 298 \text{ К}} = 1{,}047 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Типичная экспериментальная изотерма представлена на рис. 19.8.

При очень малых равновесных концентрациях адсорбция пропорциональна концентрации, что находит выражение в прямолинейном ходе изотермы адсорбции (участок 1). С дальнейшим ростом концентрации рост адсорбции замедляется, и этот участок изотермы изображается параболической кривой (участок 2). При больших концентрациях адсорбция достигает предельного значения ($\Gamma_{max}$), которое не изменяется с дальнейшим увеличением концентрации растворенного ве-

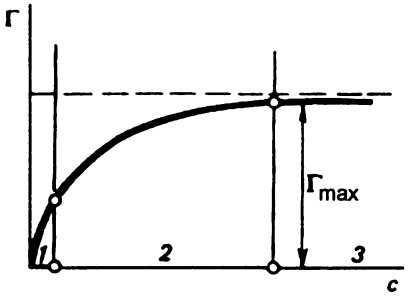



**Рис. 19.8.** Изотерма адсорбции поверхностно-активного вещества на границе раздела раствор — газ

щества (участок 3). Графически этот участок изображается прямой, параллельной оси абсцисс.

Помимо концентрации растворенного вещества, адсорбция зависит от природы вещества и температуры. Для веществ одного и того же гомологического ряда адсорбция изменяется в соответствии с правилом Траубе (рис. 19.9).

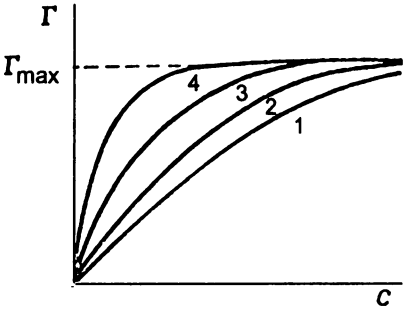



**Рис. 19.9.** Семейство изотерм адсорбции для гомологического ряда жирных кислот: 1 — пропионовая кислота ($C_3$); 2 — масляная кислота ($C_4$); 3 — валериановая кислота ($C_5$); 4 — капроновая кислота ($C_6$)

С ростом температуры адсорбция уменьшается.

Для описания экспериментальных изотерм часто применяется уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{c}{\alpha + c}, \qquad (19.8)$$

где $\Gamma_{max}$ — константа, равная предельной адсорбции, наблюдаемой при относительно больших равновесных концентрациях; $\alpha$ — константа, равная отношению константы скорости десорбции к константе скорости адсорбции. Она численно совпадает с равновесной концентрацией, при которой $\Gamma = 1/2\Gamma_{max}$.

При малых концентрациях $c << \alpha$ уравнение (19.8) приобретает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{max}.$$

Такая зависимость является уравнением прямой, проходящей через начало осей координат. При больших концентрациях $c >> \alpha$ уравнение (19.8) принимает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{max}c/\alpha.$$

Такая зависимость является уравнением прямой, проходящей параллельно оси абсцисс и отсекающей на оси ординат отрезок, численно равный $\Gamma_{max}$.

Для нахождения числовых значений констант в уравнении Ленгмюра его приводят к уравнению прямой. Для этого единицу делят на обе части уравнения (19.8):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}} + \frac{\alpha}{\Gamma_{max}} \cdot \frac{1}{c}. \qquad (19.9)$$

Уравнение (19.9) является уравнением прямой, не проходящей через начало осей координат. Отрезок ординаты от начала осей координат до ее пересечения с прямой численно равен $1/\Gamma_{max}$, а тангенс угла наклона прямой (tgβ) численно равен $\alpha/\Gamma_{max}$ (рис. 19.10).

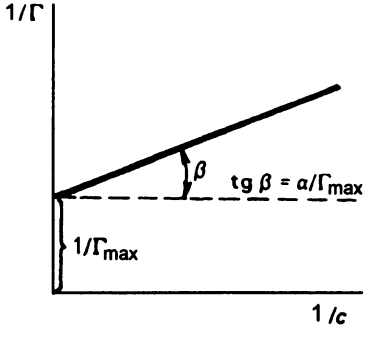



**Рис. 19.10.** Нахождение констант уравнения Ленгмюра графическим способом

## 19.4.2. Ориентация молекул в поверхностном слое и структура биологических мембран

Существование минимального значения поверхностного натяжения у растворов ПАВ и предельного значения адсорбции ($\Gamma_{max}$) позволили Ленгмюру высказать предположение об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной). При адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе (например, к воде), втягивается в нее. В то же время неполярная группа выталкивается в неполярную фазу (рис. 19.11).

При малых концентрациях ПАВ углеводородные радикалы «лежат» на поверхности полярной жидкости, а полярные группировки погружены в нее (рис. 19.11, а). С увеличением концентрации ПАВ в растворе число молекул, находящихся в поверхностном слое, возрастает. Это приводит в пределе к образованию на поверхности насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя (рис. 19.11, б), в котором молекулы ПАВ ориентированы. Этот слой образно называется молекулярным частоколом Ленгмюра. Существование мономолекулярного насыщенного слоя хорошо объясняет постоянство предельной адсорбции $\Gamma_{max}$ у органических веществ одного и того же гомологического ряда.

Используя представления Ленгмюра о строении поверхностного слоя, можно рассчитать размеры молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое. Очевидно, что предельная адсорбция ($\Gamma_{max}$) численно равна избыточному количеству ПАВ (моль), приходящемуся на единицу поверхности раздела ($м^2$). Произведение предельной адсорбции на постоянную Авогадро ($\Gamma_{max}N_A$) определяет число молекул, которые занимают единицу площади. Из этого следует, что площадь поперечного сечения молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое можно рассчитать по уравнению:

$$S_{мол} = \frac{1}{\Gamma_{max} N_A}. \qquad (19.10)$$

Произведение предельной адсорбции $\Gamma_{max}$ на молярную массу $M$(ПАВ) равно массе $m$(ПАВ), приходящейся на единицу поверхности насыщенного адсорбционного слоя:

$$m = \Gamma_{max} M.$$

Длина молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, равная толщине этого слоя $l$, может быть вычислена с помощью уравнения:

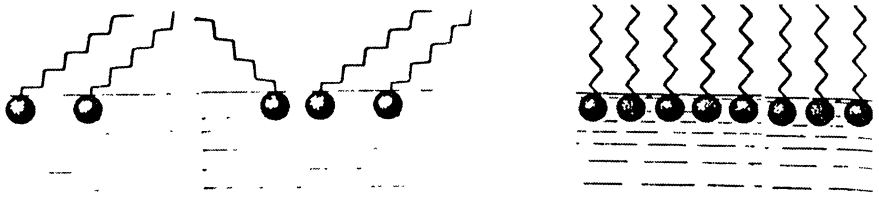



**Рис. 19.11.** Строение мономолекулярного слоя по Ленгмюру: а) ненасыщенный слой; б) насыщенный слой

$$l = m/\rho = \Gamma_{max} M/\rho, \qquad (19.11)$$

где $\rho$ — плотность ПАВ; $\Gamma_{max}$ — предельная адсорбция, моль/м$^2$; $M$ — молярная масса.

**Пример 19.3.** Величина предельной адсорбции высших предельных спиртов составляет $7{,}69 \cdot 10^{-6}$ моль/м$^2$. Какова площадь поперечного сечения молекул спиртов этого ряда? Вычислите длину молекулы пропанола и бутанола (плотность пропанола и бутанола равна соответственно 0,804 и 0,809 г/мл).

*Решение.* Для расчета площади поперечного сечения ПАВ воспользуемся уравнением 19.10

$$S_{мол} = \frac{1}{7{,}69 \cdot 10^{-6}\ \text{моль/м}^2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{моль}^{-1}} = 2{,}16 \cdot 10^{-19}\ \text{м}^2.$$

Для определения длины молекулы ПАВ воспользуемся уравнением 19.11. Сначала необходимо найти молярные массы спиртов: $M(C_3H_7OH) = 60$ г/моль, $M(C_4H_9OH) = 74$ г/моль.

$$l(\text{пропанола}) = \frac{7{,}69 \cdot 10^{-6}\ \text{моль/м}^2 \cdot 60\ \text{г/моль}}{0{,}804 \cdot 10^{6}\ \text{г/м}^3} = 5{,}94 \cdot 10^{-10}\ \text{м};$$

$$l(\text{бутанола}) = \frac{7{,}69 \cdot 10^{-6}\ \text{моль/м}^2 \cdot 74\ \text{г/моль}}{0{,}809 \cdot 10^{6}\ \text{г/м}^3} = 7{,}03 \cdot 10^{-10}\ \text{м}.$$

## 19.4.3. Строение мембран

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграло большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран. Е. Горшнер и Г. Грендел (1925 г.) в опытах с липидами, экстрагированными из мембран эритроцитов, установили, что площадь образованного ими мономолекулярного слоя практически вдвое больше суммарной поверхности самих эритроцитов. Этот

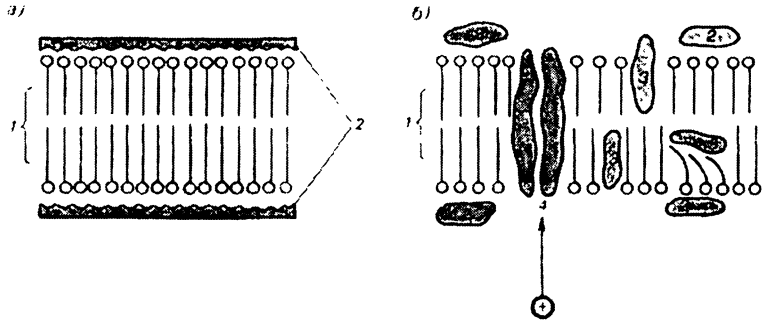



**Рис. 19.12.** Модели строения биологической мембраны: а — по Даниэли и Давсону: 1 — липидный бислой; 2 — мономолекулярный слой белков; б — мозаичная модель: 1 — липидный бислой; 2 — поверхностный слой белков; 3 — интегральные белки; 4 — ионный канал

факт позволил Ф. Даниэли и Г. Давсону (1931–1933 гг.) предложить первую общепринятую модель биологической мембраны. Согласно этой модели основным элементом мембранных структур клетки является бимолекулярный слой из молекул фосфолипидов, полярные группировки которых направлены наружу, а неполярные углеводородные радикалы — внутрь (рис. 19.12, а). Полярные группы взаимодействуют с белками. Ф. Даниэли и Г. Давсон предполагали, что белки образуют симметричные мономолекулярные слои на внешней и внутренней стороне липидного бислоя. Позднее было установлено асимметричное распределение белков в клеточных мембранах. Среди мембранных белков имеются такие, которые способны взаимодействовать с гидрофобными радикалами и проникать в глубь мембраны (интегральные белки). Так как часть поверхности мембраны свободна от белков (у эритроцитов около 30%, у микросомальных мембран около 20%), в настоящее время наиболее принятой является жидкостно-мозаичная модель биологических мембран (Д. Сингер, Г. Николсон., 1972 г. (рис. 19.12, б)). Согласно этой модели мембрана — двухмерный раствор, в котором растворителем является бислой, образованный молекулами фосфолипидов, гликолипидов и холестерина, а растворенными веществами — белки и гликопротеины. То, что это именно раствор, доказывает факт быстрого перемещения молекул липидов в пределах своего слоя (латеральное перемещение). Так, молекула фосфолипида может переместиться на противоположный конец клетки примерно за одну секунду. Переход молекулы фосфолипида из одного слоя в другой значительно затруднен и осуществляется 1 раз в несколько часов.

Интегрированные в молекулярный слой молекулы белков могут быть и подвижными, и неподвижными. Соотношение между липидами и белками колеблется в пределах от 5:1 до 1:4 в зависимости от вида мембраны.

Макромолекулы интегральных белков, пронизывающих мембрану, могут образовывать поры — ионные каналы, которые обладают избирательной проницаемостью для различных ионов. Вода имеет аномально высокий коэффициент проницаемости — $5 \cdot 10^{-2}$ см/с.

## 19.5. Адсорбция газов на поверхности твердых тел

Явление концентрирования газов на границе твердое тело — газ (адсорбция газов твердыми телами) было открыто в конце XVIII в. независимо шведским химиком и фармацевтом К. Шееле и итальянским ученым Ф. Фонтана. Ф. Фонтана обнаружил, что свежепрокаленный древесный уголь обладает способностью поглощать различные газы в объемах, значительно превосходящих его собственный объем. К. Шееле установил, что в ряде случаев этот процесс обратим: при изменении условии поглощенный газ может выделяться.

Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом; вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента, называют адсорбтивом или адсорбатом.

Любая твердая поверхность при рассмотрении в электронном микроскопе оказывается шероховатой. Наблюдаемые неровности — микродефекты превышают атомные размеры в десятки и сотни раз (десятки нанометров). Наличие таких микродефектов обусловливает некоторый избыточный запас поверхностной энергии Гиббса системы, эта энергия тем больше, чем больше удельная поверхность системы.

Адсорбция обусловлена силами, действующими на поверхности адсорбента. Эти силы имеют ту же природу, что и силы молекулярного притяжения (ван-дер-ваальсовы силы), обусловливающие, например, конденсацию пара в жидкость. Так же как в жидкости (см. рис. 19.3), силовое поле любой молекулярной частицы (молекулы, атома, иона) адсорбента, находящейся в его объеме, полностью компенсировано силовыми полями соседних частиц.

Силовые поля частиц адсорбента, расположенных на его поверхности, компенсированы частично (рис. 19.13), поэтому на поверхности адсорбента действуют остаточные силы, способные притягивать молекулы веществ, находящихся в контакте с поверхностью адсорбента.

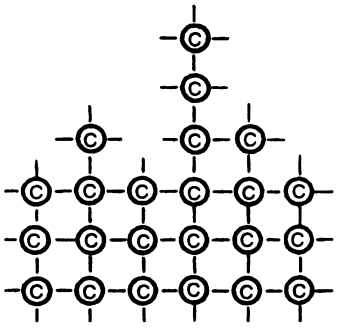


**Рис. 19.13.** Схема, иллюстрирующая неоднородность поверхности адсорбента

В энергетическом отношении участки поверхности твердого тела неравноценны. Адсорбция в первую очередь происходит на участках поверхности с наибольшим локальным запасом поверхностной энергии Гиббса. Эти участки получили название *адсорбционных центров.*

В зависимости от характера действующих сил различают физическую и химическую адсорбцию. Для физической адсорбции характерны небольшая энтальпия ($\Delta H°$ от –4 до –40 кДж/моль) и обратимость процесса. Адсорбция газов твердыми телами протекает с большой скоростью, адсорбционное равновесие устанавливается практически мгновенно. Энтальпии химической адсорбции находятся в пределах от –40 до –400 кДж/моль, и по своему характеру процесс является необратимым.

При взаимодействии газа с адсорбентом наряду с адсорбцией, представляющей собой типично поверхностный процесс, может происходить поглощение газа или пара всем объемом твердого тела, а также их конденсация в узких порах.

Поглощение вещества всей массой адсорбента называется *абсорбцией.* Переход поглощаемого газа или пара в жидкое состояние в узких порах адсорбента называется *капиллярной конденсацией.* Капиллярная конденсация происходит вследствие того, что давление насыщенного пара над сильно вогнутым мениском жидкости в узком капилляре меньше давления насыщенного пара данной жидкости над плоской ее поверхностью.

В реальных условиях эти процессы протекают совместно. Разделить или идентифицировать их в большинстве случаев трудно, поэтому для характеристики взаимодействия адсорбента с адсорбтивом применяется более общий термин — сорбция.

Сорбция представляет собой сложный физико-химический процесс, который можно рассматривать как сумму более простых процессов — адсорбции, абсорбции и капиллярной конденсации.

Поглотитель принято называть сорбентом, а поглощаемое вещество — сорбтивом или сорбатом.

Если поглощение сорбтива происходит вследствие его химического взаимодействия с сорбентом, такой процесс называется хемосорбцией. Хемосорбция часто протекает только на поверхности сорбента. Например, при поглощении кислорода алюминием на поверхности металла образуется тонкая пленка оксида алюминия, не проницаемая для кислорода и предотвращающая распространение процесса в глубину металла.

Количество адсорбированного газа может быть определено как по приращению массы адсорбента, так и по уменьшению давления адсорбата. Адсорбция газа на твердом адсорбенте измеряется количеством газа, адсорбированным единицей массы адсорбента (моль/г).

Адсорбция зависит от температуры, давления и природы адсорбата, удельной поверхности и природы адсорбента.

На поверхности твердого тела при прочих равных условиях лучше адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость. Например, активированный уголь хорошо адсорбирует хлор ($T_{кип}$ = 239,7 K), аммиак ($T_{кип}$ = 240 K), но не адсорбирует оксид углерода(II) ($T_{кип}$ = 83 K), азот ($T_{кип}$ = 77 K), водород ($T_{кип}$ = 20 K). Вследствие плохой адсорбции в зоне пожара, где скапливается много оксида углерода(II), нельзя пользоваться обычным противогазом.

Неполярные адсорбенты, например графитизированная сажа, лучше адсорбируют неполярные органические соединения. Адсорбция таких соединений тем больше, чем выше их молярная масса. Полярные адсорбаты лучше адсорбируются на поверхности ионных кристаллов. На поверхности адсорбентов, являющихся оксидами, как правило, имеются гидроксильные группы, поэтому они хорошо адсорбируют воду, спирты, амины и аналогичные полярные соединения.

Величина адсорбции из газовой фазы на твердом адсорбенте зависит от давления адсорбата. В случае неосложненной адсорбции с ростом давления адсорбция возрастает до некоторого предельного значения $a_{max}$ (рис. 19.14).

Как видно из рис. 19.14, изотерма адсорбции газа, как и для адсорбции растворенных веществ, состоит из трех участков (см. рис. 19.8).

Адсорбция газов на твердых адсорбентах — экзотермический процесс. Обратный процесс — десорбция — является эндотермическим

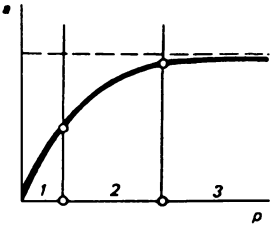



**Рис. 19.14.** Изотерма адсорбции газа на твердом теле

процессом, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье с ростом температуры адсорбция газов твердыми адсорбентами уменьшается. Уменьшение адсорбции с ростом температуры связано с увеличением интенсивности теплового движения молекул адсорбата.

При одной и той же массе адсорбента адсорбция возрастает с увеличением удельной поверхности.

Для описания экспериментально наблюдаемой изотермы адсорбции, как и в случае поверхности раздела жидкость — газ, предложено большое число уравнений. Чаще других используют уравнение Ленгмюра, анализ которого был приведен выше. Уравнение изотермы адсорбции теоретически выведено Ленгмюром, исходя из следующих предпосылок:

1) адсорбция молекул адсорбата происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на вполне определенных ее участках, называемых адсорбционными центрами. При малых давлениях заполняется лишь часть поверхности, соответствующая адсорбции;

2) адсорбционный центр удерживает только одну молекулу адсорбата. При больших давлениях на адсорбционных центрах образуется мономолекулярный слой, соответствующий предельной адсорбции;

3) адсорбированные молекулы находятся на адсорбционном центре только в течение определенного «времени жизни»;

$$t = t_0 e^{-\Delta H^\circ / RT},$$

где $t$ — время пребывания молекулы адсорбата на поверхности адсорбента («время жизни»); $t_0$ — период колебания молекулы адсорбата перпендикулярно поверхности адсорбента; $\Delta H^\circ$ — энтальпия адсорбции. Затем молекулы отрываются и переходят в газовую фазу (десорбируются). При повышении температуры среднее время пребывания молекул адсорбата на поверхности адсорбента уменьшается, и, следовательно, адсорбция уменьшается (рис. 19.15).

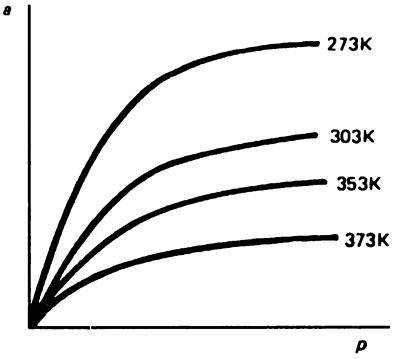



**Рис. 19.15.** Адсорбция оксида серы(IV) на угле при различных температурах

## 19.6. Адсорбция на поверхности твердых тел из растворов

Явление адсорбции из растворов твердыми адсорбентами было открыто и изучено в 1785 г. русским химиком и фармацевтом Т. Е. Ловицем. Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами — более сложный процесс, чем адсорбция газов твердыми телами. Осложняющими факторами являются: 1) присутствие третьего компонента — растворителя, молекулы которого могут конкурировать с молекулами адсорбата за места на поверхности адсорбента; 2) взаимодействие между молекулами адсорбата и растворителя; 3) электростатическое взаимодействие между поверхностью адсорбента и ионами адсорбата, если он является электролитом.

Неэлектролиты и слабые электролиты адсорбируются из растворов в виде молекул. Такой процесс называется *молекулярной адсорбцией.*

В результате адсорбции концентрация растворенного вещества в растворе уменьшается. Адсорбцию определяют по разности концентраций исходного и равновесного растворов адсорбата:

$$a = (c_0 - c)V/m, \qquad (19.12)$$

где $c_0$ — исходная концентрация адсорбата; $c$ — равновесная концентрация адсорбата; $V$ — объем раствора адсорбата, из которого происходила адсорбция; $m$ — масса адсорбента; $a$ — адсорбция.

**Пример 19.4.** Раствор уксусной кислоты объемом 50 мл с концентрацией 0,1 моль/л взболтали с 2 г адсорбента. После достижения равновесия пробу раствора объемом 10 мл оттитровали раствором гидроксида натрия ($c$ = 0,0500

моль/л). На титрование затрачено 15,0 мл титранта. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты.

*Решение.* Для расчета равновесной концентрации уксусной кислоты (по результатам титрования) воспользуемся формулой:

$$c(CH_3COOH) = \frac{c(NaOH)V(NaOH)}{V(CH_3COOH)}.$$

Подстановка данных задачи и расчеты приводят к следующему результату:

$$c(CH_3COOH) = \frac{0{,}0500 \text{ моль/л} \cdot 15{,}0 \text{ мл}}{10{,}0 \text{ мл}} = 0{,}075 \text{ моль/л}.$$

Величину адсорбции рассчитаем по уравнению (19.12):

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m} = \frac{(0{,}1 - 0{,}075) \text{ моль/л} \cdot 0{,}05 \text{ л}}{2 \text{ г}} = 6{,}25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}.$$

Адсорбция зависит от природы и удельной поверхности адсорбента, концентрации и природы адсорбтива, природы растворителя, а также температуры.

Удельная поверхность адсорбента обратно пропорциональна размеру частиц и зависит от их формы. Реальные частицы имеют сложную форму, поэтому для расчета величины удельной поверхности приходится учитывать так называемый коэффициент формы. Адсорбция наблюдается на всех твердых телах, но эффективные адсорбенты представляют собой вещества с сильно развитой поверхностью (пористые или порошкообразные).

При дроблении и измельчении твердых тел величина их удельной поверхности увеличивается вплоть до значений, достигающих тысячи квадратных метров на кубический сантиметр твердого тела. Чем больше удельная поверхность адсорбента, тем больше имеется активных центров и, следовательно, больше величина адсорбции.

Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбтива: чем ближе по полярности адсорбент и адсорбтив, тем полнее происходит адсорбция. Под полярностью в данном случае понимают способность вещества к образованию водородных связей и участию в неспецифическом межмолекулярном взаимодействии за счет слабых сил без определенных центров локализации.

При адсорбции из растворов большое значение имеет и полярность растворителя. Наибольшей склонностью к адсорбции обладают вещества с полярностью, промежуточной между полярностями контактирующих фаз. Из водных растворов ПАВ хорошо адсорбируются неполярными адсорбентами (в том числе и активированным углем), а на по-

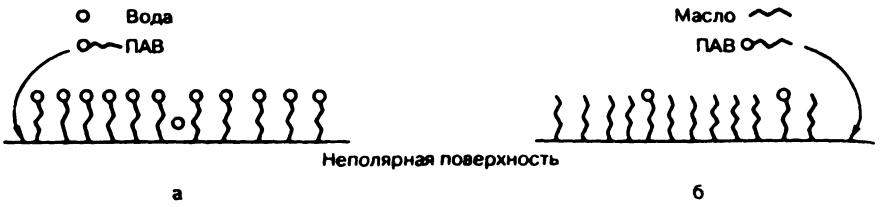



**Рис. 19.16.** Конкуренция за активные центры неполярного адсорбента: а — ПАВ по полярности ближе к адсорбенту, чем вода; конкуренцию выигрывают молекулы ПАВ; б — органическая жидкость (условно называемая маслом) ближе по полярности к адсорбенту, чем ПАВ; конкуренцию выигрывают молекулы масла

лярных адсорбентах (карбонаты, алюмосиликаты, оксиды) ПАВ хорошо адсорбируются из неполярных сред. В основе этих явлений лежит конкуренция между молекулами адсорбтива и растворителя за активные центры адсорбента (рис. 19.16 и 19.17).

П. Ребиндер сформулировал правило выравнивания полярностей: адсорбция идет в сторону выравнивания полярностей контактирующих фаз и тем сильнее, чем больше начальная разность полярностей. Иными словами, на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из менее полярных растворителей; на неполярных адсорбентах — неполярные адсорбаты из более полярных растворителей.

Влияние природы растворителя на адсорбцию может быть также сформулировано в виде правила: чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он хуже из него адсорбируется; чем хуже растворяется, тем лучше из него адсорбируется.

Адсорбция является экзотермическим процессом, поэтому с повышением температуры адсорбция из растворов уменьшается. Молекулярно-кинетические представления также подтверждают справедли-

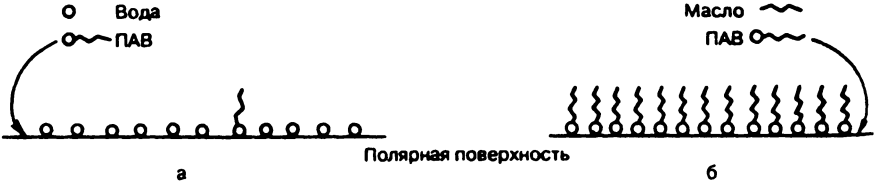



**Рис. 19.17.** Конкуренция за активные центры полярного адсорбента: а — вода по полярности ближе к адсорбенту, чем ПАВ; конкуренцию выигрывают молекулы воды; б — ПАВ ближе по полярности к адсорбенту, чем масло; конкуренцию выигрывают молекулы ПАВ

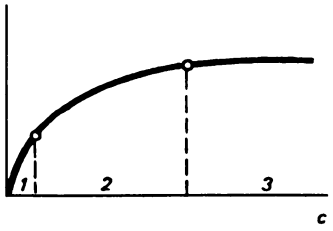



**Рис. 19.18.** Изотерма адсорбции на границе раздела твердое тело — раствор

вость подобного заключения, однако в ряде случаев наблюдают обратную зависимость. В узком температурном интервале при достаточно большом температурном коэффициенте растворимости адсорбция с ростом температуры может увеличиваться, если при этом растворимость адсорбата в данном растворителе уменьшается.

С ростом концентрации раствора адсорбция на поверхности раздела адсорбент — раствор возрастает до некоторого предельного значения (рис. 19.18).

Анализ экспериментально наблюдаемой изотермы аналогичен анализу, приведенному выше.

Для математического описания изотермы адсорбции на границе твердый адсорбент — раствор используют уравнение Ленгмюра, которое в данном варианте имеет следующий вид:

$$a = a_{\max} \frac{c}{\alpha + c}, \tag{19.13}$$

где $\alpha$ — постоянная величина, равная отношению констант скоростей десорбции и адсорбции, имеющая размерность концентрации; $a_{\max}$ — величина предельной адсорбции, она достигается при занятии всех активных центров адсорбента, $\dim a = M^{-1}N$, единица измерения — моль на грамм (моль/г).

Графическое определение констант уравнения Ленгмюра, которым описывается адсорбция из растворов на твердом адсорбенте, проводят так же, как и в уравнении Ленгмюра для поверхности раздела жидкость — газ.

**Пример 19.5.** Экспериментально установлено, что максимальная величина адсорбции ПАВ ($M_r$ = 60) некоторым адсорбентом составляет $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/г; величина $\alpha$ = 0,06 моль/л. Сколько граммов вещества адсорбировалось из раствора с равновесной концентрацией 0,1 моль/л двумя граммами данного адсорбента?

*Решение.* По уравнению Ленгмюра (19.13) рассчитывают величину адсорбции ПАВ:

$$a = \frac{5{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \cdot 0{,}1 \text{ моль/г}}{0{,}06 \text{ моль/л} + 0{,}1 \text{ моль/л}} = 3{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}.$$

Количество адсорбированного вещества на адсорбенте массой 2 г будет в 2 раза больше:

$$n(\text{ПАВ}) = 3{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \cdot 2 \text{ г} = 6{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Масса адсорбированного вещества равна:

$$m(\text{ПАВ}) = n(\text{ПАВ})M(\text{ПАВ}) = 6{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 0{,}37 \text{ г}.$$

При адсорбции ПАВ на поверхности раздела твердый адсорбент — раствор так же, как и на поверхности раствор — газ, наблюдается различная ориентация молекул адсорбата. В системе полярный адсорбент — неполярный растворитель молекулы адсорбата обращены полярной частью («головой») к поверхности адсорбента, а неполярная их часть («хвост») погружена в растворитель (рис. 19.19, а). В случае полярный адсорбент — полярный растворитель, наоборот, неполярная часть молекулы обращена к поверхности адсорбента, а полярная часть погружена в растворитель (рис. 19.19, б).

В системах, состоящих из полярного растворителя и малополярного адсорбента, адсорбция ПАВ подчиняется правилу Траубе.

При адсорбции ПАВ из неполярных растворителей полярными адсорбентами наблюдается обращение правила Траубе: с ростом длины углеводородного радикала адсорбция уменьшается. Обращение правила объясняется тем, что с ростом длины углеводородной цепочки растет растворимость ПАВ в неполярных растворителях.

### 19.6.1. Адсорбция электролитов

Адсорбция из растворов электролитов осложняется ярко выраженным характером электростатических взаимодействий, приводящих к образованию на поверхности адсорбента двойного электрического слоя (ДЭС).

Различают следующие разновидности адсорбции из растворов электролитов: 1) эквивалентную; 2) обменную; 3) избирательную.

При эквивалентной адсорбции катионы и анионы адсорбируются в таких количествах, которые соответствуют нулевому суммарному заряду. Эквивалентную адсорбцию формально можно рассматривать как адсорбцию неэлектролита, так как при этом не возникают отрицательно или положительно заряженные поверхности.

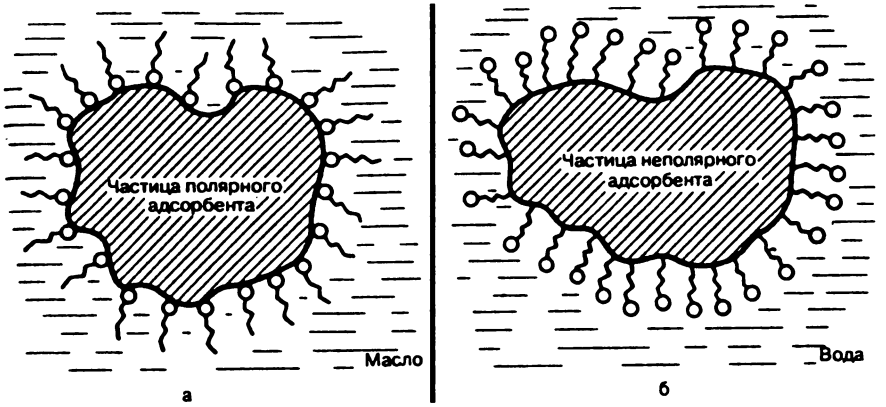



**Рис. 19.19.** Ориентация молекул на адсорбенте: а — снижение полярности полярной поверхности; б — увеличение полярности неполярной поверхности

Обменная адсорбция заключается в обмене ионами между адсорбентом и раствором: адсорбенты, способные к обмену катионов, называются *катионитами*; анионов — *анионитами*.

При избирательной адсорбции на поверхности адсорбента накапливаются либо катионы, либо анионы. Ионы противоположного заряда сохраняют при этом относительную подвижность в растворе. Таким образом, в результате избирательной адсорбции возникают заряженные поверхности.

В соответствии с правилом Панета–Фаянса из раствора преимущественно адсорбируются ионы, которые входят в состав кристаллической решетки твердой фазы, или им изоморфные. Так, например, из раствора, содержащего $BaCl_2$ и $Sr(NO_3)_2$, на поверхности кристаллов $BaSO_4$ адсорбируются ионы $Ba^{2+}$ (входят в кристаллическую решетку) и ионы $Sr^{2+}$ (изоморфны ионам $Ba^{2+}$); поверхность твердой фазы $BaSO_4$ приобретает положительный заряд. Если твердый $BaSO_4$ контактирует с раствором $Na_2SO_4$ и $KMnO_4$, то избирательно на его поверхности адсорбируются ионы $SO_4^{2-}$ (входят в кристаллическую решетку) и ионы $MnO_4^-$ (изоморфны сульфат-ионам). Поверхность твердой фазы приобретает отрицательный заряд.

## 19.7. Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция — широко распространенный вид адсорбции сильных электролитов. *Ионообменной адсорбцией* называют процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами:

$$RM_1 + M_2^+ \rightarrow RM_2 + M_1^+ \text{ или } RA_1 + A_2^- \rightarrow RA_2 + A_1^-$$

где $RM_1$, $RA_1$ — адсорбенты, содержащие катионы $M_1$ или анионы $A_1$ и способные к обмену соответственно с катионом $M_2$ и анионом $A_2$ в растворе. Они получили название *ионитов*. Это твердые природные или синтетические вещества, практически нерастворимые в воде и органических растворителях.

Иониты обладают сетчатой структурой (каркас, матрица) (рис. 19.20).

В сетке закреплены группы атомов $R^{\pm}$, несущих положительный или отрицательный заряд (фиксированные ионы). Этот заряд компенсируется так называемыми *противоионами* ($M^+$ или $A^-$). Фиксированные ионы вместе с подвижными противоионами ($R^-M^+$ или $R^+A^-$) называют *ионогенными* или *функциональными группировками ионита*.

По типу ионогенных групп иониты делят на *катиониты* $R^-M^+$ (кислотные иониты, обменивающие катион) и *аниониты* $R^+A^-$ (основные иониты, обменивающие анион).

Ионит, помещенный в воду или водный раствор, поглощает значительное количество воды (иногда до 50%), увеличиваясь при этом в объеме. Поглощенная вода гидратирует ионогенные группы и вызывает их ионизацию. По степени ионизации ионогенных групп иониты делят на сильно- и слабокислотные катиониты и сильно- и слабоосновные аниониты.

Сильнокислотные катиониты в качестве ионогенных групп содержат остатки серной, фосфорной и других кислот. Слабокислотные — карбоксильные, меркапто- и другие группы. Ионогенные группы сильноосно́вных анионитов представляют собой обычно группы аммониевых или сульфониевых оснований, а слабоосно́вные — аминогруппы различной степени замещения, пиридиновые основания.

Зерно катионита (см. рис. 19.20, а) можно рассматривать как гигантский поливалентный анион, отделенный физической поверхностью раздела от окружающей среды. Внутренняя часть такого поливалентного аниона пропитана раствором, содержащим большое число ионов водорода (или других катионов), способных обмениваться на катионы, находящиеся в жидкости, окружающей зерно катионита. Зерно анионита (см. рис. 19.20, б) можно рассматривать как гигантский поливалентный катион, противоионами которого являются гидроксильные ионы (или другие анионы), способные обмениваться на анионы.

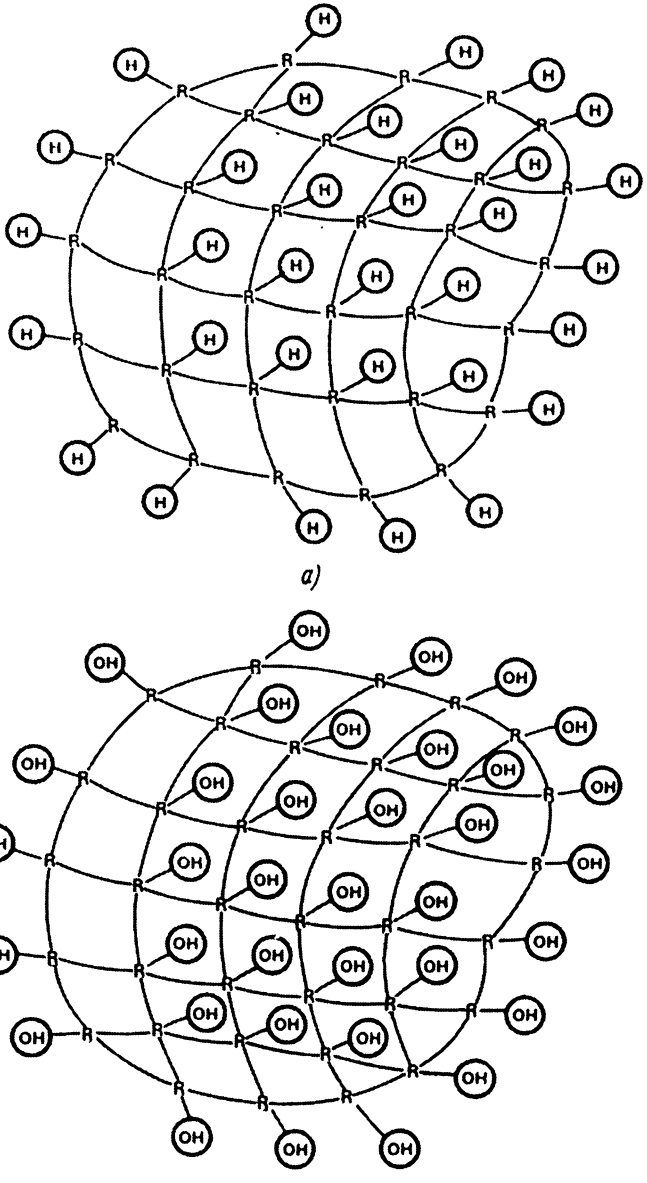
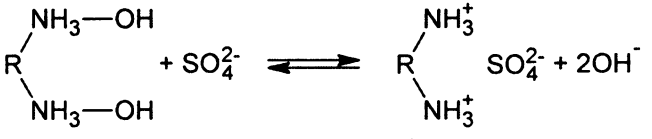



**Рис. 19.20.** Строение зерна: а — катионита; б — анионита

Ионообменные реакции более детально можно представить следующими уравнениями:




Катионит в Н-форме — Катионит в солевой форме




Анионит в ОН-форме — Анионит в солевой форме

Ионный обмен — обратимый процесс, что дает возможность регенерировать использованные иониты. Регенерацию катионитов производят обычно промыванием раствором какой-либо кислоты, анионита — раствором щелочи.

Для характеристики ионитов важно знать поглощающую способность ионита, которую характеризуют обменной емкостью: обменная емкость измеряется количеством вещества ионов, поглощенных 1 г сухого ионита из раствора в равновесных условиях.

Иониты широко используют как катализаторы реакций этерификации, гидратации и дегидратации; для обессоливания воды; для очистки сточных вод; в ионообменной хроматографии; для выделения и очистки аминокислот.

## 19.8. Применение адсорбционных процессов в медицине

Адсорбционная терапия применяется для удаления токсинов и вредных веществ из пищеварительного тракта. Такие адсорбенты, как гидроксид алюминия, оксид магния, фосфат алюминия, входят в состав препаратов альмагель, фосфалюгель и др. Активированный уголь давно применяется как адсорбент газов (при метеоризме), токсинов (при пищевых токсикоинфекциях), алкалоидов и тяжелых металлов (при отравлениях).

Хорошей адсорбирующей способностью обладает клетчатка, поэтому врачи-диетологи особое внимание обращают на необходимость ее оптимального содержания в дневном рационе. Считают, что содержа-

ние клетчатки у больных сахарным диабетом должно быть не меньше 25 г/1000 ккал: клетчатка замедляет всасывание сахаров, компенсируя повышение концентрации глюкозы в плазме после приема пищи. Препараты, получающиеся при переработке лигнина, продукта гидролиза углеводных компонентов древесины («Полифепан»), способны адсорбировать бактерии в желудочно-кишечном тракте и назначаются в дополнение к антибактериальным средствам при тяжелых инфекциях.

На основе $SiO_2$ (размер частиц до 0,09 мм) создан препарат полисорб — неселективный полифункциональный энтеросорбент. Его применяют для выведения из организма патогенных бактерий и их токсинов, пищевых аллергенов, антигенов, солей тяжелых металлов, радионуклидов, этанола, а также ядов различного происхождения. Адсорбирующими свойствами обладает аттапульгит.

Моделирование естественных механизмов детоксикации в различных сорбционных устройствах с использованием углеродных сорбентов, иммуносорбентов, ионообменных смол называется *гемосорбцией*. Она используется для удаления из крови различных токсичных веществ с достаточно крупными молекулами, вирусов, бактерий.

При контакте крови с гемосорбентом наблюдается конкуренция за активные центры между веществами, подлежащими удалению, и веществами, наличие которых обеспечивает жизненно необходимые функции. Использование неспецифических сорбентов делает процедуру гемосорбции практически неуправляемой, так как при этом удаляются и токсиканты, и вещества, находящиеся в плазме в норме. Эффективность этого метода лечения в настоящее время связана с созданием высокоспецифичных сорбентов конкретных метаболитов, ионов, токсинов.

Важной проблемой гемосорбции является создание сорбентов, совместимых с кровью (гемосовместимых сорбентов). Продолжительность контакта гемосорбентов с кровью составляет примерно 4–5 ч; этого времени достаточно, чтобы при использовании гемонесовместимых сорбентов началось разрушение эритроцитов, лейкоцитов, образование тромбов. Получение совместимых с кровью сорбентов основано часто на модификации белками и антикоагулянтами чужеродной для организма поверхности. Фиксирование модификаторов осуществляется таким образом, чтобы максимально сохранялось количество их активных поверхностных групп. В некоторых случаях для получения гемосовместимых сорбентов гранулы сорбента заключают в капсулы, изготовленные из синтетических или природных

биологически совместимых материалов: альбуминов, нитроацетилцеллюлозы и др.

Для удаления избытка ионов калия используют алюмосиликаты и цирконийсиликаты, ионов аммония — катиониты на основе фосфатов.

При аллергических состояниях возникает необходимость удаления из кровяного русла антител, вызывающих неадекватную реакцию организма на некоторые вещества. Для этого используют активированный уголь с фиксированным антигеном. Получены сорбенты с фиксированными антигенами домашней пыли, травы тимофеевки — наиболее распространенными аллергенами. Иммуносорбенты с антителами используют для селективного извлечения микробных токсинов. Силикатная матрица с введенными в ее структуру группами $-NH_2$ или $-COOH$, модифицированная при pH 3,5–4,5 протеином А, обладает высокой сорбционной активностью при удалении из плазмы крови иммуноглобулина G(IgG) у ВИЧ-инфицированных.

Уравнение (19.12) используют в клинике для оценки степени селективности извлечения тех или иных соединений из биологических жидкостей. Величина адсорбции, например холестерина, на лучших гемосорбентах составляет 0,4–1,2 мкмоль/г.

Гемосорбция показана при острых отравлениях барбитуратами, седативными средствами, фосфорорганическими пестицидами, некоторыми алкалоидами (хинин, пахикарпин). Разработана методика гемосорбции с наложенным электрическим потенциалом, что обеспечивает ускорение процесса.

Учет устанавливающихся адсорбционных равновесий необходим при введении в организм различных протезов. На любых объектах при соприкосновении с биологическими жидкостями организма возникают адсорбционные слои белков или других ПАВ. Отрицательные последствия этого явления возможны при использовании недостаточно биологически совместимых материалов, из которых изготавливают протезы, контактные линзы, детали аппаратов искусственного кровообращения и т. д.

ПАВ в ряде случаев вводят в лекарственные препараты для улучшения всасывания лекарственных веществ. Например, препарат конферон содержит в капсулах сульфат железа(III) и диоктилсульфосукцинат натрия — ПАВ, способствующий всасыванию ионов железа и повышению их терапевтической активности.

Иониты используют для консервирования крови. Аниониты применяют в качестве антацидных средств, а катиониты — для предупреждения и лечения отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности, для предотвращения ацидоза.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

19.1. Что называется границей раздела фаз? По какому признаку классифицируются границы раздела фаз? Приведите примеры различных границ раздела.

19.2. Что такое поверхностное натяжение? В каких единицах измеряется коэффициент поверхностного натяжения? Какие факторы влияют на величину поверхностного натяжения жидкостей?

19.3. Какими методами можно измерить коэффициент поверхностного натяжения жидкостей?

19.4. Каковы особенности строения молекул ПАВ? Приведите примеры природных ПАВ (по отношению к воде).

19.5. Приведите пример, показывающий, что деление веществ на поверхностно-активные и поверхностно-неактивные является относительным и зависит от природы поверхности раздела фаз.

19.6. Какую зависимость выражает изотерма поверхностного натяжения? Приведите примеры изотерм поверхностного натяжения для ПАВ и поверхностно-неактивных веществ.

19.7. Покажите графически расположение относительно друг друга изотерм поверхностного натяжения растворов масляной, уксусной и пропионовой кислот.

19.8. За счет каких процессов может произойти уменьшение поверхностной энергии Гиббса: а) в однокомпонентных системах; б) в многокомпонентных системах?

19.9. Почему адсорбция является процессом самопроизвольным?

19.10. Какую зависимость выражает изотерма адсорбции? Приведите примеры изотерм адсорбции.

19.11. Представьте на одном графике семейство изотерм адсорбции растворов масляной, уксусной и пропионовой кислот.

19.12. Как формулируется правило Траубе? Приведите примеры, иллюстрирующие это правило.

19.13. Представьте семейства изотерм адсорбции, поверхностного натяжения и поверхностной активности для растворов пропанола, гексанола и бутанола.

19.14. Во сколько раз поверхностная активность уксусной кислоты больше или меньше поверхностной активности масляной кислоты при условии равенства концентраций их разбавленных водных растворов?

19.15. В качестве противоядия при отравлениях метанолом применяют этанол. Дайте обоснование такому применению этанола.

19.16. В чем особенность строения насыщенного мономолекулярного поверхностного слоя ПАВ?
19.17. Изобразите схематически, как ориентируются молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела вода — воздух и бензол — вода.
19.18. Приведите уравнения для расчета длины молекулы ПАВ и площади, приходящейся на молекулу в насыщенном адсорбционном слое. Объясните смысл экспериментально определяемой величины, входящей в эти уравнения.
19.19. Одинакова ли толщина насыщенного адсорбционного слоя и площадь, приходящаяся на одну молекулу в нем, для пропанола и пентанола? Ответ объясните.
19.20. Приведите на одном графике изотермы физической адсорбции вещества при различных температурах.
19.21. Что такое адсорбент? Приведите примеры полярных и неполярных адсорбентов. Для каких целей применяют сорбенты в медицине? Приведите конкретные примеры.
19.22. Какие факторы влияют на величину адсорбции ПАВ из водного раствора? Объясните характер влияния природы ПАВ и адсорбента.
19.23. Как зависит величина адсорбции от удельной поверхности адсорбента? Как можно экспериментально подтвердить эту зависимость?
19.24. Почему природа растворителя оказывает влияние на величину адсорбции? Как экспериментально определить влияние природы растворителя на величину адсорбции?
19.25. Сформулируйте правило выравнивания полярностей Ребиндера. Приведите примеры, иллюстрирующие применимость этого правила.
19.26. Предложите адсорбент для удаления фенола из воды. Объясните свой выбор.
19.27. Как экспериментально определяется величина адсорбции из раствора на твердом адсорбенте? Приведите уравнение для расчета величины адсорбции из раствора.
19.28. В чем заключаются особенности адсорбции сильных электролитов? Перечислите разновидности адсорбции сильных электролитов.
19.29. Имеется раствор, содержащий хлорид бария, иодид кальция и бромид стронция. Какие вещества нужно добавить в небольшом количестве к этому раствору, чтобы поверхность образовавшей-

ся твердой фазы зарядилась: а) положительно; б) отрицательно? Укажите потенциал-определяющие ионы.

19.30. Покажите, как меняется поверхностная активность масляной кислоты в водном растворе с увеличением концентраций ($T$ = = 298 К):

| $c$, моль/л | σ, мН/м |
|---|---|
| 0,03125 | 65,8 |
| 0,0625 | 60,4 |
| 0,125 | 55,1 |
| 0,25 | 47,9 |

19.31. Сравните поверхностную активность метилпропанола и метилбутанола в водных растворах:

| $c$, моль/л | σ, мН/м | |
|---|---|---|
| | метилпропанол | метилбутанол |
| 0,125 | 52,8 | 47,6 |
| 0,25 | 44,1 | 23,7 |

Выполняется ли правило Траубе?

19.32. Сравните поверхностную активность пропионовой и масляной кислот в водных растворах в данном интервале концентраций.

| $c$, моль/л | σ, мН/м | |
|---|---|---|
| | пропионовая кислота | масляная кислота |
| 0,0312 | 69,5 | 65,8 |
| 0,0625 | 67,7 | 60,4 |

Выполняется ли правило Траубе?

19.33. Сравните поверхностную активность пропионовой и масляной кислот в водных растворах в данном интервале концентраций.

| $c$, моль/л | σ, мН/м | |
|---|---|---|
| | пропионовая кислота | масляная кислота |
| 0,25 | 64,5 | 55,1 |
| 0,125 | 60,2 | 47,9 |

Выполняется ли правило Траубе?

19.34. Определите и сравните поверхностную активность пропионовой, масляной и изомасляной кислот в водных растворах ($T$ = = 298 К):

| $c$, моль/л | σ, мН/м | | |
|---|---|---|---|
| | пропионовая кислота | масляная кислота | изомасляная кислота |
| 0,125 | 64,5 | 55,1 | 54,3 |
| 0,25 | 60,2 | 47,9 | 47,3 |

Сделайте выводы из полученных данных.

19.35. С увеличением концентрации раствора изомасляной кислоты с 0,125 до 0,250 моль/л его поверхностное натяжение снизилось с 55,1 до 47,9 мН/м, а у раствора изовалериановой кислоты — с 43,2 до 35,0 мН/м. Сравните величины адсорбции веществ в данном интервале концентраций при $T = 293$ K.

19.36. При уменьшении концентрации раствора новокаина с 0,2 до 0,15 моль/л поверхностное натяжение возросло с $6{,}9 \cdot 10^{-2}$ до $7{,}1 \cdot 10^{-2}$ Н/м, а у раствора кокаина — с $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ до $7{,}0 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Сравните величины адсорбции двух веществ в данном интервале концентраций ($T = 298$ K).

19.37. Вычислите, во сколько раз изменится величина адсорбции масляной кислоты из водного раствора с ростом концентрации по экспериментальным данным ($T = 288$ K):

| $c \cdot 10^2$, моль/л | $\sigma \cdot 10^3$, Н/м | $c \cdot 10^2$, моль/л | $\sigma \cdot 10^3$, Н/м |
|---|---|---|---|
| 0,78 | 70,0 | 12,5 | 55,1 |
| 1,56 | 69,1 | 25,0 | 47,9 |

19.38. Сравните величины адсорбции пропионовой и масляной кислот из водных растворов в различных интервалах концентраций при $T = 298$ K:

| $c$, моль/л | $\sigma$, мН/м | |
|---|---|---|
| | пропионовая кислота | масляная кислота |
| $3{,}12 \cdot 10^{-2}$ | 69,5 | 65,8 |
| $6{,}25 \cdot 10^{-2}$ | 67,7 | 61,6 |
| 0,25 | 60,2 | 47,9 |
| 0,50 | 54,0 | 39,8 |

19.39. Определите, во сколько раз возрастает величина адсорбции ПАВ из водных растворов с ростом концентрации, если известны следующие экспериментальные данные:

| $c$, моль/л | $\sigma$, мН/м |
|---|---|
| 50 | 42,5 |
| 55 | 42,0 |
| 200 | 25,0 |
| 250 | 20,0 |

19.40. Оцените, во сколько раз поверхностная активность пентанола будет больше поверхностной активности этанола в разбавленных растворах одинаковой концентрации.

19.41. Воспользовавшись данными задачи 19.38, оцените величину поверхностной активности капроновой кислоты в интервале концентраций 31,25 ммоль/л — 62,5 ммоль/л.

19.42. Рассчитайте величину предельной адсорбции жирных кислот, если известно, что площадь поверхностного слоя, приходящаяся на одну молекулу для всего гомологического ряда, составляет $2{,}05 \cdot 10^{-19}$ м$^2$.

19.43. Величина предельной адсорбции *п*-толуидина на границах раздела фаз раствор — воздух и вода — бензол составляет $6{,}54 \cdot 10^{-6}$ и $6{,}44 \cdot 10^{-6}$ моль/м$^2$ соответственно. Определите площадь поперечного сечения молекулы ПАВ. Влияет ли природа границы раздела фаз на расположение молекул ПАВ в поверхностном слое?

19.44. Площадь поперечного сечения молекулы этилацетата равна $2{,}2 \cdot 10^{-19}$ м$^2$. Определите длину молекулы данного вещества (плотность этилацетата равна 0,9 г/мл).

19.45. Площадь поперечного сечения молекулы олеата натрия составляет $2{,}8 \cdot 10^{-19}$ м$^2$. Вычислите объем раствора 5 г вещества в 1 л бензола, требуемый для покрытия монослоем (после испарения бензола) 2 м$^2$ водной поверхности?

19.46. Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции пропионовой кислоты на угле составляет $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/г; величина коэффициента $\alpha$ равна $6{,}0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какая масса вещества адсорбировалась из раствора, в котором установилась равновесная концентрация 0,1 моль/л? Масса адсорбента равна 1 г.

19.47. При данной температуре из раствора ПАВ с концентрацией 0,2 моль/л адсорбируется некоторым адсорбентом $2{,}96 \cdot 10^{-3}$ моль/г вещества. Вычислите адсорбционную емкость адсорбента (в моль/л), если значение константы $\alpha$ составляет 0,07 моль/л.

19.48. Емкость адсорбента АДЕ по холестерину составляет 0,7 мкмоль/г. Какая масса холестерина адсорбируется из плазмы крови, содержащей 4,8 мкмоль/мл холестерина? Величина коэффициента $\alpha$ равна 2 мкмоль/мл. Как изменится величина адсорбции при увеличении концентрации холестерина в плазме до 5,4 мкмоль/мл?

19.49. Отношение констант скоростей десорбции и адсорбции с повышением температуры уменьшается в 2 раза. Определите, как изменится величина адсорбции ПАВ из раствора с концентрацией 0,05 моль/л на данном адсорбенте с повышением температуры, если величина предельной адсорбции составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

19.50. Во сколько раз различаются константы скоростей процессов адсорбции и десорбции в системе раствор ПАВ — твердый адсор-

бент с концентрацией ПАВ 0,1 моль/л, если величина предельной адсорбции составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/г, а в данный момент времени на адсорбенте массой 1 г адсорбировалось $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль вещества?

19.51. Раствор уксусной кислоты объемом 50 мл с концентрацией 0,1 моль/л взбалтывался с адсорбентом массой 2 г. После достижения адсорбционного равновесия на титрование фильтрата объемом 10 мл был затрачен титрант объемом 15 мл, $c$(KOH) = 0,05 моль/л. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты.

19.52. К трем растворам уксусной кислоты разной концентрации объемом по 100 мл добавили активированный уголь массой по 3 г. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием аликвотной доли объемом 40 мл раствором KOH с концентрацией 0,1 моль/л. Вычислите величину адсорбции для каждого раствора, используя следующие данные:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Объем титранта до адсорбции, мл | 5,32 | 10,88 | 23,60 |
| То же после установления равновесия, мл | 1,35 | 3,75 | 10,47 |

Проанализируйте полученные результаты.

19.53. К трем растворам уксусной кислоты разной концентрации объемом по 100 мл добавили активированный уголь массой по 3 г. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием аликвотной доли объемом 50 мл раствором KOH с концентрацией 0,1 моль/л. Вычислите величину адсорбции для каждого раствора, используя следующие данные:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Объем титранта до адсорбции, мл | 5,50 | 10,60 | 23,00 |
| То же после установления равновесия, мл | 1,22 | 3,65 | 10,20 |

Проанализируйте полученные результаты.

19.54. К водному раствору этилацетата объемом 70,00 мл с поверхностным натяжением 50 мН/м добавили активированный уголь массой 2 г. После установления адсорбционного равновесия поверхностное натяжение увеличилось до 56 мН/м. Вычислите величину адсорбции этилацетата на активированном угле (рис. 19.21), $T$ = = 298 K.

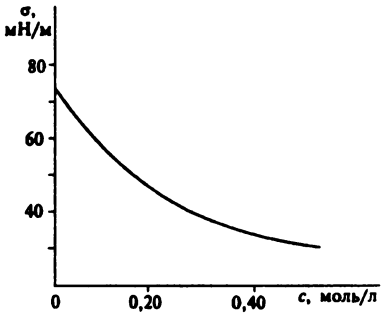



**Рис 19.21.** Изотерма поверхностного натяжения водного раствора этилацетата при 298 K

# Глава 20

# ФИЗИКОХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

## 20.1. Общие сведения. Классификации дисперсных систем

Дисперсные системы широко распространены в природе и с древних времен играют большую роль в жизни человека, однако первые систематические исследования дисперсных систем относятся лишь к середине XIX в. За 150 лет наука о коллоидах сформировалась как самостоятельный раздел физической химии.

В 1845 г. итальянский ученый Ф. Сельми, изучая свойства смесей из воды, хлорида серебра, серы и берлинской лазури, установил, что при определенных условиях образуются системы, по внешнему виду похожие на растворы. Ф. Сельми предложил называть их псевдорастворами, определяя их как «распределение вещества в жидкой среде, не сопровождающееся раздроблением до молекул». Английский химик Т. Грэм в 1861 г. установил, что одни вещества обладают большой скоростью диффузии и способностью проходить через растительные и животные мембраны, тогда как другие — малой скоростью диффузии и отсутствием способности проходить через мембраны. Первая группа веществ достаточно легко кристаллизуется, в то время как вторая после удаления растворителя образует клееподобные массы. Первые Т. Грэм назвал *кристаллоидами*, а вторые — *коллоидами* (от греч. kolla — клей, iedes — вид). Кристаллоиды образуют истинные растворы, в то время как коллоиды — золи (коллоидные растворы). В 1864 г. Грэм ввел термины *золь* и *гель*.

И. Г. Борщов, проводивший свои исследования в 60-х годах XIX в. в Киевском университете, высказал предположение, что следует говорить не об особой группе веществ — коллоидах, а о коллоидном состоянии вещества. Это предположение было экспериментально подтверждено профессором Петербургского горного института П.П. Веймарном (1907–1912 гг.), которому удалось получить коллоидные растворы большого числа веществ, считавшихся типичными кристаллоидами. В 1903 г. австрийские ученые Р. Зигмонди и Г. Зи-

дентопф сконструировали щелевой ультрамикроскоп, с помощью которого можно было наблюдать частицы коллоидных размеров. С помощью ультрамикроскопа удалось определить форму и размеры коллоидных частиц. Дальнейшее развитие коллоидной химии как науки связано с именами А. Эйнштейна, М. Смолуховского, Ж. Перрена, Т. Сведберга, Во. Оствальда, Г. Фрейндлиха, Г. Кройта, А. В. Думанского, Н.П. Пескова, П.А. Ребиндера.

*Дисперсными* (от лат *disperses* — раздробленный, рассеянный) называют системы, состоящие из дисперсной фазы — совокупности раздробленных частиц и непрерывной дисперсионной среды, в которой во взвешенном состоянии находятся эти частицы.

Для характеристики раздробленности дисперсной фазы А.В. Думанский ввел в 1913 г. понятие *степень дисперсности* ($\delta$), которая измеряется величиной, обратной среднему диаметру, или для несферических частиц величиной, обратной среднему эквивалентному диаметру ($d$):

$$\delta = 1/d. \qquad (20.1)$$

$\dim\delta = L^{-1}$, единица измерения $м^{-1}$.

Во. Оствальд (1909 г.) за меру раздробленности предложил использовать удельную поверхность ($S_{уд}$)

$$S_{уд} = S/V, \qquad (20.2)$$

где $S$ — площадь поверхности дисперсной фазы; $V$ — объем дисперсной фазы, $\dim S_{уд} = \dim\delta = L^{-1}$.

Как уже указывалось в главе 2, по степени дисперсности различают грубодисперсные системы (размер частиц от $10^{-7}$ до $10^{-5}$ м) и коллоидно-дисперсные (размер частиц от $10^{-9}$ до $10^{-7}$ м). Дисперсные системы можно классифицировать по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Во. Оствальд предложил различать 8 видов коллоидных систем. Однако по мере уменьшения размера частиц и приближения его к молекулярным понятие агрегатного состояния дисперсной фазы постепенно утрачивает смысл. В связи с этим для классификации коллоидно-дисперсных систем чаще пользуются упрощенным вариантом, выделяя три основных класса: системы с твердой дисперсионной средой — солидозоли; системы с жидкой дисперсионной средой — лиозоли, или просто золи; системы с газообразной дисперсионной средой — аэрозоли. Такая классификация была предложена Зигмонди. Грубодисперсные системы обычно классифицируют, принимая во внимание агрегатное состояние как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы (табл. 20.1).

**Таблица 20.1.** Классификация грубодисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

| Агрегатное состояние дисперсионной среды | Агрегатное состояние дисперсной фазы | Условное обозначение системы | Название системы | Примеры |
|---|---|---|---|---|
| Газ | Жидкость | Ж/Г | Туман | Облако |
| | Твердое тело | Т/Г | Дым | Пыль.<br>Табачный дым |
| Жидкость | Газ | Г/Ж | Пена | Вскипающая жидкость.<br>Мыльная пена |
| | Жидкость | Ж/Ж | Эмульсия | Молоко.<br>Линимент алоэ |
| | Твердое тело | Т/Ж | Суспензия | Суспензия инсулина-протамина для инъекций.<br>Синтетические латексы |
| Твердое тело | Газ | Г/Т | Твердая пена | Пемза.<br>Хлеб.<br>Силикагель.<br>Микропористая резина |
| | Жидкость | Ж/Т | Твердая эмульсия | Опал.<br>Жемчуг |
| | Твердое тело | Т/Т | Без названия | Элементы костного матрикса.<br>Цветные стекла.<br>Черный алмаз.<br>Многие сплавы |

Известно, что газы смешиваются в любых соотношениях, образуя гомогенные системы, поэтому дисперсные системы типа Г/Г не существуют.

Дисперсные системы можно классифицировать по интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Межмолекулярное взаимодействие в дисперсных системах характерно как для частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды, так и для частиц дисперсной фазы между собой.

Г. Фрейндлих предложил называть системы со слабым взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой *лиофобными*, с сильным взаимодействием — *лиофильными*. Лиофобные системы являются необратимыми: после удаления дисперсионной среды и последующего ее добавлению к дисперсной фазе первоначальная система

самопроизвольно не образуется, т. е. частицы дисперсной фазы не способны самопроизвольно диспергироваться в дисперсионной среде. Для лиофобных систем характерны существенные различия в химическом составе и строении граничащих фаз — дисперсионной среды и дисперсной фазы. Слабое сродство приводит к нескомпенсированности поверхностных сил. К лиофобным системам относят практически все классические коллоидные системы, т. е. золи металлов, оксидов металлов, труднорастворимых солей в воде (гидрофобные золи), золи полярных веществ в неполярных растворителях (органозоли). Лиофильные системы после разделения на две фазы способны самопроизвольно возвращаться к исходному состоянию. К лиофильным системам относили растворы высокомолекулярных веществ, коллоидных ПАВ (мыло, алкалоиды, красители и др.). В настоящее время и растворы ВМС, и растворы коллоидных ПАВ выделены в отдельные группы систем, поэтому в настоящее время термин «лиофильные системы» чаще всего используется в историческом аспекте.

По силе взаимодействия между частицами дисперсной фазы различают свободно-дисперсные и связанно-дисперсные системы. В первых межмолекулярное взаимодействие слабее, частицы дисперсной фазы обособлены и могут достаточно свободно перемещаться относительно друг друга. В связанно-дисперсных системах межмолекулярное взаимодействие сильнее, частицы дисперсной фазы образуют пространственную сетку. Процессы структурообразования, протекающие в свободно-дисперсных системах, могут закончиться образованием связанно-дисперсных систем; золь при этом теряет текучесть и переходит в гель.

В то же время гель может перейти в золь в изотермических условиях при механических воздействиях, например при взбалтывании. Упоминавшийся ранее препарат альмагель обладает текучестью. При хранении содержимое флакона «застывает» (устанавливаются многочисленные контакты между частицами дисперсной фазы). Восстановить текучесть можно встряхиванием. Способность систем к обратимым изотермическим переходам при механических воздействиях золь ⇆ гель называют *тиксотропией*. Тиксотропными свойствами обладают протоплазма и мышечные волокна. Гелями в организме являются мозг, кожа, глазное яблоко.

В свободно-дисперсных системах концентрация дисперсной фазы, как правило, меньше, чем в связанно-дисперсных системах, однако существуют весьма концентрированные свободно-дисперсные системы, например пасты. Примером связанно-дисперсных систем являются биологические мембраны.

## 20.2. Методы получения дисперсных систем

Для получения коллоидных систем необходимо соблюдение следующих условий: 1) достижение коллоидной степени дисперсности; 2) выбор дисперсионной среды, в которой практически нерастворимо вещество дисперсной фазы; 3) подбор стабилизатора, обеспечивающего необходимую степень устойчивости коллоидной системы.

Образовывать гидрозоли могут металлы, малорастворимые в воде соли, оксиды и гидроксиды металлов, многие неполярные органические вещества. Хорошо растворимые в воде вещества, но малорастворимые в неполярных органических растворителях не способны образовывать гидрозоли, но могут образовывать органозоли. Так, например, невозможно получить гидрозоль хлорида натрия, но возможно получение его коллоидного раствора в бензоле. И наоборот, легко получить гидрозоль камфары, практически не растворимой в воде, но невозможно получить ее коллоид в спирте, поскольку камфара хорошо в нем растворима.

В качестве стабилизаторов используют вещества, препятствующие агрегации коллоидных частиц в более крупные и выпадению их в осадок. Таким действием обладают: небольшой избыток одного из реагентов, из которых получается вещество дисперсной фазы, ПАВ, в том числе и белки, полисахариды. Стабилизация белками и полисахаридами имеет исключительное значение для природных дисперсных систем, так как в коллоидном состоянии в жидкостях организма присутствуют фосфаты, карбонаты, оксалаты, ураты и др.

По размеру частиц дисперсной фазы коллоидные системы ($d \approx 10^{-7}$—$10^{-9}$ м) занимают промежуточное положение между микрогетерогенными (грубодисперсными) системами ($d > 10^{-7}$ м) и истинными растворами (размер растворенных частиц $d < 10^{-9}$ м) низкомолекулярных веществ, в связи с чем возможны два пути достижения коллоидной степени дисперсности: измельчение, т. е. диспергирование (от лат. *dispergere* — рассыпать, рассеивать) макроскопических фаз и конденсация (от лат. *condensare* — уплотнять) из истинных растворов. Таким образом, различают диспергационные и конденсационные способы получения золей.

Из элементарного курса физики известно, что для измельчения жидкостей и твердых тел необходимо совершить работу. Эта работа тем больше, чем меньшего размера частиц дисперсной фазы следует достичь. Энергия, расходуемая при диспергировании, идет на преодо-

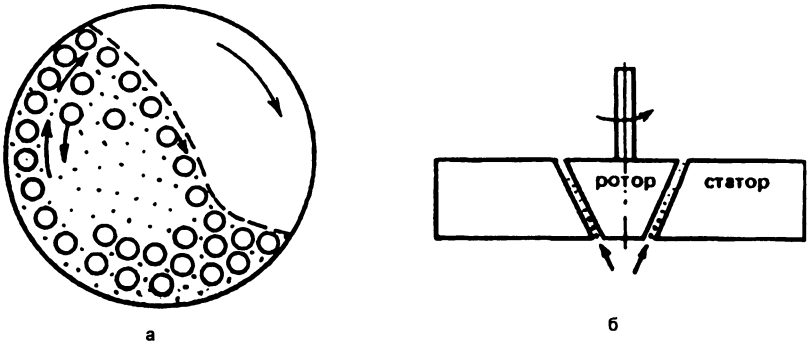



**Рис. 20.1.** Схемы диспергаторов: а) шаровая мельница; б) коллоидная мельница

ление молекулярных сил притяжения и на увеличение межфазной поверхности.

Для достижения требуемой степени дисперсности применяют механическое дробление, ультразвуковое, электрическое и химическое диспергирование.

Механическое дробление осуществляют с помощью шаровых и коллоидных мельниц в присутствии жидкой дисперсионной среды и стабилизатора. Схема шаровой мельницы представлена на рис. 20.1, а. Шары измельчают материал дисперсной фазы при вращении за счет раздавливания, раскалывания и истирания. В коллоидных мельницах измельчение материала достигается его истиранием между поверхностями статора и ротора, вращающегося с частотой до 20 тыс. об/мин (рис. 20.1, б).

Измельчение с помощью ультразвука происходит под действием источника ультразвуковых волн (с частотой от 20 тыс. до 1 млн. колебаний в секунду) на несмешивающиеся жидкости или твердые тела в жидкости. Прохождение звуковой волны сопровождается многократными процессами сжатия — растяжения, что приводит к образованию и захлопыванию пустот в диспергируемом веществе, что, в свою очередь, является причиной очень высокого локального давления, вызывающего разрушение частиц вещества дисперсной фазы.

Электрическое диспергирования используют для получения золей металлов. К электродам, изготовленным из диспергируемого металла и опущенным в подщелоченную воду, подводят постоянный электрический ток и сближают электроды до образования электрической дуги. Металл, из которого изготовлены электроды, при этом превращается в пар, конденсирующийся в жидкой среде в золь. При получении органозолей (дисперсионная среда — органический растворитель) применяют высокочастотный искровой заряд.

Химическое диспергирование, или пептизация, заключается в химическом воздействии на осадок.

Естественно протекавшие процессы диспергирования в природе определили возможность возникновения жизни.

Одной из разновидностей конденсационного способа получения дисперсных систем является метод замены растворителя. В начале готовят истинный раствор вещества в летучем растворителе (например, канифоли в спирте) и добавляют к жидкости, в которой вещество нерастворимо (например, к воде). Летучий растворитель удаляют нагреванием. В результате происходит резкое понижение растворимости. Молекулы вещества конденсируются в частицы коллоидных размеров, и образуется коллоидный раствор. Замена растворителя — не чисто физический процесс, как это иногда представляют в учебной литературе. В ходе замены растворителя сначала происходит разрушение сольватных оболочек молекул в истинном растворе, а затем — укрупнение частиц с образованием общей гидратной оболочки для совокупности ионов или молекул, образующих частицы дисперсной системы.

Весьма часто для получения коллоидных растворов используют химические реакции, в результате которых образуются труднорастворимые вещества.

Реакции следует проводить таким образом, чтобы скорость возникновения частиц новой фазы превышала скорость их роста, поскольку от соотношения скоростей этих процессов и зависит степень дисперсности получаемой системы. Регулирование соотношения скоростей осуществляется подбором концентраций реагентов, температурного режима, введением различных веществ. В основе получения дисперсных систем могут быть разные по типу химические реакции: окислительно-восстановительные, обменные, гидролиз.

$$2KAuO_2 + 3HCHO + K_2CO_3 \rightarrow 2Au + 3HCOOK + KHCO_3 + H_2O$$

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$$

$$Na_2CO_3 + MgSO_4 \rightarrow MgCO_3 + Na_2SO_4$$

$$K_2C_2O_4 + CaCl_2 \rightarrow CaC_2O_4 + 2KCl$$

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$$

Конденсационные методы получения золей с использованием химических реакций не совсем удачно называют химическими, потому что агрегация частиц происходит за счет невалентных, т. е. неспецифических, взаимодействий.

## 20.3. Методы очистки коллоидных растворов

Коллоидные растворы, полученные одним из рассмотренных выше методов, содержат примеси растворенных низкомолекулярных веществ и грубодисперсных частиц, наличие которых может отрицательно сказываться на свойствах золей, снижая их устойчивость. Методы очистки основаны на различии в размерах частиц фазы системы и примесей.

Фильтрование (от лат. *filtrum* — войлок) основано на способности коллоидных частиц проходить через поры обычных фильтров, при

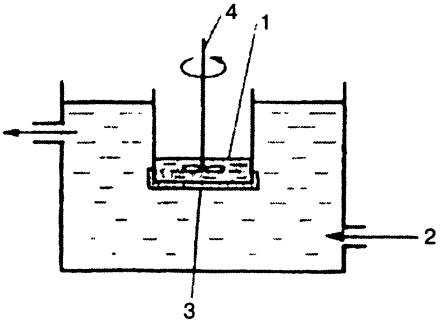



**Рис. 20 2.** Простейший диализатор: 1 — диализуемая жидкость; 2 — растворитель; 3 — диализная мембрана; 4 — мешалка

этом более крупные частицы, размер которых соответствует частицам грубодисперсных систем, задерживаются. Таким образом, фильтрование используют для очистки коллоидных растворов от примесей грубодисперсных частиц.

Более сложной задачей является очистка коллоидных растворов от примесей истинно растворенных веществ, чаще всего электролитов. Для этих целей используют диализ и его разновидности, а также ультрафильтрацию.

*Диализ* (от греч. *dyalisis* — отделение) — удаление с помощью мембран низкомолекулярных соединений из коллоидных растворов, а также растворов ВМС. Для проведения диализа коллоидный раствор с содержащимися в нем примесями отделяют от растворителя полупроницаемой мембраной. Такая мембрана пропускает молекулы и ионы низкомолекулярных веществ, в том числе растворителя, но не пропускает частицы дисперсной фазы системы. В результате диффузии примеси через мембрану удаляются в растворитель. Во избежание быстрого снижения градиента концентрации растворитель периодически заменяют или же используют проточный метод (рис. 20.2).

Проницаемость мембраны по отношению к низкомолекулярным веществам обусловливается тем, что малые молекулы и ионы свободно проходят через капилляры, пронизывающие мембраны, или растворяются в веществе мембраны. В качестве мембран для диализа применяют различные пленки как естественные — бычий или свиной мочевой пузырь, плавательный пузырь рыб, так и искусственные — из нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы, целлофана, желатины и других материалов. Искусственные мембраны имеют преимущество по сравнению с естественными, так как их можно готовить с различной и хорошо вос-

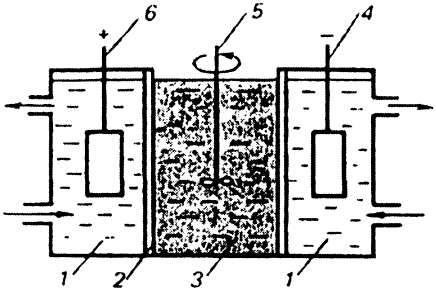



**Рис. 20.3.** Схема электродиализатора: 1 — растворитель («внешняя жидкость»); 2 — диализная мембрана; 3 — диализируемая жидкость («внутренняя жидкость»); 4, 6 — катоды; 5 — анод

производимой проницаемостью. При выборе материала для мембраны часто необходимо принимать во внимание заряд мембраны в том или ином растворителе, который возникает в результате или диссоциации самого вещества мембраны, или избирательной адсорбции на ней ионов, или неравномерного распределения ионов по обе стороны мембраны. Скорость диализа возрастает с увеличением поверхности мембраны, ее пористости и размера пор, с повышением температуры, интенсивности перемешивания диализируемой жидкости, скоростью смены внешней жидкости и уменьшается с ростом толщины мембраны.

Электродиализ используют для увеличения скорости диализа низкомолекулярных электролитов. С этой целью в диализаторе создают постоянное электрическое поле с падением потенциала 20–250 В/см и выше. Принципиальная схема электродиализатора представлена на рис. 20.3. Проведение диализа в электрическом поле позволяет ускорить очистку коллоидного раствора в несколько десятков раз.

Компенсационный диализ применяют, когда необходимо освободить коллоидный раствор лишь от части низкомолекулярных примесей. В диализаторе растворитель заменяют раствором низкомолекулярных веществ, которые необходимо оставить в коллоидном растворе.

Ультрафильтрацию в определенной степени можно рассматривать как диализ под давлением, градиент которого создается либо повышением давления во внутреннем сосуде (содержащем очищаемую дисперсную систему) или разрежением во внешнем сосуде (содержащем растворитель). Ультрафильтрацию широко используют для очистки воды, белков, нуклеиновых кислот, ферментов, витаминов, а также в микробиологии при определении размеров вирусов и бактериофагов.

Известно, что кровь нуждается в постоянной очистке от примесей низкомолекулярных веществ, образующихся в ходе метаболизма в тканях или в результате гомеостатического регулирования: азотистых соединений (в первую очередь аммиака), фосфатов, гидрокарбонатов, хлоридов. В кровь попадают также многие ксенобиотики, которые необходимо удалять. Очистка крови происходит в нефронах по принципу ультрафильтрации (процесс мочеобразования включает в себя и другие механизмы). Поры в фильтрующей мембране могут пропускать молекулы размером не более 5–6 нм. Гидростатическое давление в капиллярах клубочков у человека составляет 9,3 кПа, а в капсуле клубочка — 2,7 кПа. Осмотическое давление нефильтрующихся компонентов крови равно 4 кПа. Таким образом, градиент давления составляет 9,3 – 4,0 – 2,7 = 2,6 кПа. Некоторое количество крупных молекул все-таки проходит через мембрану, что связано, вероятно, с изменением их конформаций.

Диализ используется для детоксикации организма при заболеваниях почек и острых отравлениях. На принципе гемодиализа основано действие аппарата «искусственная почка», в котором используются синтетические полисульфоновые мембраны. Диализирующий раствор должен содержать в одинаковых с кровью концентрациях вещества, которые необходимо сохранить в крови, например глюкозу. Концентрация глюкозы в солевом растворе не меняется при диализе лишь в том случае, когда она равна концентрации глюкозы в крови.

Эффективность процедуры гемодиализа оценивают по клиренсу, показывающему быстроту удаления вещества из плазмы почками или диализатором. Численно клиренс выражают объемом плазмы, который в единицу времени полностью освобождается от вещества. Клиренс удаляемого вещества в непроточных гемодиализаторах рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{\gamma(X)V}{\gamma_o(X)t}, \qquad (20.3)$$

где K — клиренс, мл/мин; $\gamma(X)$ и $\gamma_o(X)$ — массовая концентрация вещества в диализирующей жидкости и крови соответственно; $V$ — объем диализирующей жидкости, мл; $t$ — время гемодиализа, мин.

В проточных диализаторах клиренс рассчитывают по другой формуле:

$$K = \frac{\gamma_o(X) - \gamma(X)}{\gamma_o(X)} v, \qquad (20.4)$$

где $\gamma_o(X)$ и $\gamma(X)$ — массовая концентрация вещества в крови соответственно на входе в диализатор и на выходе из него; $v$ — скорость течения диализирующего раствора, мл/мин.

На том же физико-химическом механизме основан и метод перитонеального диализа, который применяется при острых отравлениях. При проведении этой процедуры брюшную полость заполняют теплым диализирующим раствором объемом около 2 л; после некоторой экспозиции (20–30 мин) его удаляют. Брюшина представляет собой полупроницаемую мембрану с площадью поверхности около 2 м$^2$. Для повышения эффективности перитонеального диализа используют гипертонические диализирующие растворы (0,35–0,85 осмоль/л). Гипертоничность диализирующего раствора обеспечивает скорость потока жидкости в перитонеальную область от 5 до 15 мл/мин.

При отравлении веществами кислого характера (например барбитуратами, салицилатами) или веществами, метаболизирующими с образованием кислых веществ (дихлорэтан, тетрахлорид углерода, метанол), величину pH диализирующего раствора устанавливают несколько выше величины pH плазмы крови: 7,5–8,4. Наоборот, при отравлении веществами основного характера (например аминазином) величина pH диализирующей жидкости должна быть несколько ниже величины pH плазмы крови (около 7,1). Ускорение диализа в этих случаях обеспечивается подключением осмотического и протолитического механизмов.

Подключение лигандообменного механизма (добавлением в диализирующий раствор альбумина) эффективно в том случае, если удаляемые вещества образуют прочные комплексные соединения с белками. Такой вариант диализа применяется, в частности, при отравлении хлоридом ртути(II). Вместо альбумина в диализирующий раствор можно добавлять унитиол.

При отравлении жирорастворимыми ядами понижают полярность диализирующей жидкости, применяя масляные растворы (так называемый липидный диализ).

Используется также метод интестинального диализа. Естественной мембраной является слизистая оболочка тонкой кишки.

## 20.4. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

С точки зрения молекулярно-кинетической теории коллоидные растворы — частный случай истинных растворов. Дисперсная фаза рассматривается как растворенное вещество, а дисперсионная среда — как растворитель. Такое допущение вполне удовлетворительно позволяет объяснить явление осмоса, диффузии, броуновского движения, седиментационного равновесия. Необходимо отметить, что различия между молекулярно-кинетическими свойствами истинных и коллоидных растворов носят только количественный характер.

Одним из важных молекулярно-кинетических свойств коллоидных растворов является диффузия. В главе 9 было показано, что диффузия, протекающая при образовании истинных растворов, описывается зако-

ном Фика, согласно которому скорость диффузии прямо пропорциональна площади поверхности, через которую проходит вещество, и градиенту его концентрации (раздел 9.2). Коэффициент пропорциональности в этом уравнении — коэффициент диффузии — обратно пропорционален радиусу сферической частицы (см. уравнение 9.3). Экспериментально было показано, что оба уравнения применимы и к коллоидным растворам. Уравнение (9.3) позволяет объяснить малую скорость диффузии коллоидных частиц. Размеры коллоидных частиц приблизительно в 100 раз больше размеров атомов, молекул и ионов низкомолекулярных веществ. Следовательно, коэффициент диффузии коллоидных частиц в соответствии с уравнением (9.3) во столько же раз меньше коэффициента диффузии частиц низкомолекулярных соединений в истинных растворах. Экспериментальное определение коэффициентов диффузии было выполнено в 1907 г. шведским физикохимиком Т. Сведбергом на примере золей золота, серы и др. С помощью уравнения (9.3) по экспериментально измеренным величинам коэффициентов диффузии можно вычислить размеры коллоидных частиц.

В 1827 г. английский ботаник Р. Броун, изучая цветочную пыльцу под микроскопом, обнаружил, что ее частицы, взвешенные в воде, совершают интенсивное беспрерывное хаотическое движение. По имени первооткрывателя движение получило название броуновского. Вначале было высказано предположение о том, что броуновское движение — одна из форм проявления жизнедеятельности цветочной пыльцы. Затем было обнаружено, что такое же движение совершают частицы веществ как органического, так и неорганического происхождения. Экспериментально установлено, что интенсивность броуновского движения зависит от размеров частиц, температуры и вязкости жидкости. Повышение температуры вызывает рост скорости движения. С ростом вязкости среды скорость движения уменьшается. Броуновское движение присуще частицам, размеры которых не превышают $10^{-6}$ м. При размерах около $4 \cdot 10^{-6}$ м частицы только колеблются, при размерах меньше этой величины они приобретают зигзагообразно-поступательное движение, интенсивность которого возрастает при уменьшении размеров частиц (рис. 20.4).

Частицы дисперсной фазы испытывают в единицу времени огромное число ударов со стороны молекул дисперсионной среды, находящихся в тепловом движении. Вследствие этого частицы получают постоянно меняющийся импульс движения. Коллоидная частица, находящаяся в хаотическом движении, изменяет направление движения приблизительно $10^{14}$ раз за одну секунду. Очевидно, что понятие ско-

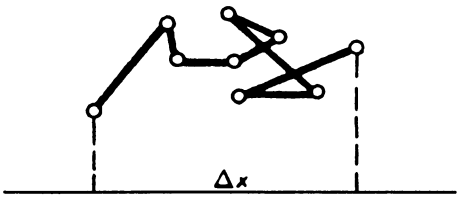



**Рис. 20.4.** Последовательные положения коллоидной частицы при броуновском движении: $\Delta x$ — проекция траектории (смещение частицы $x$ за определенный промежуток времени)

рости к броуновскому движению не применимо. В то же время смещение частицы, фиксируемое за определенный промежуток времени, является статистическим результатом, поскольку средняя величина всех смещений частицы за большой промежуток времени равна нулю, поэтому интенсивность броуновского движения было предложено характеризовать с помощью среднего квадратичного проекции смещения частицы $\Delta x^2$. В 1906 г. А. Эйнштейн теоретически обосновал связь между величиной $\Delta x^2$ и коэффициентом диффузии:

$$\Delta x^2 = \frac{ktT}{3\pi r\eta}, \tag{20.5}$$

где $k$ –константа Больцмана; $t$ — время, за которое частица сместилась на расстояние $x$ от первоначального положения; $\eta$ — вязкость среды; $r$ — радиус частицы; $\dim\Delta x^2 = L^2$, единица измерения м$^2$.

Уравнение (20.5) получило название уравнения Эйнштейна–Смолуховского. Польский физик М. Смолуховский разработал теорию флуктуаций. В микроскопическом объеме золя число коллоидных частиц будет постоянно меняться: одни частицы покидают этот объем, другие, наоборот, в него проникают, причем число уходящих и приходящих частиц неодинаково. Флуктуации, кстати, еще раз показывают неприменимость второго начала термодинамики к системам, содержащим несколько частиц. Заслуга Смолуховского заключается в том, что он иным способом подошел к характеристике интенсивности броуновского движения: через вероятность нахождения того или иного числа частиц в выбранном микроскопическом объеме золя.

Открытие и установление природы броуновского движения имело огромное научно-философское значение. Оно явилось одним из экспериментальных подтверждений существования молекул как реальных частиц [Сведберг Т., 1907 г.]. В 1909 г. Ж. Б. Перрен, используя уравнение (20.5) и свои экспериментальные данные, определил число Авогадро, которое оказалось в хорошем согласии со значениями, полученными другими методами.

Для описания ряда свойств коллоидных растворов используют так называемую частичную концентрацию:

$$c_{\text{част}} = \frac{m}{m_i V}, \tag{20.6}$$

где $c_{\text{част}}$ — частичная концентрация, $\dim c_{\text{част}} = L^{-3}$, единицы измерения $м^{-3}$; $m$ — масса дисперсной фазы; $m_i$ — средняя масса одной частицы дисперсной фазы; $V$ — объем золя.

Осмотическое давление лиозолей, как и истинных растворов, подчиняется закону Вант-Гоффа (9.33). Молярная концентрация золя определяется как отношение частичной концентрации к константе Авогадро: $c = c_{\text{част}}/N_A$; таким образом, осмотическое давление золей можно рассчитать по формуле:

$$p_{\text{осм}} = \frac{c_{\text{част}} RT}{N_A} = ck_Б T, \tag{20.7}$$

где $k_Б$ — константа Больцмана; $k_Б = R/N_A$.

Экспериментальное определение осмотического давления золей всегда дает в той или иной степени завышенные результаты, так как золи в отсутствии стабилизаторов неустойчивы, а наличие стабилизаторов, в особенности если это электролиты, может дать существенный вклад в измеряемую величину.

Из-за большого размера частиц дисперсной фазы и, следовательно, малых значений частичной концентрации осмотическое давление золя приблизительно в тысячу раз меньше осмотического давления истинного раствора с таким же значением массовой доли. В литературе приводятся такие данные осмотического давления при 25 °С для систем с массовой долей 1%: золь золота 46 кПа, золь сульфида мышьяка(III) 3,5 кПа, раствор сахарозы 75 кПа.

Если частица дисперсной фазы сферическая, справедливо будет:

$$m_i = {}^4/_3 \rho \pi r^3, \tag{20.8}$$

где ρ — плотность вещества дисперсной фазы; $r$ — радиус частицы.

С учетом (20.6) и (20.8) уравнение (20.7) можно преобразовать к виду:

$$p_{\text{осм}} = \frac{3mk_Б T}{4V\pi\rho r^3}. \tag{20.9}$$

Анализ полученного выражения позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, осмотическое давление в золях будет тем меньше,

чем крупнее частицы (при одинаковой массе дисперсной фазы $m$). Во-вторых, процессы агрегации, идущие в золях, резко уменьшают осмотическое давление, так как оно обратно пропорционально кубу радиуса частицы. Таким образом, осмотическое давление золей не только меньше, чем в истинных растворах, но и постоянно меняется. Измеряя осмотическое давление, можно определить размеры коллоидных частиц, т. е. степень дисперсности системы.

Оседание частиц дисперсной фазы под действием сил разной природы (гравитационной, центростремительной, электрической) называется *седиментацией* (от лат. *sedimentum* — оседание). Сила тяжести, под действием которой должны оседать частицы дисперсной фазы, с учетом закона Архимеда может быть вычислена по формуле:

$$F_т = {}^4/_3\pi r^3 (\rho - \rho_0)g, \qquad (20.10)$$

где $F_т$ — сила тяжести; $r$ — радиус частиц дисперсной фазы; $\rho$ и $\rho_0$ — плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; $g$ — ускорение свободного падения.

Движение частицы в вязкой среде тормозит сила трения. Как следует из закона Стокса, сила трения, действующая на сферическую частицу, пропорциональна ее радиусу $r$, скорости движения $u$ и вязкости среды $\eta$:

$$F_{тр} = 6\pi r\eta u. \qquad (20.11)$$

Оседание происходит с постоянной скоростью при условии, что сила тяжести становится равной силе трения ($F_т = F_{тр}$):

$${}^4/_3\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi r\eta u. \qquad (20.12)$$

Решая это уравнение относительно скорости, получают:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}. \qquad (20.13)$$

Как следует из уравнения (20.13), скорость оседания частиц под действием силы тяжести прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы. Грубодисперсные частицы с большим значением $r^2$ оседают с заметной скоростью. Частицы коллоидной степени дисперсности под действием силы тяжести практически не оседают. Так, например, время, необходимое для оседания в воде на глубину 1 см частиц серебра с радиусом $10^{-7}$ м (наиболее крупные коллоидные частицы) исчисляется часами, с радиусом $10^{-8}$ м составляет более 60 сут, с радиусом $10^{-9}$ м (самые мелкие коллоидные частицы) — десятки лет.

Определение скорости оседания положено в основу седиментационного анализа, с помощью которого можно определить размеры частиц и их фракционный состав — число частиц разного размера. Седиментационный анализ широко используют для качественной оценки функционального состояния эритроцитов. Скорость оседания эритроцитов (СОЭ) значительно изменяется при различных заболеваниях и позволяет врачу делать заключение о состоянии организма пациента.

## 20.5. Оптические свойства коллоидно-дисперсных систем

Выделяют в основном пять типов взаимодействия электромагнитного излучения с изучаемой системой: пропускание, отражение, рассеивание, преломление, поглощение. Визуальные оптические эффекты можно наблюдать, если использовать электромагнитное излучение видимой части спектра (длина волны от $3{,}8 \cdot 10^{-7}$ м до $7{,}6 \cdot 10^{-7}$ м). Истинные растворы, золи и грубодисперсные системы различаются первыми тремя типами взаимодействия. Для истинных растворов характерно пропускание; они являются *оптически прозрачными*. В грубодисперсных системах линейные размеры частиц много больше длины волны электромагнитного излучения видимой части спектра, в результате чего свет отражается по законам геометрической оптики. Грубодисперсные системы называют *оптически мутными*. Для золей характерно рассеивание света. Рассеивание света возникает в системах, размер частиц в которых не превышает 0,1—0,2 длины волны падающего света. В золях на неоднородностях системы возникает дифракционное рассеивание света в результате огибания частиц световой волной, т. е. каждая частица дисперсной фазы становится вторичным источником света. Визуально наблюдается опалесценция — различие окраски в проходящем и рассеянном свете. Явление рассеивания света первым подробно начал изучать английский физик Дж. Тиндаль (1868 г.). Если на золь направить интенсивный пучок света и посмотреть на золь сбоку, можно наблюдать светящуюся (опалесцирующую) полоску. Иными словами, луч света в коллоидно-дисперсной среде становится видимым. Наблюдаемое явление получило название *конус Тиндаля* (см. рис. 2.2). По наличию конуса Тиндаля можно отличать коллоидные растворы от истинных. Дальнейшее развитие теория светорассеивания в золях получила в работах другого английского физика Дж. Рэлея, ему принадлежит закон светорассеивания (1871 г.), имеющего следующий вид:

$$I = I_0 k \frac{c_{\text{част}} V^2}{\lambda^4}, \qquad (20.14)$$

где $I$ — интенсивность рассеянного; $I_0$ — интенсивность падающего света; $k$ — константа Рэлея, зависящая от соотношения показателей преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы; $V$ — объем частицы дисперсной фазы; $\lambda$ — длина волны падающего света; $c_{\text{част}}$ — частичная концентрация.

Анализ уравнения Рэлея позволяет сделать следующие выводы.

1. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации частиц. На этом основаны такие методы анализа, как *нефелометрия* (измерение концентрации по рассеиванию света опалесцирующими растворами или суспензиями) и *турбидиметрия* (измерение концентрации по мутности, т. е. кажущейся оптической плотности). Оба метода широко применяются в биохимических лабораториях для анализа растворов белков и других природных веществ.

2. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна квадрату объема частицы, т. е. радиусу в шестой степени (для сферических частиц). Это позволяет определять размер коллоидных частиц оптическим методом.

3. В большей степени при прохождении через золи рассеивается коротковолновое излучение. Этим объясняется смещение спектра рассеянного света в коротковолновую область. При освещении коллоидного раствора смешанным (белым) светом фиолетовые (длина волны $3{,}8 \cdot 10^{-7}$–$4{,}5 \cdot 10^{-7}$ м) и синие ($4{,}5 \cdot 10^{-7}$–$5{,}0 \cdot 10^{-7}$ м) лучи будут рассеиваться значительно интенсивнее, чем красные ($6{,}2 \cdot 10^{-7}$–$7{,}6 \cdot 10^{-7}$ м), оранжевые ($5{,}9 \cdot 10^{-7}$–$6{,}2 \cdot 10^{-7}$ м) и желтые ($5{,}6 \cdot 10^{-7}$–$5{,}9 \cdot 10^{-7}$ м). Например, четвертая степень отношения $(\lambda_к/\lambda_ф)^4$ для красного и фиолетового света равна $(0{,}76/0{,}38)^4 = 16$, т. е. рассеянный фиолетовый свет в 16 раз интенсивнее красного, поэтому бесцветные коллоидные растворы в проходящем свете имеют желтовато-красноватую окраску, а в отраженном — голубовато-фиолетовую.

Воздух, представляющий собой аэрозоль, рассеивает солнечный свет. Днем мы наблюдаем небо в рассеянном свете, поэтому оно имеет голубой цвет, при восходе и закате — в проходящем, из которого вычитается коротковолновое излучение — цвет неба становится красным. На слабом рассеивании красного света основано его использование в сигнальных устройствах, предупреждающих об опасности, например в железнодорожных и автомобильных светофорах. Красный свет виден издалека даже в тумане.

Уравнение Рэлея справедливо для сферических частиц, не поглощающих свет и не проводящих электричество.

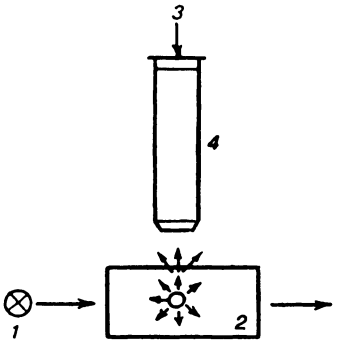



**Рис. 20.5.** Схема ультрамикроскопа: 1 — источник света; 2 — исследуемый коллоидный раствор; 3 — направление наблюдения; 4 — тубус микроскопа

Некоторые золи, в том числе солидозоли, к которым относятся некоторые минералы, драгоценные камни и цветные стекла, поглощают электромагнитное излучение в видимой части спектра. Поглощая свет определенной длины волны, они пропускают остальную часть спектра, за счет чего приобретают цвет, дополнительный к поглощаемому. Примеры пар дополнительных цветов: красный — сине-зеленый; оранжевый — синий; зелено-желтый — фиолетовый. Золь берлинской лазури имеет интенсивно синий цвет, потому что поглощает в оранжевой части спектра, золь сульфида сурьмы(III) — красный, потому что поглощает в сине-зеленой части спектра.

Окраска золей часто зависит от степени дисперсности частиц дисперсной фазы, поскольку на собственную окраску золя может наслаиваться окраска, вызванная опалесценцией, а она зависит от степени дисперсности. Классическим примером является золь золота. В порядке уменьшения размера частиц (от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ м) золь меняет окраску в проходящем свете следующим образом: желтая, красная, синяя. Закон Рэлея не применим к коллоидным растворам металлов.

Частицы с размером менее $1 \cdot 10^{-7}$ м не доступны для прямого наблюдения под оптическим микроскопом. Явление дифракционного светорассеивания было положено Р. Зигмонди и Г. Зидентопфом (1903 г.) в основу сконструированного ими ультрамикроскопа. Ультрамикроскоп (рис. 20.5) отличается от обычного микроскопа тем, что объект исследования наблюдается в рассеянном свете.

При ультрамикроскопии кювета с исследуемым коллоидным раствором, помещенная на предметный столик микроскопа, освещается сбоку. В темном поле как звездочки на ночном небе видны светящиеся точки, не имеющие видимого размера, который можно было бы непосредственно измерить. Каждая светящаяся точка соответствует свето-

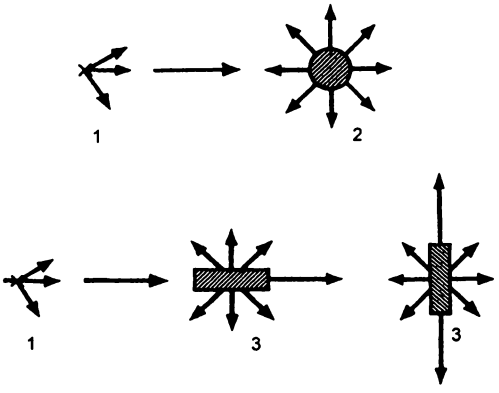



**Рис. 20.6.** Определение формы частиц с помощью ультрамикроскопа: 1 — источник света; 2 — сферическая коллоидная частица; 3 — пластинчатая коллоидная частица

вому пучку волн, рассеянных одной частицей. Сечение светового пучка больше самой частицы, поэтому его можно наблюдать под микроскопом. Размер коллоидных частиц определяют по числу светящихся точек $N$ в наблюдаемом объеме коллоидного раствора $V$. По определению, частичная концентрация коллоидного раствора $c_{част} = N/V$.

Зная массовую долю ω вещества в коллоидном растворе, частичную концентрацию $c_{част}$ и плотность дисперсной фазы ρ, в предположении, что коллоидные частицы имеют сферическую форму, можно найти радиус частицы:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\omega V}{4\pi\rho c_{част}}}. \qquad (20.15)$$

С помощью ультрамикроскопа можно определить форму коллоидных частиц. Если интенсивность рассеяния света остается постоянной, то частицы имеют шаровидную форму. Хаотическое изменение яркости светящихся точек (мерцание) указывает на то, что коллоидные частицы имеют форму пластинок, палочек, эллипсоидов (рис. 20.6).

Палочковидные частицы от пластинчатых можно отличить, используя для ультрамикроскопии проточную кювету.

Ультрамикроскопию применяют при исследовании плазмы и сыворотки крови, лимфы, вакцин, сывороток и антигенов, а также широко используют для контроля чистоты инъекционных растворов, воды, окружающей среды, в том числе воздушной.

## 20.6. Электрические свойства коллоидно-дисперсных систем

При воздействии на дисперсную систему электрического поля можно наблюдать перемещение дисперсной фазы и дисперсионной среды друг относительно друга. Отсюда следует, что части системы электрически заряжены. Впервые эти явления изучал в 1807 г. профессор Московского университета Ф. Ф. Рейсс. Схема прибора Рейсса представлена на рис. 20.7.

В слой влажной глины вставлены две стеклянные трубки, наполненные кварцевым песком и водой. В трубки опущены электроды, подключенные к источнику постоянного тока. Через некоторое время под действием электрического поля уровень воды в анодном пространстве понижается, и она мутнеет вследствие появления суспензии из частиц глины. В катодном пространстве уровень воды повышается. Движение частиц в электрическом поле позднее было названо *электрофорезом*, а движение растворителя — *электроосмосом*.

В 1859 г. немецкий исследователь Г. Квинке обнаружил возникновение разности потенциалов при продавливании жидкости через пористую перегородку. Это явление, обратное электроосмосу, получило название *потенциал протекания*. Впоследствии было установлено, что при течении крови по капиллярам также возникают потенциалы протекания. Q-зубец на электрокардиограмме обусловлен как раз потенциалом протекания в коронарной системе. Грозным проявлением потенциала протекания стали пожары и взрывы на нефтепроводах.

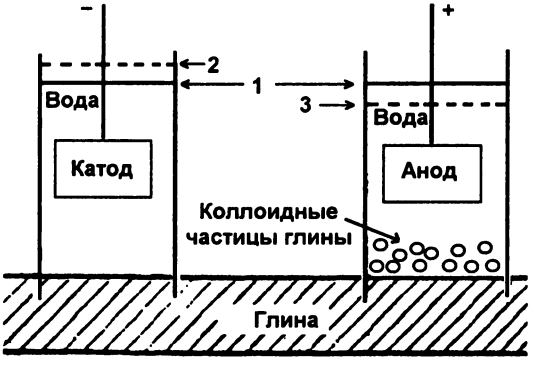
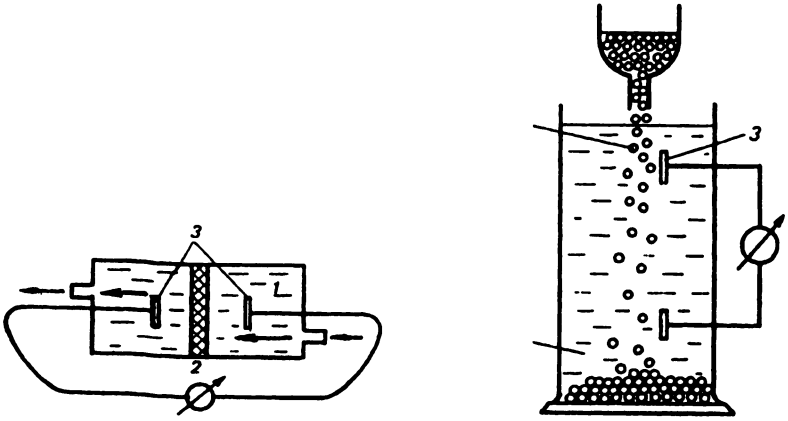



**Рис. 20.7.** Схема прибора Рейса: 1 — уровень воды в начале эксперимента; 2 — уровень воды в прикатодном пространстве по окончании эксперимента; 3 — уровень воды в прианодном пространстве по окончании эксперимента




а б

**Рис. 20.8.** Схемы приборов Квинке (а) и Дорна (б). Прибор Квинке: 1 — текущая дисперсионная среда; 2 — неподвижная дисперсная фаза; 3 — электроды. Прибор Дорна: 1 — неподвижная дисперсионная среда; 2 — подвижная дисперсная фаза; 3 — электроды

В 1878 г. Дорном было обнаружено, что при оседании частиц в жидкости возникает разность потенциалов между разными по высоте слоями жидкости. Эффект Дорна получил название *потенциал седиментации*. С одним из явлений, основанных на потенциале седиментации, человечество знакомо с незапамятных времен: это — молнии.

Следует отметить, что все электрокинетические явления — электрофорез и потенциал седиментации, электроосмос и потенциал протекания — были открыты еще до того, как была установлена гетерогенность коллоидно-дисперсных систем и введены понятия дисперсной фазы и дисперсной среды. На рисунке 20.8. показаны схемы приборов Квинке и Дорна с принятыми в настоящее время терминами.

Перемещение дисперсной фазы или дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля или возникновение разности потенциалов при перемещении дисперсной фазы и дисперсионной среды относительно друга друг называют *электрокинетическими явлениями*.

Причина электрокинетических явлений — образование двойного электрического слоя на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды и как следствие — наличие электрического заряда как у частиц дисперсной фазы, так и у дисперсионной среды.

Электрический заряд на границе раздела фаз может возникать или в результате избирательной адсорбции на поверхности одного из

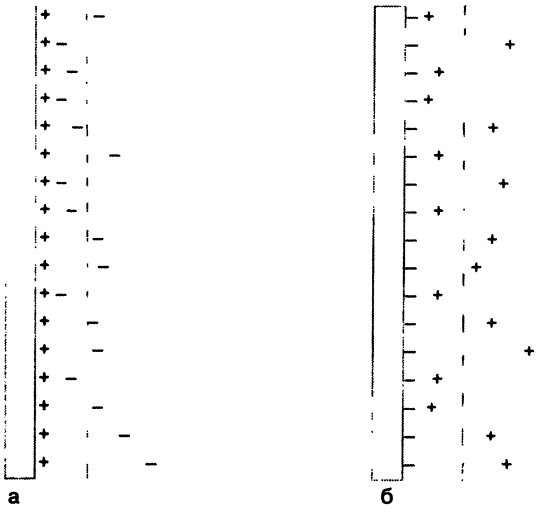



**Рис. 20.9.** Двойной электрический слой: а) потенциалопределяющие ионы — катионы, противоионы — анионы; б) потенциалопределяющие ионы — анионы, противоионы — катионы

ионов растворенного электролита, или вследствие диссоциации поверхностных молекул вещества дисперсной фазы. В результате этих процессов на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой (ДЭС). Первые представления о строении ДЭС были сформулированы Г. Гельмгольцем (1879 г.) и развиты Ж. Гуи (1910 г.), Д. Чэпменом (1913 г.) и О. Штерном (1924 г.).

Согласно современным представлениям ДЭС состоит из достаточно прочно связанных с поверхностью дисперсной фазы потенциалопределяющих ионов и эквивалентного числа противоположно заряженных ионов — противоионов, находящихся в дисперсной среде (рис.20.9).

Расположение противоионов в дисперсионной среде определяется двумя противоположными факторами: тепловое движение стремится распределить ионы равномерно по всему объему жидкой фазы, а силы электростатического притяжения, наоборот, стремятся удержать их вблизи поверхности раздела фаз. В результате действия этих двух факторов устанавливается диффузионное распределение противоионов с уменьшающейся концентрацией по мере удаления от межфазной поверхности. Необходимо также учитывать возможность адсорбционного взаимодействия противоионов с поверхностью дисперсной фазы. Вследствие адсорбционного взаимодействия и электростатического

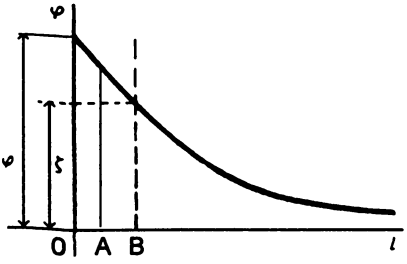



**Рис. 20.10.** Изменение электротермодинамического потенциала в ДЭС: φ — электротермодинамический потенциал; ζ — электрокинетический потенциал; ОА — толщина адсорбционного слоя; АВ — граница скольжения

притяжения часть противоионов оказывается прочно связанной с поверхностью дисперсной фазы. Потенциалопределяющие ионы вместе со связанными противоионами образуют адсорбционный слой (слой Штерна), толщина которого невелика и измеряется несколькими ионными диаметрами.

Оставшаяся часть противоионов образует диффузионный слой (слой Гуи) с убывающей концентрацией.

Потенциалопределяющие ионы создают на поверхности дисперсной фазы электрический заряд. Противоположный по знаку заряд сосредоточен в дисперсионной среде. Разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой — электротермодинамический потенциал φ — определяется свойствами данной дисперсной системы. По мере удаления от межфазной границы его значение уменьшается (рис. 20.10).

На первом участке кривая падает круче, потому что вблизи межфазной поверхности концентрация противоионов, компенсирующих заряд, больше. По мере уменьшения концентрации противоионов ход кривой становится более пологим. Как известно из гидродинамики, движение твердой и жидкой фаз относительно друг друга происходит не на границе раздела фаз, а на некотором расстоянии от границы. Поверхность, по которой происходит перемещение, называется *поверхностью скольжения*. Скачок потенциала на поверхности скольжения тесно связан с электрокинетическими явлениями и называется *электрокинетическим потенциалом,* или ζ-потенциалом (дзета-потенциалом). Электрокинетический потенциал — часть электротермодинамического. Его значение определяется толщиной диффузного слоя. При сжатии диффузного слоя, например вследствие увеличения концентрации электролитов в дисперсионной среде, часть противоионов

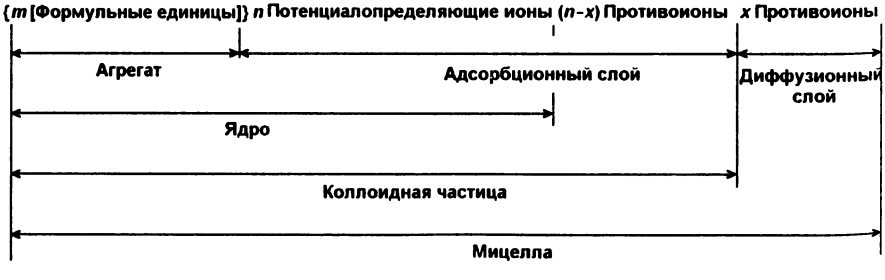
переходит за поверхность скольжения в адсорбционный слой. Электротермодинамический потенциал φ при этом не изменяется, а ζ-потенциал уменьшается по абсолютному значению. При наличии многозарядных противоионов с ростом концентрации электролита ζ-потенциал не только уменьшается, но и может изменить знак, в результате чего может произойти перезарядка коллоидных частиц.

Электрокинетический потенциал зависит от температуры. С одной стороны, с повышением температуры толщина диффузионного слоя возрастает, и это должно привести к увеличению электрокинетического потенциала. С другой стороны, с ростом температуры адсорбция уменьшается вследствие десорбции потенциалопределяющих ионов. Этот процесс приводит к уменьшению электротермодинамического потенциала φ и, следовательно, его составляющей части — электрокинетического потенциала.

Коллоидные частицы представляют собой образования со сложной структурой — мицеллы (от лат. *micella* — крошка, крупинка). Мицелла состоит из электронейтрального агрегата, окруженного двойным электрическим слоем. Масса коллоидной частицы сосредоточена главным образом в агрегате, который состоит из сотен атомов и молекул. Например, средняя относительная мицеллярная масса (аналог $M_r$ для индивидуальных веществ) гидрозоля гидроксида железа(III) равна 56 500 г/моль, а гидрозоля кремниевой кислоты — 49 000 г/моль. Следовательно, в первом случае в частицу входит 530 атомов Fe, а, во втором, — 630 атомов Si. Агрегат может иметь как аморфное, так и кристаллическое строение.

Агрегат и потенциалопределяющие ионы образуют ядро. Агрегат вместе с адсорбционным слоем называют *гранулой* (частицей). Заряд гранулы равен сумме зарядов потенциалопределяющих ионов и прочно связанных противоионов.

В общем виде строение мицеллы можно представить следующим образом:



Золи, образующиеся в результате обменной реакции, могут отличаться знаком заряда частиц дисперсной фазы. Например, золь иодида серебра можно получить по реакции:

$$AgNO_3\ (водн) + KI\ (водн) \rightarrow KNO_3\ (водн) + AgI\ (тв)$$

либо в условиях избытка нитрата серебра, либо иодида калия. Рассмотрим оба случая.

Золь, полученный при избытке нитрата серебра, имеет положительно заряженные частицы. После того как образуются агрегаты AgI, в растворе останутся ионы $K^+$, $NO_3^-$ и $Ag^+$. В соответствии с правилом Панета–Фаянса кристаллическую решетку иодида серебра из присутствующих в растворе ионов могут достроить только ионы серебра. Они и сообщат поверхности агрегатов положительный заряд. Противоионами в рассматриваемом примере являются нитрат-ионы. Схема строения мицеллы такого золя записывается следующим образом:

$$\{m[AgI]nAg^+(n-x)NO_3^-\}^{x+}xNO_3^-$$

где $m$ — число формульных единиц AgI в агрегате; $n$ — число потенциалопределяющих ионов; $x$ — число противоионов в составе диффузионного слоя.

Золь, полученный при избытке иодида калия, имеет отрицательно заряженные частицы. После того как образуются агрегаты AgI, в растворе останутся ионы $K^+$, $I^-$ и $NO_3^-$. В соответствии с правилом Панета–Фаянса кристаллическую решетку иодида серебра из присутствующих в растворе ионов могут достроить только иодид-ионы (потенциалопределяющие ионы). Противоионами являются ионы калия. Схема строения мицеллы:

$$\{m[AgI]nI^-(n-x)K^+\}^{x-}xK^+$$

**Пример 20.1.** Изобразите строение мицелл гидрозоля сульфата бария, который получается в результате реакции между растворами хлорида бария и сульфата натрия методом химической конденсации.

*Решение.* Пусть в избытке взят хлорид бария. Труднорастворимый сульфат бария образует кристаллический агрегат, состоящий из $m$ формульных единиц $BaSO_4$. На поверхности агрегата адсорбируется $n$ ионов $Ba^{2+}$. С поверхностью ядра связано $2(n-x)$ хлорид-ионов $Cl^-$. Остальные $(2x)$ противоионы распределяются в диффузном слое:

$$\{m[BaSO_4]nBa^{2+}2(n-x)Cl^-\}2^{x+}\cdot 2xCl^-$$

Строение мицеллы золя бария сульфата, полученного при избытке натрия сульфата, записывают следующим образом:

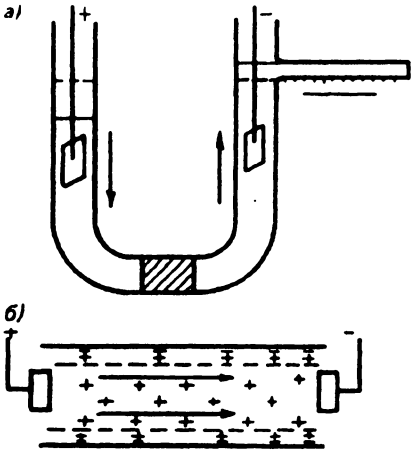



**Рис. 20.11.** Прибор Кольрауша для электрофореза: а — схема прибора; б — схема движения частиц и ионов диффузного слоя

$$\{m[BaSO_4]nSO_4^{2-}2(n-x)Na^+\}^{2x-}2xCl^-$$

Наличие и знак заряда у коллоидных частиц можно определить методом капиллярного анализа или наблюдая явление электрофореза или электроосмоса. Метод капиллярного анализа основан на том, что поверхность волокон фильтровальной бумаги при смачивании водой и водными растворами заряжается отрицательно. Частицы золя, образующего на фильтровальной бумаге компактное окрашенное пятно, заряжены положительно. Если же капля золя на бумаге образует расплывчатое пятно, то это свидетельствует о том, что частицы золя заряжены отрицательно.

Схема прибора для наблюдения электрофореза методом подвижной границы представлена на рис. 20.11, а.

Напомним, что электрофорезом называют перемещение частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля. При электрофорезе коллоидные частицы (гранулы) движутся к одному электроду. Знак заряда коллоидных частиц определяют по тому, к какому из электродов они перемещаются. Измеряя скорость электрофореза, можно определить величину электрокинетического потенциала по уравнению Гельмгольца–Смолуховского:

$$v_{эф} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \xi \Delta\varphi}{k\pi\eta l}, \qquad (20.6)$$

где $v$ — скорость электрофореза; $\dim v_{эф} = LT^{-1}$, единицы измерения м/с; $\varepsilon$ — диэлектрическая проницаемость среды: $\varepsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м$^{-1}$; $\zeta$ — электрокинетический потенциал; $\Delta\varphi$ — разность потенциалов от внешнего источника тока; $k$ — коэффициент, значение которого зависит от формы коллоидной частицы; $\eta$ — вязкость дисперсионной среды; $l$ — расстояние между электродами.

Электрофорез широко применяется в медико-биологических исследованиях для разделения аминокислот и белков, нуклеиновых кислот, антибиотиков, ферментов, антител, форменных элементов крови, бактериальных клеток, для определения чистоты белковых препаратов. В клинических исследованиях электрофорез используют для диагностики заболеваний, сопровождающихся изменением состава белков.

## 20.7. Устойчивость дисперсных систем

Дисперсные системы в отличие от истинных растворов являются термодинамически неустойчивыми. В общем случае под устойчивостью системы понимают ее способность сохранять во времени все параметры без обмена энергией и веществами с окружающей средой. Для коллоидно-дисперсных систем характерна термодинамическая неравновесность из-за наличия избытка свободной поверхностной энергии, связанного с сильно развитой поверхностью раздела фаз и большим значением межфазного натяжения на поверхности раздела фаз. Это приводит к принципиальной неустойчивости лиофобных золей и к самопроизвольному протеканию в них процессов, ведущих к уменьшению свободной поверхностной энергии и разделению систем на макроскопические фазы, т. е. к их разрушению. Тем не менее дисперсные системы существуют; они обладают определенной устойчивостью. Скорость протекания процессов разрушения дисперсных систем и их устойчивость зависят от состава фазы и среды, от степени дисперсности и концентрации дисперсной фазы.

Различают седиментационную и агрегативную устойчивость.

Седиментационная устойчивость — это устойчивость частиц к оседанию под действием силы тяжести. Условием седиментационной устойчивости является малый размер частиц дисперсной фазы — такой, чтобы действие силы тяжести не превышало энергии теплового движения и возрастания энтропии системы из-за броуновского движения частиц. Таким образом, основной фактор седиментационной

устойчивости — энтропийный. Седиментационно неустойчивые системы с течением времени расслаиваются: легкие частицы всплывают на поверхность, а тяжелые — оседают на дно. Грубодисперсные системы являются седиментационно неустойчивыми. Частицам дисперсной фазы таких систем не свойственно броуновское движение. Чем крупнее частица, тем больше столкновений с молекулами дисперсионной среды она испытывает в единицу времени, тем больше вероятность того, что импульсы будут взаимно компенсированы. Коллоидно-дисперсные системы являются седиментационно устойчивыми, так как в них частицы дисперсной фазы принимают участие в броуновском движении (вероятность взаимной компенсации импульсов при столкновении молекул с мелкой частицей уменьшается).

Агрегативная устойчивость — это способность дисперсных систем сохранять размер частиц и их индивидуальность. Энтропийный фактор способствует некоторым образом и агрегативной устойчивости систем, так как тепловое движение делает термодинамически невыгодным укрупнение частиц. В агрегативно неустойчивых системах проходят процессы укрупнения частиц. Коллоидно-дисперсные системы являются агрегативно неустойчивыми. Это связано с большой величиной удельной поверхности дисперсной фазы в таких системах и как следствие — большим избытком энергии Гиббса на межфазных границах.

Почему же коллоидные растворы, являясь термодинамически неустойчивыми системами, обладают способностью сохранять в течение определенного времени, иногда длительного (некоторые приготовленные М. Фарадеем золи металлов сохранялись более 100 лет), свое состояние и свойства неизменными? Для понимания этой способности коллоидно-дисперсных систем необходимо рассмотреть баланс сил, действующих на коллоидную частицу. При их сближении в результате броуновского движения они начинают оказывать взаимное влияние друг на друга. На коллоидные частицы действуют вандерваальсовы силы (молекулярного притяжения) и силы кулоновского (электростатического) отталкивания. Кроме того, тонкие пленки жидкости, находящиеся вблизи сближающихся поверхностей, начинают действовать наподобие механического клина, раздвигая их. В золях роль этих пленок выполняют гидратные оболочки противоионов, находящихся в диффузном слое. Эти гидратные оболочки обладают упругими свойствами, препятствующими сближению мицелл. Впервые идея о расклинивающем давлении тонких прослоек, находящихся между сближенными твердыми поверхностями, была высказана российским фи-

зикохимиком Б. В. Дерягиным. Вандерваальсовы силы убывают с расстоянием по степенному закону, электростатические — по экспоненциальному. Это обусловливает сложный характер изменения результирующего взаимодействия с расстоянием. На дальних расстояниях, как только начинает проявляться взаимное влияние мицелл, вандерваальсовы силы превосходят силы кулоновского отталкивания. Это способствует дальнейшему сближению мицелл. На расстояниях, соответствующих частичному перекрыванию диффузных слоев, преобладают силы электростатического отталкивания и резко проявляется расклинивающее давление. Это препятствует дальнейшему сближению мицелл. Таким образом, возникает потенциальный барьер, препятствующий дальнейшему сближению мицелл. Если мицеллы этот барьер преодолевают, они сближаются на весьма малые расстояния, на которых вандерваальсовы силы значительно преобладают над силами отталкивания, и слияние частиц становится неизбежным. Возможность преодоления потенциального барьера зависит от толщины диффузного слоя. Размытые диффузные слои, имеющие большое расклинивающее давление, препятствуют преодолению потенциального барьера и обеспечивают относительную устойчивость золям. Плотные, тонкие диффузные слои имеют значительно меньшее расклинивающее давление, которое не препятствует дальнейшему поступательному движению мицелл с преодолением потенциального барьера. Следовательно, степень перекрывания диффузных слоев зависит от их толщины (рис 20.12).

Теория агрегативной устойчивости лифобных золей, суть которой заключается в балансе расклинивающего давления и электростатического отталкивания, с одной стороны, и вандерваальсовых сил – с другой, была разработана в 40-х годах прошлого века и получила название теории ДЛФО по первым буквам фамилий ученых, внесших наибольший вклад в ее создание: советских ученых Б. Дерягина и Л. Ландау, голландских ученых Э. Фервея и Я. Овербека (теория устойчивости дисперсных систем Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека).

## 20.8. Коагуляция

Одним из следствий агрегации коллоидных частиц является коагуляция. *Коагуляцией* (от лат. *coagulatio* — свертывание, сгущение) называется потеря коллоидными системами агрегативной устойчивости.

Пока процессы агрегации не приводят к потере седиментационной устойчивости, частицы становятся крупнее, но по размерам не выхо-

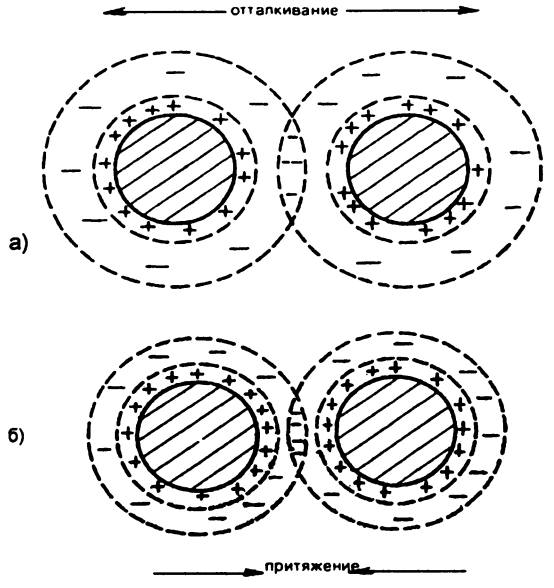



**Рис. 20.12.** Перекрывание диффузных слоев мицелл: а — при большой толщине диффузного слоя преобладает электростатическое отталкивание и расклинивающее давление; б — при малой толщине диффузного слоя преобладают вандерваальсовы силы

дят за границу коллоидно-дисперсного состояния; внешне коагуляция может проявляться только изменением цвета золя и увеличением светорассеивания. Продуктом коагуляции золя на этой стадии является фактически золь, но с более крупными частицами. Слипшиеся частицы могут в течение некоторого времени сохранять собственные гидратные оболочки, такой контакт между частицами называется *коагуляционным*. Если собственные гидратные оболочки разрушаются и образуется новая для двух и большего числа частиц гидратная оболочка, устанавливается *конденсационный* контакт.

По мере укрупнения частиц система начинает терять и седиментационную устойчивость: появляется помутнение, а затем выпадает осадок. Коагуляция не всегда сопровождается седиментационным расслоением системы: агрегирование может привести к образованию сплошной пространственной сетки частиц, заполняющей весь объем системы, т. е. к образованию связанно-дисперсной системы — геля (рис. 20.13).

Коагуляция коллоидных растворов может быть вызвана воздействием различных факторов: концентрированием дисперсной фазы,

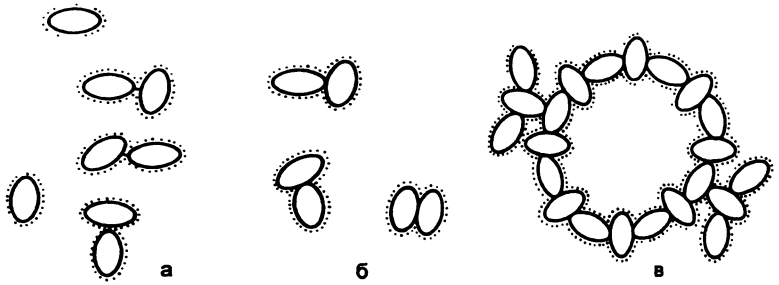



**Рис. 20.13.** Установление контактов между частицами дисперсной фазы: а — коагуляционный контакт (через гидратные оболочки); б — конденсационный контакт (с разрывом гидратных оболочек); в — образование пространственной сетки

диализом, механическим воздействием, изменением температуры, различными видами излучений, добавлением электролитов. Работами Д. Паккарди (1935 г.) было показано, что резкое нарушение устойчивости золей наблюдается при изменениях электрического и магнитного полей Земли, связанных с процессами на Солнце. Открытие этого явления дало толчок развитию гелиобиологии, изучающей воздействие изменений активности Солнца на живые организмы. При коагуляции коллоидных растворов происходит изменение размеров и числа кинетически активных частиц, поэтому о коагуляции можно судить по изменению тех свойств, которые зависят от размеров и числа частиц дисперсной фазы.

Наибольшее теоретическое и практическое значение имеет разрушение золя при добавлении электролита. Процесс начинается только после достижения некоторого определенного значения концентрации электролита. Минимальная его концентрация, по достижении которой начинается коагуляция, называется *порогом коагуляции* $c_{\text{пор}}$. Величина, обратная порогу коагуляции $c_{\text{пор}}$, называется *коагулирующей способностью*: $\text{КС} = 1/c_{\text{пор}}$.

Теория электролитной коагуляции золей базируется на теории устойчивости дисперсных систем ДЛФО. Согласно этой теории повышение концентрации электролита в дисперсионной среде приводит к уменьшению толщины диффузного слоя и как следствие — к уменьшению расклинивающего давления и уменьшению дзета-потенциала. Таким образом, истонченная гидратная оболочка, оказывающая меньшее расклинивающее давление, позволяет подойти твердым поверхностям ближе друг к другу. Одновременно с этим уменьшается электростатическое отталкивание между ядрами мицелл. В этом случае определяю-

щими становятся вандерваальсовы силы. Вследствие этого происходит потеря агрегативной, а затем и седиментационной устойчивости. Физическая теория коагуляции ДЛФО является первой количественной теорией. Она позволяет рассчитать порог коагуляции и объясняет эмпирическое правило Шульце–Гарди, установленное еще в ранний период исследования коллоидных систем (1882–1900 гг.).

В соответствии с правилом Шульце-Гарди коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона, а коагулирующим действием обладает ион, заряженный одноименно с противоионом, т. е. ион, который заряжен противоположно грануле. Например, для золя иодида серебра с положительно заряженными гранулами $\{m[AgI]nAg^+(n-x)NO_3^-\}^{x+}xNO_3^-$ коагулирующими ионами являются анионы, а для золя иодида серебра с отрицательно заряженными гранулами $\{m[AgI]nI^-(n-x)K^+\}^{x-}xK^+$ — катионы.

Для однозарядных ионов порог коагуляции имеет значения от 25 до 150 ммоль/л, для двухзарядных — от 0,5 до 2 ммоль/л, для трехзарядных — в пределах 0,01–0,1 ммоль/л. Величина порога коагуляции зависит от природы вещества, образующего золь, который подвергается коагуляции. Например, порог коагуляции иона $Na^+$ по отношению к золю $As_2S_3$ равен 51 ммоль/л, а по отношению к золю AgI — 140 ммоль/л (частицы обоих золей заряжены отрицательно). Величина порога коагуляции зависит и от степени дисперсности золя. Ионы одинакового заряда также различаются значениями порогов коагуляции. Например, по отношению к золю $As_2S_3$ порог коагуляции иона $Sr^{2+}$ равен 0,63 ммоль/л, а $Ba^{2+}$ — 0,69 ммоль/л (приведенные данные были получены экспериментально Я. Овербеком). Экспериментально установлено, что порог коагуляции электролита зависит не только от иона-коагулятора, но и от природы противоиона в составе электролита, например по отношению к золю $As_2S_3$, пороги коагуляции равны: для KCl — 50 ммоль/л; для $KNO_3$ — 49,5 ммоль/л; для $KCH_3COO$ — 110 ммоль/л.

**Пример 20.2.** Пороги коагуляции для некоторого гидрозоля равны $c_{пор}(CaCl_2) = 0{,}3$ моль/л; $c_{пор}(Na_2SO_4) = 0{,}0209$ моль/л. Какой по знаку заряд несут частицы золя?

*Решение.* Коагулирующая способность сульфата натрия по отношению к данному коллоидному раствору выше коагулирующей способности хлорида кальция. По правилу Шульце–Гарди коагулирующая способность электролита тем больше, чем больше заряд коагулирующего иона. У $Na_2SO_4$ заряд анионов больше, чем у $CaCl_2$, значит, коагулирующими ионами являются анионы. Следовательно, частицы коллоидного раствора заряжены положительно.

**Пример 20.3.** Коллоидный раствор иодида серебра получен по реакции:

$$KI + AgNO_3 \rightarrow AgI + KNO_3$$

при некотором избытке KI. Его коагулируют растворами сульфата натрия и ацетата кальция. У какого электролита коагулирующая способность выше?

*Решение.* Так как стабилизатором золя является KI, то мицелла имеет строение:

$$\{m(AgI)nI^-(n-x)K^+\}^{x-}xK^+.$$

Коллоидная частица (гранула) заряжена отрицательно. Следовательно, коагулирующими ионами являются катионы. Так как заряд иона $Ca^{2+}$ больше заряда иона $Na^+$, то коагулирующая способность ацетата кальция выше, чем сульфата натрия.

Экспериментально порог коагуляции определяют добавлением растворов электролита разных концентраций $c(X)$ к серии одинаковых коллоидных растворов; после некоторой экспозиции устанавливают минимальную концентрацию иона, вызвавшую коагуляцию. Расчет проводят по формуле:

$$c_{пор} = \frac{c(X)V_1}{V_0 + V_1}, \qquad (20.17)$$

где $V_0$ — объем золя; $V_1$ — минимальный объем раствора электролита, вызвавший коагуляцию золя.

**Пример 20.4.** Коагуляция 10 мл гидрозоля железа(III) наступила при добавлении к нему 2 мл раствора сульфата натрия с молярной концентрацией 1,25 ммоль/л. Вычислите порог коагуляции и коагулирующую способность электролита.

*Решение.* Для расчета порога коагуляции воспользуемся формулой (20.17)

Применительно к данной задаче:

$$c_{пор} = \frac{c(SO_4^{2-})V(Na_2SO_4)}{V(\text{золь } Fe(OH)_3) + V(Na_2SO_4)},$$

где $c(SO_4^{2-}) = c(Na_2SO_4) = 1{,}25$ ммоль/л $= 1{,}25 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

$$c_{пор} = \frac{1{,}25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 0{,}002 \text{ л}}{0{,}010 \text{ л} + 0{,}002 \text{ л}} = 2{,}08 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 0{,}208 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль/л}.$$

Величину коагулирующей способности вычисляют по формуле:

$$КС = 1/c_{пор} = \frac{1}{0{,}208 \text{ ммоль/л}} = 4{,}8 \text{ л/ммоль}.$$

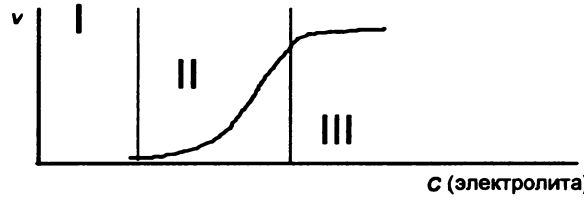



**Рис. 20.14.** Зависимость скорости коагуляции от концентрации добавляемого электролита: I — область скрытой коагуляции; II — область медленной коагуляции; III — область быстрой коагуляции

Процесс коагуляции можно разделить на две стадии: скрытую и явную. *Скрытой коагуляцией* называется стадия агрегации, при которой не наблюдается каких-либо внешних изменений золя. О скрытой стадии судят по изменению таких свойств, как осмотическое давление, скорость диффузии, интенсивность броуновского движения, интенсивность светорассеивания, скорость электрофореза. *Явной коагуляцией* называется такой процесс агрегации коллоидных частиц, который можно обнаружить невооруженным глазом. О явной коагуляции судят по изменению цвета, помутнению коллоидного раствора, выпадению осадка. Необходимо отметить, что начавшийся процесс агрегации коллоидных частиц золя, как правило, переходит в явную коагуляцию.

Явная коагуляция может быть быстрой и медленной. Скорость медленной коагуляции зависит от концентрации добавленного электролита, а скорость быстрой — не зависит. Скорость коагуляции, по Смолуховскому, определяется числом частиц $n$, агрегирующих в единицу времени $t$:

$$v = \Delta n/\Delta t. \qquad (20.18)$$

На рисунке 20.14 представлена кинетическая кривая коагуляции лиофобных золей электролитами.

Концентрация электролита, соответствующая началу медленной коагуляции, отвечает критическим значениям ζ-потенциала и расклинивающего давления: мицеллы начинают сближаться на такие расстояния, на которых начинают преобладать вандерваальсовы силы. Критическое значение ζ-потенциала для многих золей составляет около 30 мВ. Увеличение концентрации электролита приводит к дальнейшему переходу ионов диффузного слоя в адсорбционный слой, т. е. к дальнейшему сжатию диффузного слоя и как следствие — к уменьшению ζ-потенциала и расклинивающего давления. Достижение значения концентрации, при котором ζ-потенциал падает до нуля, соответствует началу быстрой коагуляции: дальнейшее добавление электролита не

может изменить толщину диффузного слоя, потому что он практически отсутствует. Вообще, кинетику коагуляции можно уподобить кинетике реакций второго порядка, считая, что на отрезке II постепенно возрастает доля эффективных соударений, а на отрезке все соударения становятся эффективными.

Из изложенной модели коагуляции может сложиться представление, что устойчивость золя и скорость его коагуляции автоматически зависит от величины ζ-потенциала. Однако это не так. После того как появилась возможность электрофоретического измерения ζ-потенциала, было показано, что в ряде случаев добавление электролита приводит не к уменьшению, а к увеличению ζ-потенциала, однако при этом наступает явная коагуляция. Например, добавление $K_4[Fe(CN)_6]$ к золю HgS вызывает увеличение ζ-потенциала до 80 мВ и коагуляцию (Г. Кройт). С другой стороны, В. Каргин показал высокую устойчивость золей $SiO_2$ и $Al_2O_3$, подвергшихся высокой степени очистки диализом, хотя они имели нулевую электрофоретическую подвижность, т.е. нулевой ζ-потенциал.

Очевидно, что коагуляция золей, имеющая общую теоретическую базу, в некоторых случаях приобретает специфический характер, зависящий от природы системы золь — электролит. В особенности это касается тех случаев, когда между агрегатом, потенциалопределяющими ионами и противоионами, с одной стороны, и ионами электролита, вызывающими коагуляцию, — с другой, могут протекать химические реакции.

Одно из необычных проявлений коагуляции — чередование зон коагуляции. Суть этого явления заключается в следующем. При постепенном добавлении к коллоидному раствору электролита с многозарядным ионом-коагулятором вначале происходит явная коагуляция, затем частицы полученного осадка снова переходят в золь, после чего вновь наступает коагуляция. Допустим, что на поверхности агрегата адсорбированы однозарядные анионы $A^-$, а противоионами являются однозарядные катионы $M^+$. При добавлении к такому золю, гранулы которого заряжены отрицательно, хлорида железа(III) ионом-коагулятором, в соответствии с правилом Шульце–Гарди, становится ион $Fe^{3+}$. Поскольку эти ионы имеют заряд в 3 раза больше заряда противоионов, они эффективно сжимают диффузный слой и вызывают коагуляцию золя. При увеличении концентрации ионов $Fe^{3+}$ часть их оказывается вблизи поверхностей укрупненных агрегатов. Наступает конкуренция за адсорбционные центры агрегатов между ионами $Fe^{3+}$ и $A^-$. Заряд ионов железа по абсолютной величине в три раза больше заряда ионов $A^-$, поэтому ионы $Fe^{3+}$ могут выиграть конкуренцию и тогда наступит перезарядка ядер: потенциалопределяющими ионами становятся ионы $Fe^{3+}$, а бывшие потенциалопределяющие

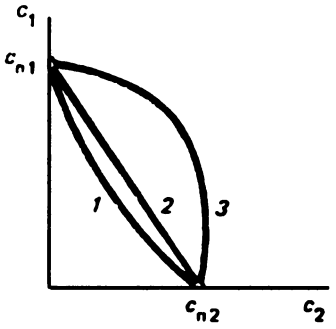



**Рис. 20.15.** Зависимость порога коагуляции от состава смеси электролитов: 1 — антагонизм; 2 — аддитивность; 3 — синергизм

ионы $A^-$ с частью введенных с электролитом хлорид-ионов становятся противоионами, при этом восстанавливается диффузионный слой и вновь образуется золь, но уже с положительно заряженными гранулами. При дальнейшем добавлении $FeCl_3$ ионом-коагулятором становится ион $Cl^-$. Увеличение концентрации хлорид-ионов приводит к сжатию диффузного слоя и второй коагуляции.

Сложный характер имеет коагуляция смесями электролитов. В редких случаях электролиты в смеси ведут себя независимо, т. е. их коагулирующее действие суммируется. Значительно чаще наблюдается либо антагонизм — взаимное ослабление коагулирующего действия, либо синергизм — взаимное усиление коагулирующего действия (рис. 20.15).

Характер зависимости определяется для каждого золя экспериментально. Например, для золя сульфида ртути(II) аддитивность наблюдается при коагуляции смесью хлорида аммония и хлорида стронция; синергизм — смесью хлорида лития и хлорида кальция; антагонизм — смесью хлорида лития и хлорида кобальта(II).

Если электролит в коллоидный раствор вводят не сразу, а небольшими порциями через определенные промежутки времени, наблюдается явление привыкания. *Привыканием* называется повышение устойчивости золя к коагулирующему действию электролита при уменьшении скорости его поступления. Так, например, коагуляция золя сульфида мышьяка(III) с отрицательно заряженными частицами происходит, когда к 20 мл коллоидного раствора быстро добавляют 32 капли раствора хлорида бария. Если же каждый день добавлять только по четыре капли, то для коагуляции необходимо уже 56 капель того же раствора. Привыкание золей иногда называют *коллоидным иммунитетом*.

При смешении двух коллоидных растворов с разноименно заряженными частицами нередко наблюдается образование осадка, вызываемое *взаимной коагуляцией*. Разноименно заряженные коллоиды вызывают коагуляцию друг друга только в том случае, если суммарный заряд частиц одного золя нейтрализует суммарный заряд другого.

**Пример 20.5.** Какие золи: гидроксида железа, иодида серебра (при избытке $AgNO_3$), иодида серебра (при избытке KI) следует смешать, чтобы произошла взаимная коагуляция?

*Решение.* Взаимная коагуляция золей возможна при смешивании золей с противоположными знаками заряда коллоидных частиц. Коллоидные частицы золя гидроксида железа(III) заряжены положительно: $\{m[Fe(OH)_3]nFe^{3+}3(n-x)Cl^-\}^{3x+}$. Коллоидные частицы золя иодида серебра при избытке $AgNO_3$ (потенциалопределяющие ионы — $Ag^+$) заряжены положительно $\{m[AgI]nAg^+(n-x)NO_3^-\}^{x+}$, а при избытке KI (потенциалопределяющие ионы $I^-$) — отрицательно $\{m[AgI]nI^-(n-x)K^+\}^{x-}$.

Следовательно, взаимная коагуляция возможна при сливании золей: а) гидроксида железа(III) и иодида серебра (при избытке KI); б) иодида серебра (при избытке $AgNO_3$) и иодида серебра (при избытке KI).

Зарождение очагов цивилизации в дельтах больших рек (Тигра и Евфрата, Амударьи, Дуная, Волги) обязано процессам коагуляции: коллоиды органических веществ, содержащиеся в речных водах, подвергаются электролитной коагуляции под действием соленой морской воды, в результате чего образуются плодородные почвы. Уникальное природное явление — плодородная долина Нила, протянувшаяся тонкой ленточкой на сотни километров, также образовалась в результате коагуляции. Нил, берущий свое начало из речной системы, содержит в высокодисперсном состоянии гуминовые вещества. Один из притоков Нила — Голубой Нил — горная река, воды которой содержат минеральные соли. В месте впадения Голубого Нила начинается медленная коагуляция коллоидов, содержащих гуминовые вещества, так как концентрация солей в Голубом Ниле после разбавления не превышает пороговую. Это приводит к постепенному переводу в осадок питательных органических веществ вдоль всего течения Нила после впадения Голубого Нила. Быстрая коагуляция наступает только под действием соленой воды Средиземного моря непосредственно в дельте.

## 20.9. Пептизация

Термин *пептизация* введен в коллоидную химию Т. Грэмом на основании внешнего сходства этого процесса с переходом осажденных белков в раствор в результате их расщепления под действием пепсина. Пептизацией называют процесс перехода свежеполученного при коа-

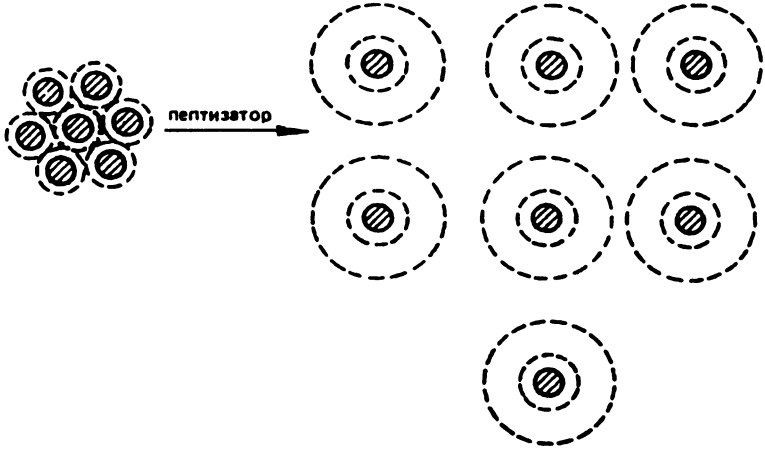



**Рис. 20.16.** Механизм пептизации

гуляции осадка в золь под действием веществ, называемых пептизаторами. Пептизация представляет собой процесс, обратный коагуляции, происходящий в результате дезагрегации частиц осадка до отдельных коллоидных частиц (рис. 20.16).

В системе возможно установление равновесия между процессами агрегирования и дезагрегирования частиц фазы. Этому состоянию соответствует определенная концентрация частиц в свободнодисперсной системе, равновесная по отношению к осадку. Пептизация тем более вероятна, чем меньше времени прошло с момента коагуляции, так как с течением времени в коагуляте начинается срастание частиц фазы, и в этом случае коагуляция принимает необратимый характер. Пептизацию можно вызвать отмыванием коагулята от электролита, вызвавшего коагуляцию, водой (концентрация электролита становится меньше $c_{пор.}$) или добавлением электролита, содержащего потенциалопределяющие ионы. Механизм пептизации заключается в увеличении сил отталкивания частиц за счет расширения диффузного слоя и увеличения $\zeta$-потенциала, что и приводит к дезагрегации.

Пептизаторами могут быть как электролиты, так и неэлектролиты. Ионы и молекулы пептизаторов, адсорбируясь на коллоидных частицах осадка, образуют двойной электрический слой или сольватную оболочку вокруг частиц, что и приводит к преодолению сил молекулярного сцепления между ними. Различают адсорбционную и химическую пептизацию. Примером адсорбционной пептизации может слу-

жить переход в золь свежеполученного и промытого водой осадка гидроксида железа(III) при добавлении к нему небольших количеств раствора хлорида железа(III). При этом частицы осадка $Fe(OH)_3$ избирательно адсорбируют ионы $Fe^{3+}$, которые сообщают частицам положительный электрический заряд. Вследствие этого между частицами возникают силы электростатического отталкивания, и осадок переходит во взвешенное состояние — золь:

$$\{m\mathrm{Fe(OH)_3}n\mathrm{Fe^{3+}}3(n-x)\mathrm{Cl^-}\}^{3x+}3x\mathrm{Cl^-}$$

Механизм химической пептизации состоит в том, что при добавлении электролита происходит его взаимодействие с частью осадка, в результате образуется пептизатор, ионы которого адсорбируются на частицах осадка, придавая им заряд. Примером химической пептизации является пептизация осадка гидроксида железа(III) соляной кислотой. Происходит химическая реакция HCl с частью осадка:

$$\mathrm{Fe(OH)_3 + H^+ \rightarrow Fe(OH)_2^+ + H_2O}$$
$$\mathrm{Fe(OH)_2^+ \rightarrow FeO^+ + H_2O}$$

Затем ионы пептизатора адсорбируются на частицах осадка. Возможная формула мицеллы полученного золя:

$$\{m\mathrm{Fe(OH)_3}n\mathrm{FeO^+}(n-x)\mathrm{Cl^-}\}^{x+}x\mathrm{Cl^-}$$

Пептизацию можно проводить также растворами ПАВ. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на частицах осадка, повышают сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде в соответствии с правилом выравнивания полярностей Ребиндера, т. е. повышают в некоторой степени лиофильность лиофобного золя.

Ускорить процесс пептизации можно повышением температуры и перемешиванием.

Нарушение аддитивности при коагуляции смесями электролитов, а также явление привыкания золей можно объяснить влиянием на равновесие золь ⇆ коагулят других равновесий, возникающих в системе, например лигандообменных. Совмещение равновесий приводит, как известно, к конкуренции процессов. При антагонизме и привыкании золей положение равновесия оказывается несколько смещенным в сторону золя, т. е. пептизационные процессы конкурируют с коагуляционными. При синергизме равновесие смещается в сторону образования коагулята.

Процессы коагуляции и пептизации играют важную роль в биологических системах.

Несмотря на то что процессы свертывания крови и рассасывания тромбов имеют значительно более сложный механизм, чем коагуляция и пептизация в золях, в их основе лежат те же самые явления. Так, при повреждении кровеносного сосуда в крови сразу же нарушается равновесное распределение тромбоцитов: они адсорбируются на поверхности обнажившегося межклеточного матрикса. Адсорбированные тромбоциты изменяют форму и выделяют растворимые вещества, способствующие адсорбции других тромбоцитов. Эти вещества, вероятно, являются избирательными коагуляторами (вызывают образование коагулята тромбоцитов, не влияя существенно на равновесное распределение других форменных элементов, хотя в образовании тромба участвуют и эритроциты). Некоторые простагландины оказывают сильное действие на агрегационную устойчивость крови: тромбоксан $A_2$ стимулирует агрегацию тромбоцитов, а простациклин $I_2$ — их дезагрегацию.

Существуют лекарственные средства, воздействующие на отдельные звенья этого механизма. Например, ацетилсалициловая кислота в небольших дозах ингибирует синтез тромбоксана $A_2$, оказывая положительный эффект при тромбозах. Большие дозы этого же вещества препятствуют также синтезу и простациклина, в связи с чем антитромботическое действие утрачивается. Эпопростенол, являющийся синтетическим аналогом простациклина $I_2$, применяется для профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний.

Некоторые ксенобиотики способны значительно смещать равновесие между дисперсной фазой и дисперсионной средой биологических дисперсных систем. Имеются сведения, что арсин $AsH_3$ в крови быстро окисляется оксигемоглобином до элементного мышьяка, который вызывает коагуляцию коллоидов протоплазмы эритроцитов, что и приводит к гемолизу.

Таким образом, гемолиз эритроцитов может быть вызван не только осмотическими явлениями или прямым повреждающим действием на мембраны, но и другими механизмами, в данном случае комбинированным — редокс-адсорбционным.

Другие ксенобиотики при поступлении в организм могут переходить в коллоидно-дисперсное состояние, смещая установившиеся адсорбционные равновесия и вызывая коллоидоклазию (коллоидоклазический шок). К таким веществам относятся соли висмута(III), дающие при гидролизе малорастворимые соединения, например BiOCl:

$$BiCl_3 + H_2O \leftrightarrows BiOCl + 2HCl$$

Аналогичное действие, вероятно, оказывают ионы серебра(I) и таллия(I).

Некоторые лекарственные средства представляют собой дисперсные системы. В качестве вяжущего и антисептического средства применяют коллоидное серебро. Препараты протаргол [ω(Ag) = 7,8 — 8,3%] и колларгол [ω(Ag) = 70%] при растворении в воде образуют коллоидные растворы.

## 20.10. Аэрозоли

Аэрозолями (от греч. *aer* — воздух и лат. *solutio* — раствор) называют дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой. В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы различают: туманы — аэрозоли с жидкой дисперсной фазой, дымы, пыли — аэрозоли с твердой дисперсной фазой; смоги (от англ. *smoke* — дым, *fog* — туман) — аэрозоли со смешанной дисперсной фазой.

Размеры частиц дисперсной фазы аэрозолей в соответствии с классификацией дисперсных систем колеблются в пределах от $10^{-7}$ до $10^{-9}$ м. Но очень часто к аэрозолям относят и грубодисперсные системы с размерами частиц от $10^{-4}$ до $10^{-6}$ м.

Как и другие дисперсные системы, аэрозоли получают двумя методами: конденсационными и диспергационными. В конденсационном методе дисперсную фазу получают из парообразной путем физического процесса конденсации молекул до частиц коллоидного размера. Например, пар высокой концентрации охлаждается при разбавлении его холодным газом или при быстром расширении. Некоторые аэрозоли могут быть получены в результате химических реакций:

$$HCl\ (г) + NH_3\ (г) \rightarrow NH_4Cl\ (г)$$

$$H_2O\ (г) + SO_3\ (г) \rightarrow H_2SO_4\ (ж)$$

Очень часто конденсационным методом получают аэрозоли в результате реакций горения (например, используемые в медицине «курительные сборы»).

В диспергационном методе частицы коллоидных размеров получают измельчением более крупных агрегатов. Очень часто образование аэрозолей в результате диспергирования нежелательно: угольная пыль в забоях, мучная пыль на мельницах, сахарная пыль.

Аэрозоли обладают способностью рассеивать свет. В них наблюдается конус Тиндаля. Из-за большей разницы в показателях преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды интенсивность светорассеивания в аэрозолях больше, чем у лиозолей. Этот факт используют для образования маскировочных дымовых завес.

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей подчиняются тем же закономерностям, что и свойства лиозолей. Из-за малой вязкости и плотности газовой дисперсионной среды интенсивность броуновского движения, скорость диффузии и седиментации в аэрозолях значительно больше, чем в лиозолях. В аэрозолях у частиц дисперсной фазы отсутствует двойной электрический слой, однако частицы дисперсной

фазы очень часто несут электрический заряд. Заряд возникает в результате трения или вследствие адсорбции ионов газа.

Аэрозоли коагулируют с большей скоростью, чем лиозоли, так как в аэрозолях на границе раздела фаз отсутствует двойной электрический слой.

Аэрозоли находят широкое применение в народном хозяйстве, быту и медицине. Их очень широко применяют в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений и сорняков. Аэрозоли AgI и $PbI_2$ используют для искусственного вызывания дождей и для борьбы с градообразованием. В виде аэрозолей сжигается жидкое и большая часть твердого топлива. Краски и лаки в форме аэрозолей широко используют для окрашивания различных поверхностей. В медицине аэрозоли применяют в ингаляционной терапии, для защиты поврежденных кожных покровов, дезинфекции.

Иногда образование аэрозолей крайне нежелательно. Опасные для здоровья людей аэрозоли образуются в литейном, керамическом производствах, при добыче и переработке различных полезных ископаемых — руды, угля, асбеста и др. Аэрозоли, содержащие частицы угля, вызывают заболевание легких — антракоз, оксида кремния(IV) — силикоз, асбеста — асбестоз. Аллергические заболевания вызываются аэрозолями, образованными цветочной пыльцой растений, пылью, образующейся при переработке хлопка, льна. Взвеси бактерий, плесеней и вирусов — микробиологические или бактериальные аэрозоли — являются одним из путей передачи инфекционных болезней: туберкулеза легких, гриппа, острых респираторных заболеваний. Вредное воздействие на человеческий организм оказывают аэрозоли, образующиеся при сгорании топлива, дисперсная фаза которых состоит из сажи, смол, золы, канцерогенных углеводородов. Особенно опасны для здоровья смоги. Так, в 1952 г. образовавшийся в Лондоне смог, содержащий сотни тонн дыма и $SO_2$, привел к гибели 4 тыс. человек. Большую опасность для здоровья людей представляют аэрозоли, содержащие в качестве дисперсной фазы радиоактивные вещества.

Промышленные аэрозоли оказывают отрицательное воздействие на растительность и животный мир, поэтому борьба с запыленностью и загрязненностью атмосферы приобретает все большее значение. Очистка воздуха от аэрозолей достигается введением безотходных технологий — улавливанием частиц дисперсной фазы с использованием фильтров, циклонов (центробежных пылеуловителей), электрического поля высокого напряжения.

## 20.11. Суспензии

Суспензиями (от лат. *suspendere* — подвешивать) называют грубодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и дисперсной фазой, состоящей из твердых частиц. В зависимости от концентрации

дисперсной фазы различают разбавленные и концентрированные суспензии — пасты. Разбавленные суспензии мутны как в проходящем, так и в рассеянном свете. Наличие конуса Тиндаля обусловлено неупорядоченным отражением лучей света от поверхности частиц дисперсной фазы. Из-за больших размеров частиц дисперсной фазы броуновское движение, диффузия и осмотическое давление у суспензий практически отсутствуют. На границе раздела фаз возможно образование двойного электрического слоя.

Суспензии — седиментационно неустойчивые системы. Частицы дисперсной фазы оседают под действием собственной силы тяжести. Скорость оседания зависит от размеров частиц, разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, вязкости и температуры. Агрегативная неустойчивость суспензий, как и золей, связана с большим запасом поверхностной энергии Гиббса. Для повышения агрегативной устойчивости суспензий используют стабилизаторы — ПАВ. Схема стабилизирующего действия ПАВ представлена на рис. 20.17.

Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, образуют тонкую структурированную пленку, обладающую механической прочностью, повышающую смачивание дисперсионной средой и предотвращающую вследствие этого агрегацию. Седиментационную устойчивость суспензий повышают увеличением вязкости и плотности дисперсионной среды.

Суспензии широко используют в народном хозяйстве и медицине. Суспензии цемента, глины, песка применяют в производстве строительных материалов (кирпича, бетона), керамических изделий. Суспензии ядохимикатов, пестицидов, минеральных удобрений применяют в сельском хозяйстве. Многие лекарственные вещества используют в медицине в виде суспензий.

## 20.12. Эмульсии

Эмульсиями (от лат. *emulgere* — доить) называют грубодисперсные системы, у которых дисперсная фаза и дисперсионная среда представляют собой несмешивающиеся жидкости. В зависимости от концентрации дисперсной фазы ($\omega_д$) различают эмульсии разбавленные ($\omega_д < 1\%$), концентрированные ($\omega_д < 74\%$) и высококонцентрированные ($\omega_д > 74\%$). В зависимости от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды различают эмульсии масло в воде, или М/В (полярная дисперсионная среда и неполярная дисперсная фаза), и вода в масле, или В/М (неполярная дисперсионная среда и полярная дисперсная фаза).

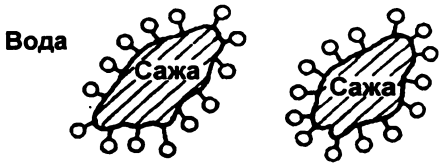



**Рис. 20.17.** Стабилизация частиц суспензии

Существует несколько способов установления типа эмульсии:

1) измерение электрической проводимости;

2) смешивание с избытком полярной или неполярной жидкости;

3) окрашивание водорастворимыми или малорастворимыми красителями;

4) смачивание — растекание капли эмульсии на гидрофобной или гидрофильной поверхности.

Эмульсии, как и другие дисперсные системы, можно получить методами конденсации и диспергирования. Обычно эмульсии получают механическим диспергированием (эмульгированием) одной жидкости в другой.

Эмульсии как грубые дисперсии — седиментационно и агрегативно неустойчивые системы. При столкновении капель дисперсной фазы происходит их слияние (коалесценция). В результате коалесценции эмульсия расслаивается на две непрерывные жидкие фазы.

Для повышения устойчивости эмульсий используют стабилизаторы — эмульгаторы. Это ПАВ, которые в результате адсорбции на границе раздела фаз снижают величину межфазного натяжения и образуют механически прочную адсорбционную пленку. Если эмульгатор — ионогенное ПАВ, то он сообщает капелькам дисперсной фазы электрический заряд одинакового знака, и капельки отталкиваются. Тип образующейся эмульсии зависит от свойств эмульгатора. Дисперсионной средой всегда оказывается та жидкость, которая лучше растворяет или смачивает эмульгатор. Схема стабилизации эмульсий показана на рис. 20.18.

В качестве эмульгаторов используют соли высших жирных кислот, сложные эфиры высших жирных кислот и многоатомных спиртов, длинноцепочечные амины. Возможно использование в качестве эмульгаторов тонкоизмельченных нерастворимых порошков глины, гипса, сажи, оксидов и сульфидов некоторых металлов. Гидрофильные порошки стабилизируют эмульсии М/В, гидрофобные стабилизируют эмульсии В/М.

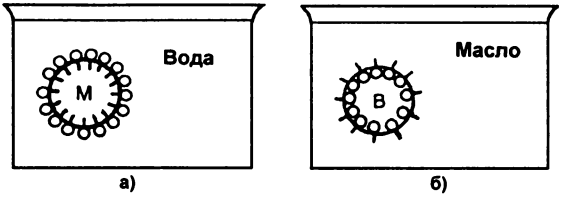



**Рис. 20.18.** Стабилизация частиц эмульсий: а — типа масло в воде; б — типа вода в масле

Об устойчивости эмульсии можно судить по времени расслаивания на две непрерывные фазы.

При определенных условиях в эмульсиях протекает характерное явление, называемое обращением фаз. Сущность этого явления заключается в изменении типа эмульгатора. Например, если к эмульсии М/В, стабилизированной олеатом натрия, добавить при интенсивном перемешивании раствор хлорида кальция, то образуется эмульсия типа В/М. Это происходит потому, что в результате реакции

$$2NaC_{17}H_{33}COO + CaCl_2 \rightarrow Ca(C_{17}H_{33}COO)_2 + 2NaCl$$

образуется новое ПАВ (олеат кальция), которое лучше растворяется в неполярной жидкости.

Эмульсии широко встречаются в природе. Эмульсиями являются молоко, сливки, сметана, сливочное масло, яичный желток, млечный сок растений, сырая нефть. Эмульсии широко используют в различных отраслях народного хозяйства: парфюмерной промышленности (кремы, лосьоны), пищевой промышленности (маргарин, майонез), сельском хозяйстве — многие средства борьбы с вредителями и сорняками являются эмульсиями. Эмульсии, содержащие лекарственные вещества, широко применяют в медицине: типа М/В — как правило, для внутреннего применения, а В/М — для наружного.

Известно, что растительные и животные жиры лучше усваиваются организмом в эмульгированном виде (молоко). В качестве эмульгаторов в этом случае выступают производные холевой и дезоксихолевой кислоты.

Один из немногих примеров образования в организме дисперсной системы диспергационным методом — эмульгирование жиров в кишечнике. За счет эмульгирования резко увеличивается площадь соприкосновения гидрофильной и гидрофобной фаз, облегчается доступ ферментов к субстратам и резко возрастает скорость процессов. Мощными природными детергентами являются соли желчных кислот (рис. 20.19).

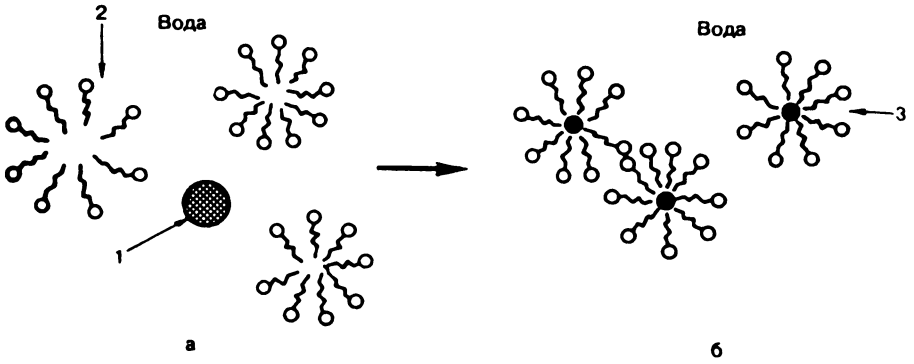



**Рис. 20.19.** Образование стабилизированной эмульсии жира в кишечнике: а — крупная капля жира (1) окружена мицеллами желчных кислот (2); б — мицеллы эмульсии (3) типа масло в воде, стабилизированной желчными кислотами

Соли желчных кислот являются не только хорошими эмульгаторами, но и эффективными стабилизаторами образующейся эмульсии. Дополнительное эмульгирующее действие оказывает углекислый газ, образующийся при нейтрализации соляной кислоты, содержащейся в химусе, гидрокарбонатами, выделяющимися в просвет двенадцатиперстной кишки.

Иногда возникает потребность разрушить образовавшуюся эмульсию. Разрушение эмульсий называют *деэмульгированием*. Деэмульгирование проводят повышением и понижением температуры, воздействием электрического поля, центрифугированием, добавлением электролитов и особых веществ — деэмульгаторов. Деэмульгаторы представляют собой ПАВ с большей поверхностной активностью, чем эмульгаторы, но не обладающие способностью образовывать механически прочный адсорбционный слой.

## 20.13. Коллоидные ПАВ

Коллоидными ПАВ называют вещества, которые с одним и тем же растворителем в зависимости от условий образуют истинный и коллоидный раствор. Для таких систем характерно существование динамического равновесия:

истинный раствор ⇆ коллоидный раствор

Как и все поверхностно-активные вещества, коллоидные ПАВ дифильны. Они состоят из неполярных и полярных группировок. У неполярных радикалов, например углеводородных цепей, отсутствует

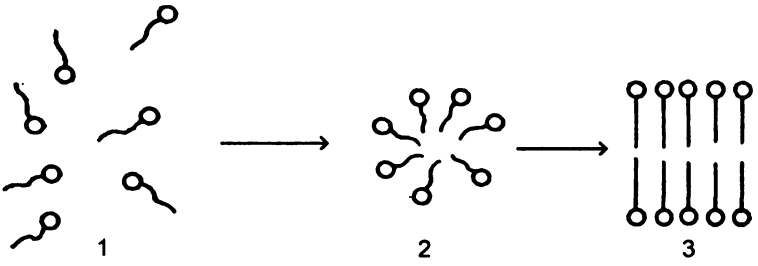



**Рис. 20.20.** Образование мицеллы коллоидного ПАВ: 1 — низкая концентрация; 2 — средняя концентрация; 3 — высокая концентрация

сродство к полярному растворителю — воде, у полярных групп оно достаточно велико. Между неполярными группами существует гидрофобное (вандерваальсово) взаимодействие. При длине цепи приблизительно в 10–22 углеродных атома за счет гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов и сильного взаимодействия полярных групп с водой происходит ассоциация молекул ПАВ и образуются мицеллы. Схема образования мицелл в растворах коллоидных ПАВ представлена на рис. 20.20.

Процесс образования мицелл в растворах коллоидных ПАВ термодинамически выгоден. Контакты между одинаковыми неполярными группами приводят к уменьшению энергии Гиббса приблизительно на 2 кДж/моль по сравнению с контактами полярных и неполярных групп. Ядро образовавшихся мицелл составляют неполярные радикалы, а внешнюю обкладку — полярные группы, что обеспечивает наименьший контакт гидрофобных групп с водой.

Минимальная концентрация коллоидного ПАВ, начиная с которой в его растворе образуются мицеллы, получила название *критической концентрации мицеллообразования* (ККМ). Форма образующихся мицелл зависит от концентрации раствора.

При небольших концентрациях коллоидного ПАВ образуются сферические мицеллы (мицеллы Гартли). Повышение концентрации раствора коллоидного ПАВ приводит сначала к росту их числа, а затем и к изменению формы. При более высоких концентрациях вместо сферических мицелл образуются цилиндрические и пластинчатые (мицеллы Мак Бена).

Значение ККМ зависит от различных факторов: природы коллоидного ПАВ, температуры и присутствия примесей посторонних веществ, особенно электролитов. Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала

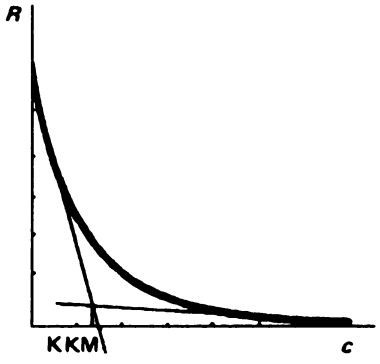



**Рис. 20.21.** Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ)

молекулы коллоидного ПАВ значение ККМ уменьшается. Понижение температуры также способствует уменьшению ККМ. Присутствие электролитов в растворе не оказывает существенного влияния на ККМ неионогенного коллоидного ПАВ. Для растворов ионогенных коллоидных ПАВ добавление электролитов приводит к уменьшению ККМ.

ККМ можно определить по свойствам раствора, зависящим от числа и размеров кинетически активных частиц, в частности по изменениям осмотического давления, поверхностного натяжения, электрической проводимости, оптических характеристик.

В связи с тем, что при переходе истинный раствор ⇆ коллоидный раствор изменяются размер кинетически активных частиц (ионы, молекулы, мицеллы) и их число, то на графике свойство — концентрация появляется точка излома, отвечающая ККМ (рис. 20.21).

Одним из важнейших свойств растворов коллоидных ПАВ, из-за которого они находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства и в медицине, является *солюбилизация*. Солюбилизацией называется самопроизвольный переход нерастворимых или малорастворимых низкомолекулярных соединений в водную фазу в присутствии коллоидных ПАВ.

Механизм солюбилизации заключается в растворении неполярных веществ в гидрофобном ядре мицелл. Например, при введении в раствор ПАВ бензола это неполярное вещество растворяется в гидрофобном слое ПАВ (рис. 20.22).

Количество солюбилизированного вещества зависит от концентрации коллоидного ПАВ.

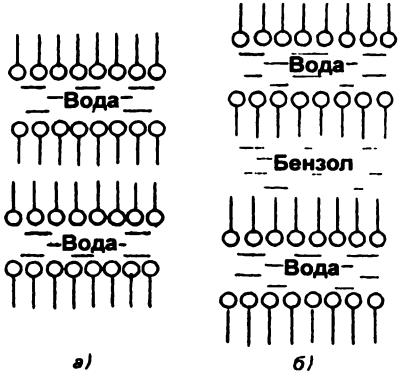



**Рис. 20.22.** Схема солюбилизации

Явление солюбилизации широко используют в различных отраслях народного хозяйства: в пищевой и фармацевтической (для получения жидких форм лекарственных веществ) промышленности. В системе вода — фосфолипид при встряхивании или перемешивании образуются сферические мицеллы — липосомы (рис. 20.23).

Молекулы фосфолипидов образуют в липосомах бислойную мембрану, в которой полярные группы обращены к воде, а неполярные — друг к другу. Липосомы можно рассматривать как модель биологических мембран. С их помощью можно изучать проницаемость мембран и влияние на нее разного рода факторов для различных соединений.

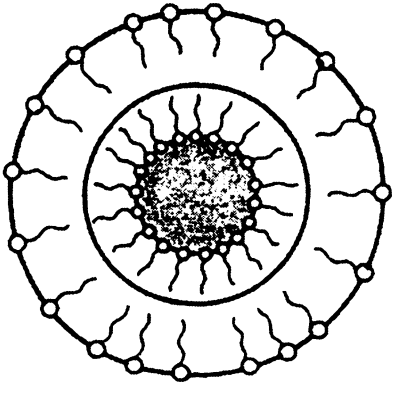


**Рис. 20.23.** Строение липосомы

Липосомы широко используют для направленной доставки лекарственных веществ к тем или иным органам или зонам поражения, например противоопухолевых препаратов, инсулина для лечения диабета, хелатных агентов для лечения отравлений тяжелыми металлами. С помощью липосом можно транспортировать лекарственные вещества внутрь клеток. Липосомальные мембраны используют в иммунологических исследованиях при изучении взаимодействия между антителами и антигенами.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

20.1. Что такое степень дисперсности? Как классифицируются дисперсные системы по размеру частиц дисперсной фазы?

20.2. Как классифицируются дисперсные системы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды? Приведите примеры медико-биологического профиля.

20.3. Как классифицируются дисперсные системы по силе межмолекулярного взаимодействия в них? Приведите примеры медико-биологического профиля.

20.4. Объясните, почему коллоидно-дисперсные и грубодисперсные системы являются термодинамически неустойчивыми.

20.5. Какие основные условия необходимо соблюдать для получения лиозолей?

20.6. Какие условия необходимо соблюдать для получения устойчивых эмульсий? Каково биологическое значение эмульсий?

20.7. Приведите примеры получения золей конденсационными и диспергационными методами.

20.8. Основной частью аппарата «искусственная почка» является диализатор. Каков принцип устройства простейшего диализатора? От каких примесей можно очистить кровь посредством диализа? От каких факторов зависит скорость диализа?

20.9. Объясните, почему осмотическое давление коллоидных растворов меняется во времени.

20.10. Какими способами можно определить размер частиц дисперсной фазы золей? Как можно установить фракционный состав полидисперсной системы?

20.11. Объясните, почему для светомаскировки во время Великой Отечественной войны использовали лампы синего и фиолетового света.

20.12. Какими способами можно различить раствор низкомолекулярного вещества и коллоидный раствор? На каких свойствах основаны эти способы?
20.13. Какими способами можно отличить золь от грубодисперсной системы? На каких свойствах основаны эти способы?
20.14. Какие явления наблюдаются при наложении разности потенциалов на коллоидный раствор?
20.15. Какие электрокинетические явления наблюдаются при механическом перемещении: а) частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды; б) дисперсионной среды относительно частиц дисперсной фазы?
20.16. Для проведения работ в разжиженном грунте в него предварительно закапывают электрод (анод), а другой электрод (катод) помещают на определенном расстоянии в пробуренную скважину. После подключения внешнего источника тока в скважине начинает накапливаться вода, которую затем откачивают. На каком явлении основано обезвоживание грунта? Как заряжены частицы дисперсной фазы грунта?
20.17. Для покрытия металлических деталей латексом водную дисперсию каучука помещают между двумя электродами, причем анодом служит покрываемый латексом предмет. На каком явлении основан этот метод покрытия? Как заряжены частички каучука в водной дисперсии?
20.18. Какое значение имеет для характеристики коллоидно-дисперсных систем величина $\zeta$-потенциала? Каким образом можно его определить?
20.19. Приведите примеры практического использования электрофореза, потенциала течения и потенциала седиментации.
20.20. Что называют коагуляцией? Каковы внешние признаки коагуляции? Укажите возможные продукты коагуляции золей.
20.21. В чем заключаются отличия скрытой, медленной и быстрой коагуляции?
20.22. Разберите в общих чертах механизм электролитной коагуляции золей. Какова зависимость порога коагуляции электролита от величины заряда коагулирующего иона?
20.23. Какими свойствами должен обладать осадок, чтобы его можно было пептизировать? Каковы внешние признаки пептизации? Какие осадки не пептизируются?
20.24. Напишите схему строения мицеллы золя гидроксида железа(III), полученного методом гидролиза.

20.25. При гидролизе ацетата алюминия образуется золь гидроксида алюминия. Напишите формулу мицеллы этого золя.

20.26. Как можно получить гидрозоли сульфата кальция с различным знаком заряда коллоидных частиц? Напишите схемы строения мицеллы золя для каждого случая.

20.27. Золь гексацианоферрата(II) меди(II) получен в условиях избытка: а) хлорида меди; б) гексацианоферрата(II) калия. Напишите формулы мицелл обоих золей.

20.28. Потенциалопределяющими ионами золя бромида серебра оказались ионы серебра. Напишите схему строения мицеллы этого золя.

20.29. Противоионами золя хлорида серебра оказались ионы натрия. Напишите схему строения мицеллы этого золя.

20.30. К золю, гранулы которого заряжены отрицательно, порознь добавлялись растворы электролитов: хлорида натрия, сульфата натрия, хлорида алюминия, хлорида кальция, гексацианоферрата(II) калия. Расположите эти электролиты по их убывающей коагулирующей способности. Ответ поясните.

20.31. Золь берлинской лазури, стабилизированный гексацианоферратом(II) калия, порознь коагулировался следующими электролитами: сульфатом калия, сульфатом магния, хлоридом алюминия. Расположите эти электролиты в порядке убывания значения их порогов коагуляции. Ответ поясните.

20.32. Порог коагуляции золя хлоридом калия больше, чем хлоридом бария. Каков знак заряда коллоидных частиц? Приведите примеры электролитов, для которых значения порогов коагуляции будут одного порядка.

20.33. Пороги коагуляции золя хлоридом цинка и сульфатом магния примерно одинаковы. Каков знак заряда частиц золя? Приведите примеры электролитов, для которых значения порога коагуляции будут меньше; больше.

20.34. Порог коагуляции золя сульфатом магния меньше, чем нитратом бария. Как заряжены частицы золя? Что можно сказать о пороге коагуляции этого же золя фосфатом калия?

20.35. Порог коагуляции золя гексацианоферратом(III) калия меньше, чем сульфатом железа(II). Каков знак заряда коллоидных частиц? Что можно сказать о пороге коагуляции этого же золя хлоридом хрома(III)?

20.36. Золь иодида серебра был получен при смешивании растворов нитрата серебра и иодида аммония. Коагулирующая способность хлорида магния по отношению к этому золю больше коа-

гулирующей способности сульфата натрия. Напишите формулу мицеллы этого золя.

20.37. Золь бромида свинца(II) был получен при смешивании растворов ацетата свинца и бромида кальция. Коагулирующая способность нитрата магния по отношению к этому золю больше коагулирующей способности сульфата аммония. Напишите формулу мицеллы этого золя.

20.38. Коагулирующая способность электролитов по отношению к некоторому золю уменьшается в последовательности: $Na_3PO_4 \rightarrow K_2SO_4 \rightarrow NH_4NO_3$. Каков знак заряда коллоидных частиц? Приведите примеры электролитов, коагулирующая способность которых будет примерно равной вышеуказанным.

20.39. Какие электролиты из перечисленных ниже следует взять, чтобы экспериментально подтвердить правило Шульце–Гарди на примере золя гидроксида железа, полученного пептизацией соляной кислотой: хлорид натрия, гидроксид натрия, хлороводород, сульфат кальция, хлорид кальция, сульфат натрия, сульфат алюминия, хлорид алюминия, гексацианоферрат(II) калия, гексацианоферрат(III) калия?

20.40. Какие явления происходят при добавлении к свежеосажденному гидроксиду железа(III) небольшого количества: а) HCl; б) $FeCl_3$?

20.41. Предложите химический способ пептизации осадка гидроксида свинца и напишите формулу мицеллы образующегося золя.

20.42. Какие вещества из перечисленных ниже вызывают пептизацию коагеля гидроксида алюминия: а) гексацианоферрат(III) калия; б) хлорид бария; в) гидроксид калия; г) хлорид алюминия; д) аммиак?

20.43. Напишите формулу мицеллы для золя иодида серебра, полученного добавлением к 30 мл раствора KI с концентрацией 0,006 моль/л 40 мл раствора $AgNO_3$ с концентрацией 0,004 моль/л. Назовите части мицеллы.

20.44. Получены два золя иодида серебра из растворов $AgNO_3$ и KI с молярными концентрациями по 0,05 моль/л каждый. Один золь получен приливанием 16 мл раствора $AgNO_3$ к 20 мл раствора KI, другой — 16 мл раствора KI к 20 мл раствора $AgNO_3$. Будут ли наблюдаться какие-либо явления при смешивании этих золей? Ответ мотивируйте. Напишите формулы мицелл золей.

20.45. Золь гидроксида магния был получен смешиванием равных объемов растворов хлорида магния с концентрацией 0,01 моль/л и гидроксида калия с концентрацией 0,015 моль/л. Напишите

формулу мицеллы золя и укажите, какой из электролитов — хлорид калия, сульфат натрия, нитрат алюминия — будет обладать наибольшей коагулирующей способностью к полученному золю.

20.46. Смешали равные объемы 1% растворов хлорида кальция и серной кислоты (плотности принять равными 1 г/мл). Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя.

20.47. Какой объем раствора $AgNO_3$ с концентрацией 0,001 моль/л следует добавить к 10 мл раствора NaCl с концентрацией 0,002 моль/л, чтобы получить золь, гранулы которого заряжены положительно? Напишите схему строения мицеллы золя.

20.48. При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешением равных объемов растворов нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

20.49. Какой минимальный объем раствора сульфида аммония с концентрацией 0,001 моль/л следует добавить к 15 мл раствора хлорида марганца(II) с концентрацией 0,003 моль/л для того, чтобы получить золь с отрицательно заряженными частицами?

20.50. Какой максимальный объем раствора хлорида бария с концентрацией 0,1 моль/л можно добавить к 15 мл насыщенного раствора сульфата кальция для получения золя $BaSO_4$ с отрицательно заряженными частицами?

20.51. Пороги коагуляции некоторого золя нитратом калия, хлоридом магния, сульфатом натрия равны соответственно 50,0; 0,9; 49,0 ммоль/л. Как относятся между собой величины коагулирующих способностей этих электролитов?

20.52. Пороги коагуляции гидрозоля гидроксида железа(III) сульфатом натрия и хлоридом алюминия соответственно равны 0,32 и 20,50 ммоль/л. Определите знак заряда коллоидных частиц золя. Вычислите величины коагулирующей способности этих электролитов и сопоставьте их отношение с вычисленным по правилу Шульце–Гарди.

20.53. Коагуляция 1,5 л золя сульфида золота наступила при добавлении 570 мл раствора хлорида натрия с концентрацией 0,2 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя ионами натрия.

20.54. Коагуляция 650 мл золя сульфида золота наступила при добавлении 1,18 мл раствора сульфата хрома с концентрацией 0,025 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

20.55. Коагуляция 4 л золя гидроксида железа(III) наступила при добавлении 0,91 мл 10% раствора сульфата магния (пл. 1,1 г/мл). Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами.

20.56. Коагуляция 2 л гидроксида алюминия наступила при добавлении 10,6 мл раствора гексацианоферрата(II) калия с концентрацией 0,01 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя гексацианоферрат(II)-ионами.

20.57. Порог коагуляции золя гидроксида алюминия дихромат-ионами равен 0,63 ммоль/л. Какой объем 10% раствора дихромата калия ($\rho$ = 1,07 г/мл) требуется для коагуляции 1,5 л золя?

20.58. Порог коагуляции золя гидроксида железа фосфат-ионами равен 0,37 ммоль/л. Какой объем 5% раствора $Na_3PO_4$ ($\rho$ = 1,05 г/мл) требуется для коагуляции 750 мл золя?

20.59. Порог коагуляции золя сульфида золота ионами кальция равен 0,69 ммоль/л. Какой объем раствора хлорида кальция с концентрацией 0,5 моль/л требуется для коагуляции 100 мл золя?

20.60. Порог коагуляции золя иодида серебра сульфат-ионами равен 2,12 ммоль/л. Какой объем раствора сульфата алюминия с концентрацией 0,4 моль/л требуется для коагуляции 0,5 л золя?

20.61. Какой минимальный объем раствора дихромата калия с концентрацией 0,01 моль/л требуется для коагуляции 1 л гидрозоля гидроксида железа(III), если порог коагуляции этого золя дихромат-ионом равен 0,06 ммоль/л?

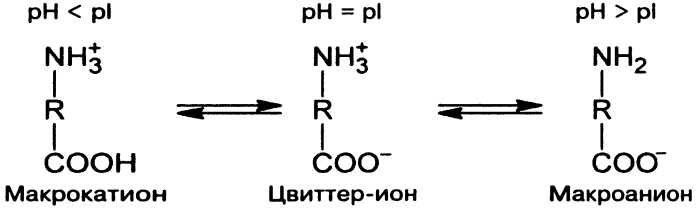
# Глава 21

# СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВМС

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) относят вещества с большими относительными молекулярными массами ($M_r > 10^4$). Многие ВМС являются полимерами. Молекулы полимеров состоят из большого числа мономерных звеньев – повторяющихся одинаковых групп атомов. Структурные единицы ВМС – макромолекулы.

## 21.1. Изоэлектрическая точка полиамфолитов

Особое значение для медицины и биологии имеют биополимеры – полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты. Белки относятся к полиамфолитам, т. е. к веществам, способным в зависимости от условий проявлять свойства как оснований, так и кислот. Остатки ионогенных аминокислот (аспарагиновой и глутаминовой кислот, аргинина, лизина и гистидина) могут находиться как в протонированной, так и в депротонированной формах. Состояние, при котором суммарный заряд полиамфолита равен нулю, называется *изоэлектрическим*. Значение pH раствора, соответствующее изоэлектрическому состоянию, называется *изоэлектрической точкой* (pI). В среде с бóльшей кислотностью, чем в изоэлектрической точке ( pH < pI), ионизация карбоксильных групп подавлена, вследствие чего белок находится в форме макрокатионов, положительный заряд которых обусловлен наличием $-R-NH_3^+$-групп. В среде с меньшей кислотностью, чем в изоэлектрической точке ( pH > pI), карбоксильные группы депротонированы, вследствие чего белок находится в форме макроанионов, отрицательный заряд которых обусловлен наличием $-R-COO^-$ групп.



Возникновение электрического заряда в состоянии, отличающемся от изоэлектрического, обуславливает электрофоретическую подвижность белков.

Направление движения макромолекул белков в электрическом поле (к катоду или аноду) зависит от значения pH. Белки, как и все амфолиты, имеют определенную величину изоэлектрической точки. В таблице 21.1. приведены значения изоэлектрических точек некоторых наиболее распространенных белков.

При pH < pI протонируются основные группы в боковых цепях; белок находится в форме макрокатиона и перемещается к катоду (рис. 21.1, а). При pH = pI белок находится в электронейтральной форме (макромолекула) и в электрическом поле не перемещается (рис. 21.1, б). При pH > pI белок перемещается к аноду, так как находится в форме макроаниона вследствие депротонирования кислотных групп в боковых цепях (рис. 21.1, в). Макроанионы различаются электрофоретической подвижностью, которая зависит от размера иона и его заряда. Изменяя pH поддерживающей среды, можно добиться значительного

**Таблица 21.1.** Изоэлектрические точки некоторых белков

| Белок | ИЭТ |
|---|---|
| Пепсин желудочного сока | 2,00 |
| Казеин молока | 4,60 |
| Альбумин сыворотки крови | 4,64 |
| Яичный альбумин | 4,71 |
| α-Глобулин крови | 4,80 |
| Миозин мышц | 5,00 |
| β-Глобулин крови | 5,20 |
| β-Лактоглобулин | 5,20 |
| Фибриноген крови | 5,40 |
| Белки цитоплазмы (усредненное значение) | 5,50 |
| Карбоксипептидаза | 6,00 |
| γ-Глобулин крови | 6,40 |
| Гемоглобин | 6,68 |
| Оксигемоглобин | 6,87 |
| Гемоглобин-S (в серповидных эритроцитах) | 6,91 |
| Оксигемоглобин-S (в серповидных эритроцитах) | 7,09 |
| Гистон клеточных ядер | 8,50 |
| Химотрипсин сока поджелудочной железы | 8,60 |
| Рибонуклеаза | 9,50 |
| Цитохром с | 10,70 |
| Лизоцим | 10,70 |

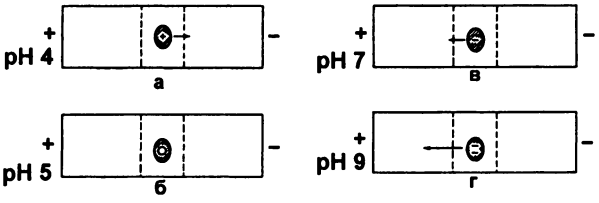



**Рис. 21.1.** Зависимость подвижности частиц белка (pI = 5) в электрическом поле от pH среды. Объяснение в тексте

изменения подвижности макроаниона: она будет тем больше, чем больше разница между pH и pI. Например, для белка с pI = 5 при pH 9 степень депротонированности боковых ионогенных групп больше, чем при pH 7. Бóльший заряд макроаниона при pH 9 обусловливает его большую подвижность (рис. 21.1, г).

Описанные закономерности используются в электрофоретическом методе анализа белков. С помощью электрофореза можно разделить на отдельные фракции сложные смеси белков (рис. 21.2).

Некоторые заболевания сопровождаются изменением состава и соотношения белков, что отражается на электрофореграммах.

**Пример 21.1.** Изоэлектрическая точка миозина мышц равна 5. При каких значениях pH: 2, 4, 5 или 7 электрофоретическая подвижность будет наибольшей? С чем это связано?

*Решение.* При pH = 2 и при pH = 4 происходит ионизация групп – $NH_2$, причем при pH = 2 ионизация происходит в большей степени. При pH = 5 ионизация макромолекул отсутствует, электрофоретическая подвижность не наблюдается. При pH = 7 происходит ионизация групп – COOH. Наибольшая электрофоретическая подвижность миозина наблюдается при pH = 2, так как ΔpH между значением ИЭТ и pH буферного раствора максимальна, число ионизированных групп максимально, частица белка имеет наибольший положительный заряд.

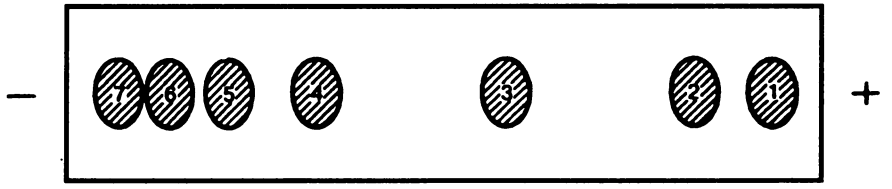



**Рис. 21.2.** Электрофореграмма белков сыворотки крови человека: 1 – альбумин; 2 – $\alpha_1$-глобулин; 3 – $\alpha_2$-глобулин; 4 – $\beta_1$-глобулин; 5 – $\beta_2$-глобулин; 6 – фибриноген; 7 – γ-глобулин

## 21.2. Термодинамика образования растворов биополимеров

Поведение полимеров при их контакте с растворителем значительно отличается от рассмотренного ранее процесса растворения низкомолекулярных веществ. Это объясняется тем, что для высокомолекулярных соединений (ВМС) характерно образование надмолекулярных структур за счет многочисленных нековалентных взаимодействий, и для их разрушения, если оно вообще возможно, требуется значительно больше времени, чем для разрушения молекулярных и ионных кристаллических решеток.

Взаимодействие ВМС с водой начинается с процесса набухания, в ходе которого объем и масса полимера увеличиваются в несколько раз. Количественно набухание оценивается по степени набухания α:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \qquad (21.1)$$

где $V_0$ – объем полимера до набухания; $V$ – объем полимера после набухания.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. В первом случае объем полимера достигает определенного значения, максимального для выбранных условий эксперимента. Такая равновесная система называется гелем. Во втором случае процесс набухания переходит в процесс растворения; равновесной системой является раствор (рис. 21.3).

При изменении условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное. Например, желатина при комнатной температуре набухает ограниченно, а при увеличении температуры образует раствор.

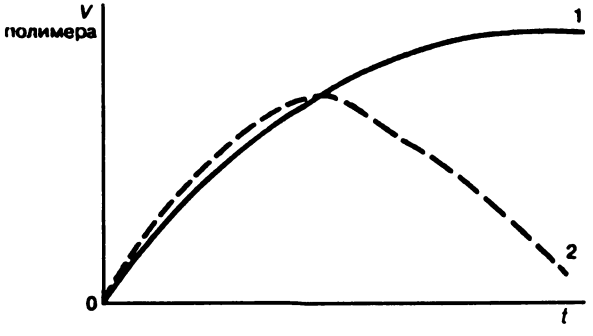



**Рис. 21.3.** Кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания

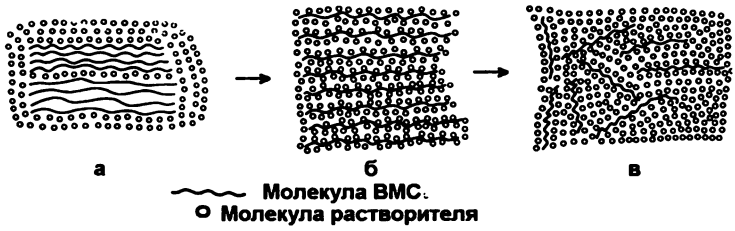



**Рис. 21.4.** Взаимодействие растворителя с полимером: а – межструктурное набухание; б – внутриструктурное набухание; в – растворение

В процессе набухания происходит односторонняя диффузия молекул воды в полимер. Это объясняется тем, что крупные макромолекулы, связанные в надмолекулярные структуры, практически не могут переходить в растворитель, а мелкие и хорошо диффундирующие молекулы воды легко проникают в полимер, увеличивая его объем. При набухании отдельные молекулы надмолекулярных структур гидратируются, межмолекулярное взаимодействие значительно ослабевает, в результате чего становится возможной диффузия макромолекул в растворитель (рис. 21.4).

Процесс набухания – самопроизвольный ($\Delta G < 0$). Его протеканию способствует и энтальпийный (на первой стадии набухания выделяется теплота вследствие гидратации), и энтропийный (вследствие ослабления межмолекулярных связей увеличивается число возможных конформаций макромолекул) факторы. Увеличение энтропии системы способствует и растворению полимера. Размеры гибких цепей молекул биополимеров, находящихся в конформации статистического клубка, часто совпадают с размерами частиц дисперсной фазы коллоидных растворов (хотя бы в одном измерении). Это сближает растворы ВМС и золи по ряду свойств, несмотря на принципиально различную природу данных систем. Главным отличительным свойством является то, что растворы ВМС представляют собой истинные растворы: они термодинамически устойчивы. Свойства растворов ВМС не зависят от способа получения.

Степень набухания полимера и его способность к растворению зависят от гибкости полимерных цепей. Так, волокна незрелого коллагена (в котором еще не установились поперечные ковалентные «сшивки») достаточно хорошо набухают и могут переходить в раствор, тогда как волокна зрелого коллагена нерастворимы. На интенсивность процесса набухания влияют также температура, давление, присутствие электролитов и величина pH.

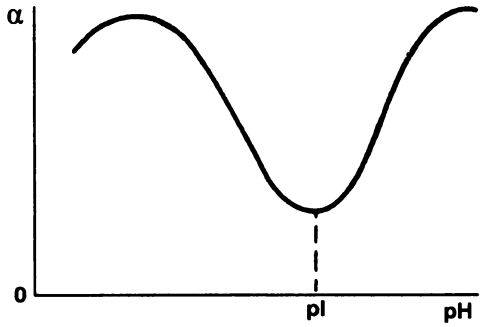



**Рис. 21.5.** График зависимости степени набухания белка от pH среды

Известно, что набухание сопровождается уменьшением общего объема системы полимер – растворитель и является экзотермическим процессом. В соответствии с принципом Ле Шателье степень набухания увеличивается при увеличении давления и уменьшении температуры, однако скорость набухания при уменьшении температуры уменьшается, так как при более низких температурах диффузия протекает менее интенсивно.

Экспериментально установлено, что на набухание биополимеров анионы оказывают бóльшее влияние, чем катионы. Анионы по степени влияния на набухание белков располагаются в лиотропный ряд (ряд Гоффмейстера):

$$CNS^- > I^- > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^- > SO_4^{2-}$$

Увеличивают набухание Уменьшают набухание

Влияние pH среды на набухание особенно выражено для полиамфолитов. Зависимость степени набухания белка от pH среды выражается кривой с двумя максимумами и одним минимумом, положение которого соответствует изоэлектрической точке (рис. 21.5).

При выходе макромолекулы белка из изоэлектрического состояния ионизация функциональных групп приводит к «расталкиванию» одноименно заряженных частиц и ослаблению межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего молекулы воды легче проникают в пространство между цепями, образующими надмолекулярные структуры. Примером влияния pH на набухание является отек кожи, вызываемый действием муравьиной кислоты, содержащейся в крапиве и выделениях муравьев.

Набухание некоторых веществ сопровождается возникновением достаточно большого давления. Это явление использовали еще в Древ-

нем Египте для раскалывания горных пород и добычи камня. Для этого в естественные трещины забивали сухие деревянные клинья, после чего их поливали водой. При набухании целлюлозы, из которой состоит в основном древесина, развивалось давление, обеспечивавшее разрыв горных пород. В истории известны факты гибели судов, перевозивших горох и пшеницу. При попадании воды в трюм корабля начинался процесс набухания крахмала и белков, в результате чего развивалось давление, приводившее к разрыву деревянных бортов. Силу давления при набухании гороха использовали для разъединения костей черепа при приготовлении анатомических препаратов.

## 21.3. Осмотическое давление растворов биополимеров

Осмотическое давление разбавленных растворов ВМС подчиняется закону Вант-Гоффа (9.32). При увеличении концентрации ВМС наблюдаются отклонения от этого закона: реальное осмотическое давление становится выше теоретического, рассчитанного по уравнению (9.32) (рис. 21.6).

Это явление связано с тем, что в растворах ВМС кинетически самостоятельными единицами являются не только сами макромолекулы, но и их отдельные сегменты, обладающие относительной подвижностью. Тепловое движение сегментов макромолекул называют *микроброуновским движением*. Число подвижных сегментов увеличивается с ростом концентрации ВМС нелинейно. Для расчета осмотического давления растворов ВМС используют уравнение Галлера:

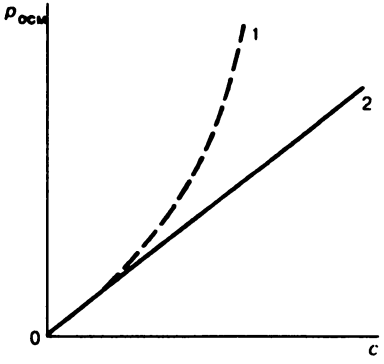



**Рис. 21.6.** Зависимость осмотического давления от концентрации раствора: 1 – раствор ВМС; 2 – раствор низкомолекулярного неэлектролита

$$p_{осм} = \frac{RT}{M}\gamma + b\gamma^2, \qquad (21.2)$$

где $\gamma$ – массовая концентрация полимера; $M$ – средняя молярная масса полимера, г/моль; $b$ – вириальный коэффициент, учитывающий форму молекулы и степень ее асимметрии.

**Пример 21.2.** Средняя молярная масса яичного альбумина равна 44 000 г/моль. Рассчитайте осмотическое давление раствора, содержащего 5 г альбумина в 1 л при 25 °С, если белок находится в нейтральной форме.

*Решение.* В нейтральной форме белок находится в конформации глобулы, т. е. макромолекула белка изодиаметрична, и осмотическое давление раствора рассчитывают по уравнению (9.32), в которое подставляют выражение для молярной концентрации:

$$c = \frac{m}{MV};$$

$$p_{осм} = \frac{mRT}{MV} = \frac{5\text{ г} \cdot 8{,}31\text{ гДж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298\text{ К}}{44\,000\text{ г/моль} \cdot 1\text{ г}} = 0{,}281\text{ кПа}.$$

В сложных биологических системах суммарное осмотическое давление создается как низкомолекулярными электролитами и неэлектролитами, так и биополимерами. Составляющая суммарного осмотического давления, которая обусловлена наличием белков и других частиц коллоидного размера, называется *онкотическим давлением*. Доля онкотического давления относительно невелика: она составляет примерно 0,5% от суммарного осмотического давления (около 3,1 кПа), однако отклонение этой величины от нормы приводит к серьезным нарушениям в функционировании организма. Известно, что в артериальной части капилляров гидростатическое давление больше онкотического, а в венозной – меньше. Это обеспечивает перемещение безбелковой части плазмы в первом случае в межклеточную жидкость, а во втором – в обратном направлении (рис. 21.7).

Таким образом, устанавливается динамическое равновесие между кровью и тканевыми жидкостями, за счет чего осуществляется транспорт питательных веществ и конечных продуктов обмена. Важная роль белков в поддержании осмотического равновесия объясняется тем, что стенки капилляров обладают ультрафильтрационными свойствами: они проницаемы для большинства низкомолекулярных веществ и непроницаемы для белков, других макромолекул и коллоидно-дисперсных частиц. Понижение онкотического давления, вызванное гипопротеинемией (пониженным содержанием белков в плазме), затрудняет

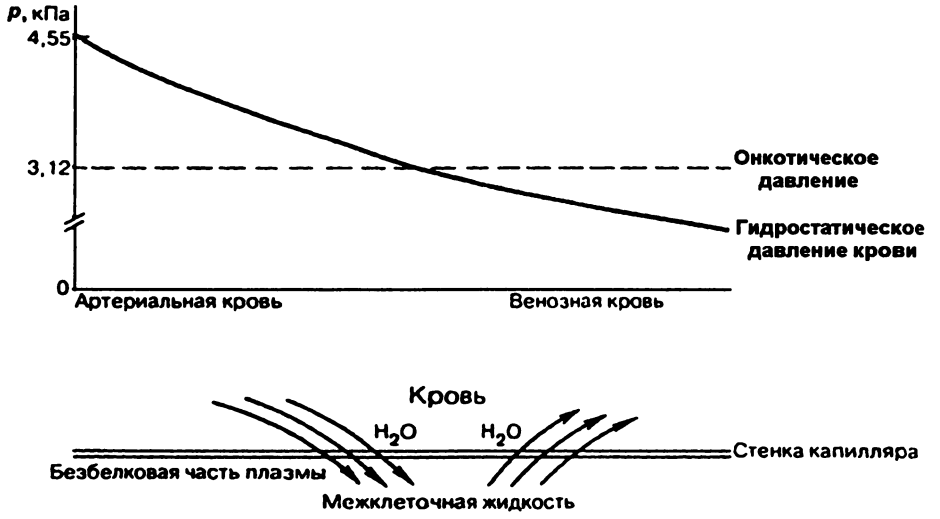



**Рис. 21.7.** Осмотическое равновесие между плазмой и межклеточной жидкостью

обратный ток жидкости из тканей в капилляры, вследствие чего возникают отеки. Гипопротеинемия может быть различной этиологии (голодание, нарушение пищеварения, выделение белка с мочой при болезнях почек и др.).

## 21.4. Мембранное равновесие

Теория мембранного равновесия была создана в 1911 г. английским физикохимиком Ф. Доннаном. Избирательная проницаемость клеточных мембран обусловливает особое перераспределение электролитов по разные ее стороны, известное под названием *равновесие Доннана*. Описывается оно с помощью следующего уравнения:

$$x = \frac{c_{ex}^2}{c_{ex} + 2c_{in}}, \tag{21.3}$$

где $x$ – количество ионов, перешедших внутрь при контакте мембраны с межклеточной жидкостью; $c_{ex}$ – концентрация иона в межклеточной жидкости (от англ. *external* – внешний); $c_{in}$ – концентрация иона во внутриклеточной жидкости (от англ. *internal* – внутренний).

Если до контакта мембраны с внешним раствором $c_{ex} > c_{in}$, то уравнение (21.3) можно преобразовать следующим образом:

$$x = \frac{c_{ex}^2}{2c_{ex}} = \frac{c_{ex}}{2}.$$

Анализ данного выражения показывает, что при этом условии электролит распределится поровну по разные стороны мембраны. При $c_{ex} = c_{in}$ уравнение (21.3) преобразуется иным образом:

$$x = \frac{c_{ex}^2}{3c_{ex}} = \frac{c_{ex}}{3}.$$

В этом случае внутрь клетки перемещается $^1/_3$ часть ионов, тогда как в отсутствии белка во внутриклеточной жидкости при $c_{ex} = c_{in}$ направленного переноса иона не наблюдалось бы. Даже при $c_{ex} < c_{in}$ часть ионов обязательно перейдет внутрь клетки. Анализ уравнения (21.3) показывает, что осмотическое давление внутри клетки будет всегда больше, чем в межклеточной жидкости.

**Пример 21.3.** По одну сторону мембраны находится раствор белка NaPr с концентрацией 0,1 моль/л, по другую – раствор хлорида натрия с концентрацией 0,2 моль/л. Вычислите концентрацию электролитов по обе стороны мембраны после установления равновесия.

*Решение:* $c(Na^+)_{ex} = c(NaCl) = 0{,}2$ моль/л; $c(Na^+)_{in} = c(NaPr) = 0{,}1$ моль/л. Количество ионов $Na^+$, которое перейдет через мембрану в раствор белка, $-x$ моль, таким же будет количество и ионов $Cl^-$. В соответствии с уравнением Доннана (21.3):

$$x(Na^+) = \frac{c^2(Na^+)_{ex}}{c(Na^+)_{ex} + 2c(Na^+)_{in}} = \frac{0{,}2^2}{0{,}2 + 2 \cdot 0{,}1} = 0{,}1 \text{ моль/л}.$$

После установления равновесия:

$$c'(Cl^-)_{in} = x(Na^+) = 0{,}1 \text{ моль/л}; \; c'(Cl^-)_{ex} = c(NaCl) - c(Cl^-)_{in} = 0{,}2 - 0{,}1 = 0{,}1 \text{ моль/л}.$$

$$c'(Na^+)_{ex} = c(NaCl) - x(Na^+) = 0{,}2 - 0{,}1 = 0{,}1 \text{ моль/л}.$$

$$c'(Na^+)_{in} = c(NaPr) + x(Na^+) = 0{,}1 + 0{,}1 = 0{,}2 \text{ моль/л}.$$

## 21.5. Аномальная вязкость растворов биополимеров

Вязкостью (внутренним трением) называют свойство жидкостей оказывать сопротивление действию внешних сил, вызывающих их течение. Растворы ВМС имеют значительно большую вязкость по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ. Помимо этого, растворы ВМС не являются ньютоновскими жидкостями, так как величи-

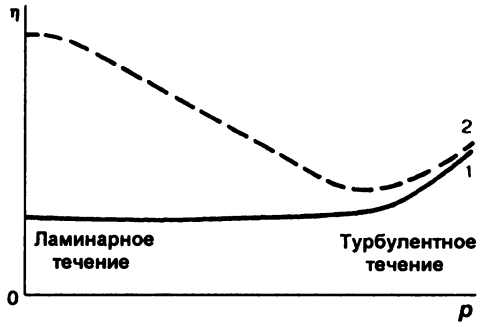



**Рис. 21.8.** Зависимость вязкости растворов низкомолекулярных веществ – ньютоновских жидкостей (1) и растворов ВМС (2) от напряжения сдвига

на их вязкости (η) зависит от напряжения сдвига ($p$) – отношения тангенциально приложенной к образцу силы к единице поверхности (рис. 21.8).

Аномально высокая вязкость растворов ВМС объясняется наличием в их растворах надмолекулярных структур. При увеличении напряжения сдвига надмолекулярные структуры ориентируются вдоль оси потока, что снижает вязкость; при больших значениях напряжения сдвига может произойти разрушение надмолекулярных структур, вследствие чего раствор приобретет свойства ньютоновской жидкости (рис. 21.9).

Для характеристики вязкости растворов пользуются величинами относительной и удельной вязкости. Относительную вязкость $\eta_{отн}$ рассчитывают по уравнению:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_o}, \tag{21.4}$$

где $\eta$ – вязкость раствора; $\eta_o$ – вязкость растворителя. Для расчета удельной вязкости используют соотношение:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o}. \tag{21.5}$$

Вязкость растворов ВМС увеличивается с возрастанием их средней молярной массы, поэтому вязкость растворов полимеров часто характеризуют приведенной вязкостью $\eta_{пр}$:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{c_{осн}}, \tag{21.6}$$

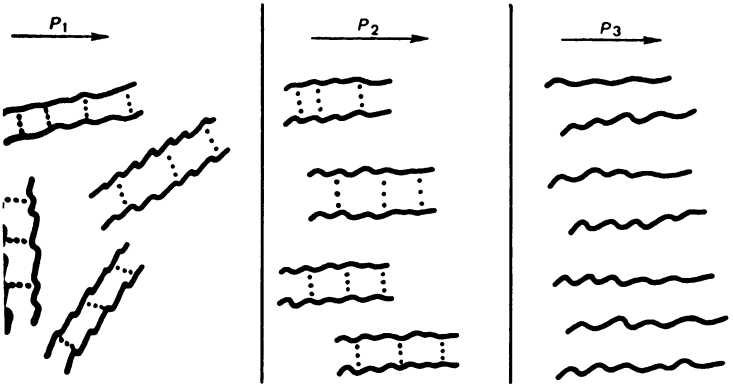



**Рис. 21.9.** Изменение структуры растворов ВМС при увеличении напряжения сдвига

где $c_{осн}$ – концентрация в основных молях:

$$c_{осн} = \frac{m(\text{полимера})}{M(\text{мономера})V(\text{раствора})}. \qquad (21.7)$$

Приведенная вязкость увеличивается при увеличении концентрации раствора ВМС, график этой зависимости приведен на рис. 21.10.

Приведенную вязкость бесконечно разбавленного раствора называют *характеристической вязкостью* $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \eta_{прив} \qquad (21.8)$$

Величину характеристической вязкости определяют экстраполяцией значений приведенной вязкости при разных концентрациях к концентрации, равной нулю. В соответствии с уравнением Штаудингера:

$$[\eta] = KM^{\alpha}, \qquad (21.9)$$

где $K$ – константа для полимергомологического ряда и растворителя; $\alpha$ – константа, зависящая от формы и плотности статистического клубка макромолекулы, т. е. от гидродинамического взаимодействия в объеме клубка.

Численные значения константы $\alpha$ лежат в интервале 0,5–1,0. Они также зависят от природы растворителя. В близком по полярности растворителе макромолекулы раскручиваются, занимают больший объем, вязкость раствора возрастает. В «плохом» растворителе макро-

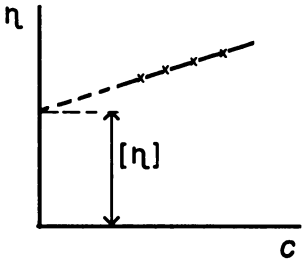



**Рис. 21.10.** График зависимости приведенной вязкости растворов полимера от концентрации

молекулы принимают более плотную конформацию (скручиваются в плотный клубок), и значение вязкости раствора при той же концентрации уменьшается.

**Пример 21.4.** Характеристическая вязкость водного раствора поливинилового спирта ($t$ = 50 °С) равна $1{,}11 \cdot 10^{-3}$ м$^3$/моль. Рассчитайте среднюю молярную массу полимера ($K = 6{,}04 \cdot 10^{-5}$ моль/м$^3$, $\alpha = 0{,}67$).

*Решение:* Для расчета средней молярной массы полимера используем уравнение Штаудингера (21.7), решив его относительно $M$:

$$M = \sqrt[\alpha]{[\eta]K};$$

$$M(\text{поливинилового спирта}) = \sqrt[1,67]{1{,}11 \cdot 10^{-3}\ \text{м}^3/\text{ммоль} : 6{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{моль/м}^3} = 77\ \text{кг/моль}.$$

Вязкость растворов ВМС в общем случае увеличивается при увеличении концентрации. В растворах высокомолекулярных электролитов, в том числе и белков, может наблюдаться обратная закономерность, так как при увеличении концентрации снижается степень ионизации электролита, что влечет за собой уменьшение сил электростатического отталкивания между одноименно заряженными группами и переход от более рыхлой конформации к более плотной. Вязкость растворов полиэлектролитов будет минимальной в изоэлектрической точке.

Для концентрированных растворов ВМС небольшие значения напряжения сдвига не вызывают течения; оно возникает только при некотором критическом значении $p$, называемом *предельным напряжением сдвига*. Системы, характеризующиеся аномальной вязкостью, но не имеющие предельного напряжения сдвига, получили название *псевдопластиков*. К ним относится, например, кровь.

Вязкость растворов ВМС увеличивается при увеличении их средней относительной молекулярной массы.

## 21.6. Коллоидная защита

Белки плазмы оказывают защитное действие по отношению к коллоидно-дисперсным частицам крови, повышая агрегативную устойчивость системы в целом. Этот феномен известен под названием *коллоидная защита.*

Количественно защитное действие ВМС оценивают в «золотых» числах. «Золотым» числом называют минимальную массу ВМС в миллиграммах, предотвращающую коагуляцию 10 мл коллоидного раствора золота [ω(Au) = 0,0006%] при добавлении к нему 1 мл раствора хлорида натрия [ω(NaCl) = 10%]. Чем меньше «золотое» число данного ВМС, тем сильнее выражено его стабилизирующее действие (табл. 21.2).

**Таблица 21.2.** «Золотые» числа некоторых биополимеров

| Биополимер | «Золотое» число (мг) |
|---|---|
| Желатина | 0,01 |
| Гемоглобин | 0,03–0,07 |
| Яичный альбумин | 2,5 |
| Декстрин | 20 |
| Картофельный крахмал | 20 |

**Пример 21.5.** Какой объем раствора желатины (ρ = 1 г/мл) с массовой долей ω = 1% следует добавить к 9,9 мл коллоидного раствора золота для предотвращения коагулирующего действия 1 мл раствора хлорида натрия с массовой долей ω = 10%?

*Решение.* Золотое число желатины равно 0,01 мг (см. табл. 21.2). 0,01 мг желатины будет содержаться в 0,1 мл раствора с массовой долей 1%. Суммарный объем золя составит 10 мл.

Ответ: 0,1 мл.

При исследовании цереброспинальной жидкости применяют пробу Ланге, в основе которой лежит измерение величины защитной способности белков. К нескольким разведениям спинно-мозговой жидкости добавляют одинаковый объем коллоидного раствора золота. При отрицательной реакции красно-вишневая окраска раствора во всех случаях остается без изменений. Это означает, что белки плазмы обеспечивают относительную стабильность золя золота в присутствии хлорида натрия, использованного для разведения спинномозговой жидкости. При патологических состояниях некоторые разведения спинно-мозговой жидкости теряют защитную способность, и в результате на-

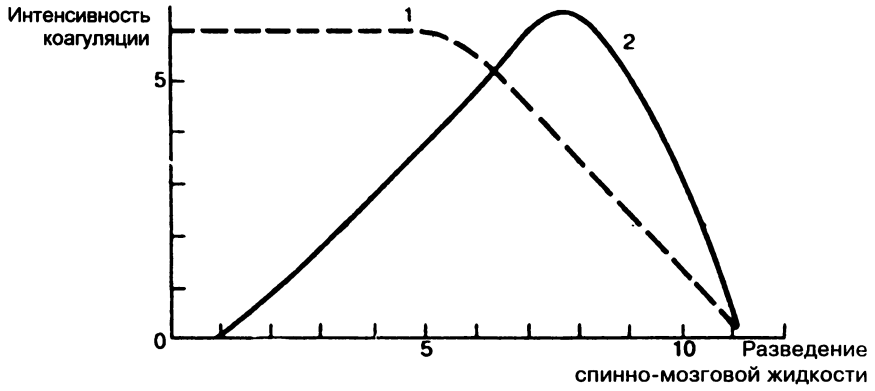



**Рис. 21.11.** Определение типа патологического процесса с помощью пробы Ланге: 1 – воспалительный процесс, увеличена концентрация глобулинов; альбумин-глобулиновый коэффициент ниже нормы; 2 – дегенеративный процесс, увеличена концентрация альбуминов; альбумин-глобулиновый коэффициент выше нормы

ступает коагуляция. Интенсивность коагуляции оценивается по изменению окраски: от красно-фиолетовой через фиолетовую и голубую до ее исчезновения. Определение типа патологического процесса проводится по кривым зависимости интенсивности коагуляции от разведения спинно-мозговой жидкости (рис. 21.11).

Определение альбумин-глобулинового коэффициента имеет большое значение при дифференциальной диагностике органических и функциональных нарушений (скрытый сифилис, неврастения, начинающийся прогрессивный паралич).

Белковый состав плазмы оказывает влияние на вязкость крови. При некоторых патологических состояниях изменяются белковый состав плазмы и как следствие вязкость крови. Причиной этих изменений чаще всего является образование крупных агрегатов: слипшихся эритроцитов, тромбоцитов, лейкоцитов.

Например, при множественной миеломе, сахарном диабете, ишемической болезни сердца в плазме увеличивается концентрация глобулинов. Существующие в форме макрокатионов, они адсорбируются на поверхности эритроцитов, снижая тем самым величину отрицательного заряда их поверхности. Это в свою очередь приводит к нарушению агрегативной устойчивости крови (можно оценить по величине СОЭ), увеличению ее вязкости и нарушению гемодинамики.

В современном фармакотерапевтическом арсенале имеются лекарственные средства, уменьшающие вязкость крови (например, пентоксифиллин, ксантинола никотинат, ницерголин).

## 21.7. Устойчивость растворов ВМС

Растворы ВМС являются истинными, однако под действием некоторых внешних факторов их устойчивость может быть нарушена. Снижение устойчивости растворов ВМС связано с уменьшением лиофильности системы. Например, при добавлении веществ, способных вызвать дегидратацию биополимера, межмолекулярные взаимодействия между отдельными макромолекулами усиливаются, в результате чего система может утратить гомогенность, при этом образуются волокна, хлопья, осадки. Нарушение устойчивости растворов ВМС при действии дегидратирующих агентов называют *высаливанием*. Дегидратирующее действие оказывают многие неорганические соли. Напомним, что аналогичные явления наблюдаются при электролитной коагуляции коллоидных растворов. Отличие заключается в том, что высаливающий эффект достигается при значительно больших концентрациях, на 3–5 порядков превышающих значения порога коагуляции. При этом, как и в случае набухания, более выраженное действие оказывают анионы. Наибольшей высаливающей способностью обладают анионы, в присутствии которых набухание угнетается. И наоборот, анионы, способствующие набуханию, оказывают незначительное высаливающее действие. Для фракционирования белков часто используют раствор сульфата аммония. Чем меньше относительная молекулярная масса белка, тем бóльшая концентрация сульфата аммония требуется для его осаждения. Так, глобулины ($750\ 000 < M_r < 1\ 000\ 000$) осаждаются из полунасыщенного раствора сульфата аммония, а альбумины ($M_r = 66\ 500$) – только из насыщенного раствора. Отмытые с помощью диализа от следов электролита белки возвращаются в исходное состояние. Дегидратирующее действие оказывает также этанол. Фракционирование белков по методу Кона основано на использовании водных растворов этанола с разной массовой долей и разными значениями pH (табл. 21.3).

В ряде случаев в результате высаливания в растворах белков происходит расслоение системы на две фазы – образуются капельки структурированной студнеобразной жидкости. Это явление называется *коацервацией*. Концентрация ВМС в коацерватных каплях увеличивается, а в растворе становится ниже исходной. Коацервация сопровождается ростом энтропии, так как в низкоконцентрированной фазе значительно увеличивается возможность микроброуновского движения (вращательного движения сегментов макромолекул). Коацерваты рассматриваются как зародыши простейших форм жизни. Предполагают, что

**Таблица 21.3.** Фракционирование белков по методу Кона ($1 < t < 5$ °C)

| Осаждаемый белок | $\omega(C_2H_5OH)$ | pH |
|---|---|---|
| Фибриноген | 0,08 | 7,2 |
| $\alpha_1$-Глобулин | 0,18 | 5,2 |
| $\beta$- и $\gamma$-Глобулины | 0,25 | 6,9 |
| $\alpha_2$-Глобулин | 0,40 | 5,8 |
| Альбумины | 0,40 | 4,8 |

коацервация является одной из стадий образования надмолекулярных структур.

К явлениям нарушения устойчивости растворов ВМС относят и протекающие в них процессы структурообразования, суть которых заключается в образовании пространственной сетки полимера за счет коагуляционных контактов между надмолекулярными структурами. Раствор ВМС при этом теряет текучесть и превращается в гель. Гелеобразованию способствуют повышение концентрации ВМС, понижение температуры, изменение pH среды.

Для гелей характерно старение во времени – уплотнение пространственной сетки за счет выдавливания части воды; гель при этом уменьшается в объеме, но сохраняет исходную форму. Такое явление называется синерезисом (рис. 21.12).

Синерезис характерен для живых тканей, поскольку некоторые компоненты межклеточного вещества, в частности протеогликаны, находятся в гелеобразном состоянии. Известно, что мясо старых животных более жесткое, чем молодых. Секреция желез организма рассматривается как частный случай синерезиса, впрочем, как и возникновение опухолей.

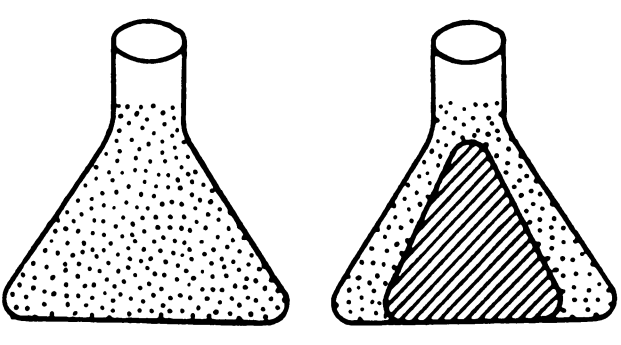


**Рис. 21.12.** Синерезис гелей

Диффузия в гелях протекает значительно медленнее, чем в растворах. Гелеобразный характер протеогликанов обеспечивает барьерную функцию межклеточного матрикса: непроницаемость для патогенных микроорганизмов. Некоторые из них вырабатывают фермент гиалуронидазу, гидролизующую гликозидную связь между дисахаридными фрагментами гиалуроновой кислоты и хондроитинсульфатами. Деполимеризация способствует разжижению геля и увеличению скорости диффузии веществ в межклеточном матриксе, т. е. увеличению межклеточной проницаемости.

Гиалуронидаза находится в ядах многих змей (гадюки, гюрзы, эфы, щитомордников), тарантула и некоторых других животных. Примером положительного физиологического действия гиалуронидазы является выделение этого фермента сперматозоидом для облегчения его проникновения внутрь яйцеклетки. Лекарственные препараты лидаза и ронидаза содержат гиалуронидазу. Применяют их для размягчения рубцов и ускорения всасывания лекарственных веществ.

## 21.8. Реологические свойства гелей

Под действием внешних сил в физических телах возникают деформации. Реологические свойства твердых и жидких тел значительно отличаются. В так называемом теле Гука, которое моделируется идеальной пружиной, деформация является полностью обратимой: после снятия нагрузки тело мгновенно принимает исходную форму. Деформация в жидкости (тело Ньютона) носит полностью необратимый характер: после снятия нагрузки жидкость продолжает течь и исходную форму самопроизвольно не принимает (рис. 21.13).

В более сложных системах возможно параллельное или последовательное сочетание элементов, проявляющих свойства тел Гука и Ньютона. При последовательном соединении (тело Максвелла) в системе развивается частично обратимая деформация, при параллельном (тело Кельвина) – ограниченная деформация, развивающаяся во времени (рис. 21.14).

Способность тела к обратимой деформации, развивающейся во времени, называется *эластичностью*. Подобные тела проявляют одновременно свойства жидкостей и твердых тел. К таким системам относятся и гели.

Межклеточное вещество состоит из протеогликанов, находящихся в гелеобразном состоянии, белков коллагена, эластина и фибронектина. Эластин по сравнению с коллагеном содержит больше остатков

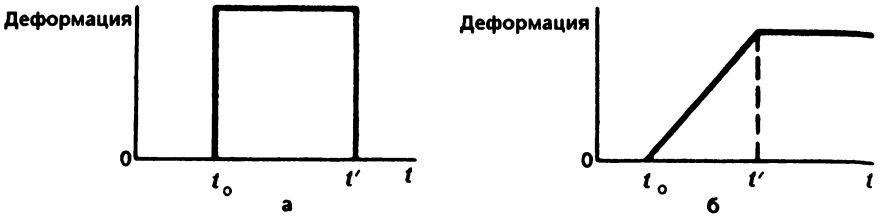



**Рис. 21.13.** Характер деформации в телах Гука (а) и Ньютона (б); $t_0$ – момент, в который на тело начинает действовать внешняя сила; $t'$ – момент, в который действие внешней силы на тело прекращается

гидрофобных аминокислот; резиноподобный характер этого полимера обусловливает достаточно большую его способность к упругому растяжению, т. е. свойства тела Гука. В меньшей степени это характерно для коллагена. В целом структурная организация межклеточного матрикса может рассматриваться как сочетание последовательных и параллельных соединений тел Гука и Ньютона.

При наложении внешней нагрузки вода выжимается из промежутков между надмолекулярными протеогликановыми структурами. В целом эта структура представляет собой макроанион, поэтому при приближении протеогликановых цепей друг к другу возрастает электростатическое отталкивание между одноименно заряженными группами, т. е. в системе возникает противодействие дальнейшему развитию деформации. Благодаря этим свойствам межклеточный матрикс, объединяющий клетки в ткани, придает им упругость и эластичность.

В разных тканях межклеточный матрикс отличается по составу, что предопределяет его разную функциональную роль (рессорные свойства хрящей, прочность связок и сухожилий).

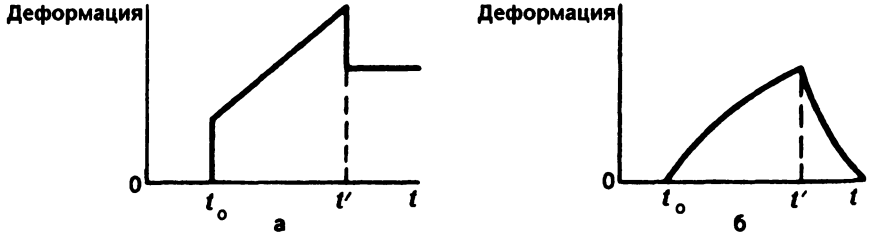



**Рис. 21.14.** Характер деформации в телах Максвелла (а) и Кельвина (б). Обозначения те же, что на рис. 21.13

## *Вопросы, упражнения и задачи*

21.1. Приведите примеры физико-химических процессов, приводящих к изменению конформации и конфигурации макромолекул.
21.2. Объясните причину возникновения в растворах ВМС надмолекулярных структур.
21.3. Объясните, почему в изоэлектрическом состоянии проявляются экстремальные значения свойств растворов белков.
21.4. В чем заключается сущность определения ИЭТ белка электрофоретическим методом?
21.5. В чем заключается разница между межструктурным и внутриструктурным набуханием полимера?
21.6. Объясните, почему осмотическое давление в растворах полимеров средних концентраций превышает значения, рассчитанные по уравнению Вант-Гоффа.
21.7. Что называют онкотическим давлением и какова его биологическая роль?
21.8. Как присутствие полиэлектролита влияет на распределение ионов электролитного фона организма по разные стороны клеточной мембраны?
21.9. Объясните, почему вязкость растворов ВМС понижается при увеличении приложенного давления.
21.10. Как вискозиметрически можно определить среднюю молярную массу полимера?
21.11. Какие факторы, связанные с природой полимера, влияют на вязкость их растворов? Приведите примеры.
21.12. Как зависит вязкость растворов ВМС от природы растворителя? Объясните закономерность.
21.13. Чем высаливание ВМС из растворов отличается от электролитной коагуляция золей?
21.14. Действием каких факторов можно нарушить устойчивость растворов ВМС?
21.15. Какие процессы, протекающие в растворах ВМС, рассматриваются как нарушение их устойчивости?
21.16. Какое явление называется коацервацией? Приведите примеры.
21.17. Какое явление называется синерезисом? В чем заключается биологическая роль этого явления?
21.18. Приведите примеры тиксотропных процессов. Какова их роль?
21.19. Какие факторы влияют на процесс застудневания?

21.20. В чем заключается биологическая роль явления коллоидной защиты?

21.21. К какому электроду будет перемещаться при электрофорезе β-лактоглобулин в буферном растворе, содержащем равные концентрации гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионов, если при pH = 5,2 белок остается на старте?

21.22. К какому электроду будут передвигаться частицы белка (pI = 4,0) при электрофорезе в ацетатном буфере, приготовленном из 100 мл раствора ацетата натрия с концентрацией 0,1 моль/л и 25 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,2 моль/л?

21.23. В растворе содержится смесь белков: γ-глобулина крови, альбумина сыворотки крови и цитохрома *c*. При каком значении pH можно электрофоретически разделить эти белки?

21.24. При каком значении pH можно электрофоретически разделить два фермента A и B с изоэлектрическими точками 5 и 8? Каковы будут знаки заряда частиц ферментов A и B при pH: 4, 5, 6, 7, 8, 9?

21.25. Определите направление движения макроионов β-лактоглобулина при электрофорезе в среде буферного раствора с pH = 8,6.

21.26. При pH = 6 инсулин при электрофорезе остается на старте. К какому электроду инсулин будет перемещаться при электрофорезе в растворе хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л?

21.27. Какими методами можно выделить β-глобулин из раствора, содержащего, помимо этого белка, также α-глобулин и γ-глобулин?

21.28. Направление движения макроионов белка при электрофорезе в растворах с pH = 5,2 и pH = 6,7 разное. Определите диапазон значений pH, в котором может находиться значение изоэлектрической точки белка и направление движения макроионов в обоих случаях.

21.29. Рассчитайте осмотическое давление раствора белка ($M_r = 10^4$) с массовой долей 10% при температуре физиологической нормы (молекула изодиаметрична).

21.30. Осмотическое давление водного раствора белка с массовой долей 0,01 при температуре физиологической нормы равно 292,7 Па. Определите величину молярной массы белка (молекула была изодиаметрична).

21.31. По одну сторону мембраны помещен раствор белка RCl с концентрацией 0,1 моль/л, по другую – раствор хлорида натрия с концентрацией 0,2 моль/л. Найдите концентрацию хлорид-ионов по обе стороны мембраны при установлении равновесия.

21.32. Характеристическая вязкость раствора целлюлозы в растворе гидроксида тетраамминмеди(II) (реактиве Швейцера) при 25 °С равна $6{,}90 \cdot 10^{-3}$ м³/моль. Рассчитайте среднюю молярную массу полимера ($K = 2{,}29 \cdot 10^{-5}$ моль/м³, $\alpha = 0{,}81$).

21.33. Для определения золотого числа желатина 0,1 мл 1% раствора добавили к 9,9 мл красного золя и затем провели серию из десяти последовательных разбавлений исходного раствора 1:2. В каждую пробирку добавили по 1 мл 10% раствора хлорида натрия. В пробирках 1–5 изменений не наблюдалось; в пробирках 6–10 раствор приобрел голубой оттенок. Чему равно золотое число?

21.34. Постройте кинетическую кривую набухания полимера (масса до набухания была равна 10 г) в координатах степень набухания – время набухания по следующим экспериментальным данным:

| Время набухания, час | 1 | 4 | 8 | 12 |
|---|---|---|---|---|
| Масса набухшего полимера, г | 19,0 | 44,0 | 56,0 | 56,0 |

Какой вывод можно сделать из анализа кривой?

21.35. Сравните радиусы и объемы молекул гемоглобина и миоглобина, зная коэффициенты диффузии при 298 К для молекул гемоглобина и миоглобина $0{,}069 \cdot 10^{-9}$ м²/с и $0{,}113 \cdot 10^{-9}$ м²/с соответственно (молекулы белков изодиаметричны). Какие выводы можно сделать из результатов расчетов?

21.36. Рассчитайте pI сывороточного альбумина, исходя из следующих данных:

| pH | 4,03 | 4,36 | 5,67 | 5,86 | 6,25 | 7,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Электрофоретическая подвижность, мкм/с | 0,640 | 0,356 | –0,487 | –0,750 | –1,0 | –1,23 |

21.37. Будет ли происходить набухание желатины (pI = 4,7) в ацетатном буфере, приготовленном из 100 мл раствора ацетата натрия и 200 мл раствора уксусной кислоты (одинаковых концентраций) при 20 °С? Как можно ускорить и замедлить процесс набухания?

21.38. Будет ли происходить набухание желатины (pI = 4,7) в ацетатном буфере с равным содержанием компонентов при температуре 0 °С? Как можно интенсифицировать процесс набухания желатины?

# Глава 22

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе будет дан краткий обзор физико-химических методов анализа, широко используемых в медицине и биологии.

## 22.1. Электрохимические методы анализа

Среди электрохимических методов исследования выделяют потенциометрию, основанную на измерении электродвижущих сил особым образом составляемых гальванических элементов, и методы исследования, основанные на пропускании тока через электрохимическую ячейку, среди которых, в свою очередь, различают методы, основанные на неспецифических электродных процессах (например, кондуктометрию) и методы, в которых используют специфические электродные реакции (кулонометрия, вольтамперометрия).

### 22.1.1. Потенциометрия

Гальванические элементы, используемые в потенциометрии, составляют из измерительного электрода и электрода сравнения. Измерительный электрод должен правильно и воспроизводимо отражать свойства раствора (в частности, активность ионов, концентрации веществ). По механизму возникновения потенциала различают ионно-металлические (в том числе газовые) электроды, редокс-электроды (см. раздел 17.5), мембранные электроды.

Ионно-металлический электрод, представляющий собой металл, опущенный в раствор соли этого металла, функционирует как электрод I рода, если его потенциал зависит от активности катиона в растворе. Например, для измерения активности ионов $Ag^+$ можно использовать серебряную пластинку, ионов $Cu^{2+}$ — медную, ионов $Zn^{2+}$ — цинковую. В этих случаях на электроде протекает полуреакция типа:

$$M^{z+} + ze^- \leftrightarrows M$$

Этот прием нельзя использовать в том случае, если металлы вступают в химическое взаимодействие с водой (щелочные, щелочно-земельные металлы), образуют пленки или дают невоспроизводимые потенциалы вследствие непостоянства кристаллической структуры (железо, хром, вольфрам и др.).

Ионно-металлические электроды обратимы относительно катионов. На электродах, обратимых относительно анионов (хлорный, кислородный и др.), протекает полуреакция другого типа:

$$M + ze^- \leftrightarrows M^{z-}$$

В газовых электродах потенциал-определяющий материал (кислород, хлор) не является проводником, поэтому для осуществления электрического контакта используют инертные металлы (платина, палладий), насыщенные соответствующим газом. Растворенный в инертном металле газ частично диссоциирует на ионы и электроны. В результате металлический проводник приобретает способность обмениваться с раствором соответствующими ионами ($Cl^-$, $O^{2-}$ и др.).

Электроды II рода по своему устройству представляют собой малоактивный металл, покрытый слоем собственного труднорастворимого электролита, опущенный в раствор хорошо растворимого электролита с одноименными анионами.

На электроде II рода протекает электродная полуреакция

$$M^{z+} + ze^- \leftrightarrows M,$$

которой сопутствует реакция, приводящая к растворению или осаждению труднорастворимой соли металла

$$MA \leftrightarrows M^{z+} + A^{z-}$$

Суммарная реакция имеет вид

$$MA + ze^- \leftrightarrows M + A^{z-}$$

На основании этого можно сделать заключение, что к электродам II рода относят электроды, обратимые как по отношению к катионам, так и по отношению к анионам. Например, серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра, можно использовать для измерения активности ионов $Cl^-$.

Мембранные электроды в зависимости от природы мембраны подразделяют на электроды с твердой мембраной, стеклянные электроды, электроды с жидкой мембраной. Потенциал мембранного электро-

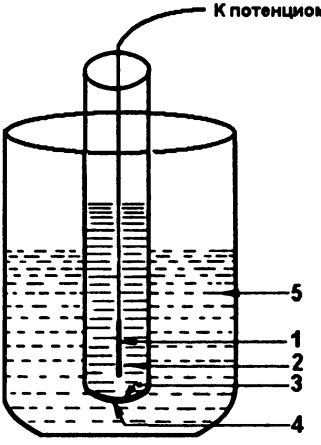


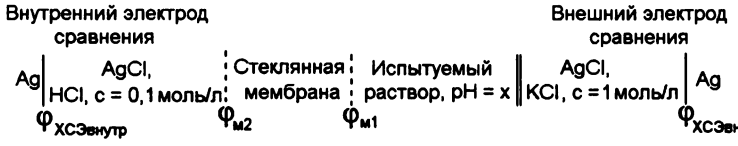

**Рис. 22.1.** Устройство стеклянного электрода: 1 — серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра; 2 — внутренний раствор (pH = 1); 3 — внутренняя поверхность мембраны; 4 — внешняя поверхность мембраны; 5 — внешний раствор, pH = x

да зависит, как правило, от активности ограниченного числа ионов, а в некоторых случаях — только одного типа ионов. Такие электроды называются *ионоселективными*.

Одним из наиболее широко применяемых ионоселективных электродов является стеклянный электрод, рабочей частью которого является мембрана из специального сорта стекла толщиной 0,03–0,1 мм. Силикат натрия, входящий в состав мембраны, подвергается частично гидролизу до кремниевой кислоты. В зависимости от сорта стекла толщина слоя геля кремниевой кислоты может достигать $10^{-5}$ мм. В геле кремниевой кислоты пустоты заняты преимущественно ионами $H_3O^+$, а в сухом слое стекла, разделяющем два слоя геля, — ионами $Na^+$. Протоны, содержащиеся в слое геля, способны к обмену с катионами, содержащимися в растворе, контактирующем с мембраной (рис. 22.1). При низких значениях pH, т.е. большой концентрации $H_3O^+$, они переходят в состав мембраны, а при высоких значениях pH протоны переходят из мембраны в раствор. В результате этих процессов на границе раздела стекло — раствор возникает скачок потенциала. Внутри сухого слоя стекла перенос электрического тока осуществляется перемещением ионов $Na^+$.

Таким образом, в стеклянной мембране переносчиками электричества являются ионы. Сопротивление стеклянных электродов находится в диапазоне от 50 до 500 МОм.

Внутренняя полость электрода заполнена раствором хлороводородной кислоты (pH 1). Гальваническая цепь для измерения pH с использованием стеклянного электрода имеет следующий вид:




ЭДС такой цепи равна:

$$E = \varphi_{\text{ХСЭвнешн}} - \varphi_{\text{м1}} - \varphi_{\text{м2}} - \varphi_{\text{ХСЭвнутр}}.$$

При полной идентичности внешней и внутренней мембран и равенстве значений pH внутреннего и внешнего растворов скачки потенциала на обеих границах раздела должны быть одинаковыми, т.е. $\varphi_{\text{м1}} = \varphi_{\text{м2}}$. Однако на практике это условие не соблюдается вследствие возникновения так называемого потенциала асимметрии, причина которого обусловлена действием на стеклянную мембрану сил сжатия с внутренней стороны и сил растяжения — с внешней стороны. Потенциал асимметрии с течением времени меняется. Для устранения влияния потенциала асимметрии электрод перед определением величины pH калибруют, измеряя ЭДС гальванической цепи, в которой измерительный электрод погружен в буферный раствор с известным значением pH.

Во время измерения pH потенциалы $\varphi_{\text{ХСЭвнешн}}$, $\varphi_{\text{м2}}$ и $\varphi_{\text{ХСЭвнутр}}$ остаются постоянными, поэтому ЭДС цепи практически зависит только от потенциала $\varphi_{\text{м2}}$, который определяется активностью ионов $H_3O^+$ в анализируемом растворе. Чем больше разница активностей ионов $H_3O^+$ в растворах, омывающих внутреннюю и внешнюю мембраны, тем выше потенциал стеклянного электрода.

Возникновение на некоторых стеклянных мембранах электрического потенциала и его зависимость от кислотности среды впервые были описаны немецким химиком Ф. Габером (1909 г.). Для измерения pH стеклянный электрод начали применять в 20-х годах прошлого века. Теоретическое обоснование работы стеклянного электрода принадлежит российскому физикохимику Б.П. Никольскому (1932–1937, экспериментальное подтверждение — 1951 г.).

В настоящее время подавляющее число измерений pH различных сред проводят с помощью $H^+$-селективного стеклянного электрода: это обусловлено его доступностью и простотой в работе.

С помощью первых стеклянных электродов измерение pH ограничивалось, как правило, диапазоном значений от 1 до 10: при более высоких значениях pH измеренные значения были ниже истинных вследствие щелочной ошибки. Совершенствование состава стекол

привело, с одной стороны, к созданию таких стеклянных электродов, которые верно реагировали на изменение кислотности среды вплоть до pH 14,0 (стекла с добавками лития, цезия, лантана и др.). С другой стороны, введение в состав стекол оксида алюминия или оксида бора приводило к тому, что стеклянная мембрана переставала реагировать на изменение концентрации ионов $H_3O^+$, однако ее потенциал стал зависеть от активности других ионов, содержащихся в растворе, в первую очередь, щелочных металлов [Эйзенман Г., 1965 г.]. Так были созданы ионоселективные электроды на основе мембран из специальных сортов стекол для определения ионов щелочных металлов ($Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Cs^+$), $Ag^+$, $Tl^+$, $Pb^{2+}$ и др.

В 60-е годы прошлого века было установлено, что избирательностью по отношению к некоторым ионам обладают мембраны на основе нерастворимых в воде кристаллических веществ и мембраны, содержащие не смешивающиеся с водой жидкости (жидкие мембраны).

Мембраны из монокристаллов (например, фторида лантана $LaF_3$ во $F^-$-селективном электроде) и порошкообразных веществ (например, спрессованного сульфида серебра $Ag_2S$ в $S^{2-}$-селективном электроде) обладают ионной проводимостью. При возникновении градиента потенциала по разные стороны мембраны ионы перемещаются по дефектам кристаллической решетки. Существуют и такие ионоселективные электроды, в которых нерастворимая соль, содержащая определяемый ион, но не обладающая достаточной механической прочностью для изготовления твердой мембраны, диспергирована в другой соли. Например, мембрана, состоящая из сульфида серебра(I), в котором диспергирован хлорид серебра, используется в $Cl^-$-селективном электроде. В $Br^-$-селективном электроде в сульфиде серебра(I) диспергирован бромид серебра.

В электродах на основе жидких мембран органическая жидкость, обладающая свойством ионообменника, отделяется от анализируемого водного раствора с помощью тонкой полупроницаемой пленки, например из целлофана. Такая пленка пропускает молекулы воды и низкомолекулярные ионы, но не пропускает крупные молекулы или ионы органического вещества мембраны.

Мембрана кальцийселективного электрода содержит в качестве катионообменника кальциевую соль алкилфосфорной кислоты, растворенную в подходящем растворителе, например в диалкилфенилфосфонате. Во внутреннем пространстве находится хлорсеребряный электрод сравнения, электролит которого содержит хлорид кальция с постоянной концентрацией. По обе стороны жидкой мембраны устанавливается равновесие между ионами $Ca^{2+}$ водного раствора и ионами $Ca^{2+}$ жидкого ионита:

$$Ca[(RO)_2POO]_2 \text{ (мембр)} \leftrightarrows 2[(RO)_2POO]^- \text{ (мембр)} + Ca^{2+} \text{ (водн)}$$

Поскольку концентрация ионов $Ca^{2+}$ во внутреннем электроде сравнения постоянна, возникающий на мембране потенциал зависит только от концентрации ионов $Ca^{2+}$ в анализируемом растворе.

Жидкие мембраны некоторых электродов содержат лиганды (дитизон; 1,10-фенантролин; производные гидроксамовых кислот и др.), избирательно связывающие катионы-комплексообразователи ($Hg^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$ и др.). Еще один тип ионоселективных жидкостно-мембранных электродов создан на основе макроциклического связывания. В медико-биологических исследованиях широко применяется калийселективный электрод, в мембране которого содержится ионофор (антибиотик валиномицин, см. раздел 11.3.2).

В электродах, селективных по отношению к анионам, мембраны содержат жидкие аниониты, например, на основе четвертичных аммониевых солей $R_4N^+$.

Особо важное значение для медицины и биологии имеют ферментные электроды. Ферменты в таких электродах иммобилизованы в пластифицированных мембранах.

Для определения мочевины применяют, например, мочевинный электрод, в котором фермент уреаза находится в матрице из полиакриламидного геля. Уреаза, как было показано в главе 12 (раздел 12.4.3), расщепляет мочевину с образованием ионов $NH_4^+$, концентрацию которых определяют с помощью аммонийселективного электрода. В конструкции мочевинного электрода имеется слой силиконового каучука, содержащего антибиотики-макротетралиды, например нонактин, для селективного связывания ионов $Na^+$ и $K^+$, что повышает чувствительность определения ионов $NH_4^+$.

На измерении концентрации ионов $NH_4^+$ основано действие электродов, применяемых для определения концентрации аминокислот и содержащих в мембране оксидазу аминокислот.

Другой пример ферментного электрода — глюкозоселективный электрод с иммобилизованной глюкозооксидазой, катализирующей реакцию окисления глюкозы до глюконовой кислоты, сопровождающейся образованием пероксида водорода, который затем реагирует с иодид-ионами по реакции:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + I_2$$

Изменение концентрации ионов $I^-$ регистрируется с помощью иодидселективного электрода. Ферментные электроды, действие которых основано на измерении уменьшения концентрации ионов $I^-$, используют для определения холестерина и его кислот.

Если ферментативная реакция сопровождается изменением pH, его регистрирует стеклянный $H^+$-селективный электрод. На этом принципе работает пенициллинселективный электрод, в мембрану которого входит фермент пенициллиназа, ускоряющая гидролиз пенициллина с образованием пенициллиновой кислоты.

**Таблица 22.1.** Потенциалы электродов сравнения

| Электрод | c(KCl), моль/л | Потенциалы (В) при различных значениях температуры (°С) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 18 | 20 | 25 | 30 | 37 |
| Каломельный | 0,1 | 0,337 | 0,337 | 0,337 | 0,336 | 0,336 |
| | 1,0 | 0,285 | 0,284 | 0,283 | 0,282 | 0,280 |
| | насыщ. | 0,248 | 0,247 | 0,244 | 0,241 | 0,236 |
| Хлорсеребряный | 0,1 | – | 0,290 | 0,290 | – | – |
| | 1,0 | – | 0,237 | 0,238 | – | – |
| | насыщ. | 0,199 | 0,200 | 0,201 | 0,202 | 0,204 |

Для измерения разности потенциалов электродов (ЭДС) составляют гальваническую цепь, состоящую из измерительного электрода, электрода сравнения и раствора электролита, в которой помещают электроды. Электроды сравнения должны иметь практически постоянный потенциал; наиболее употребительные электроды сравнения — каломельный и хлорсеребряный — представляют собой редокс-гетерогенные буферные системы (см. раздел 18.5). Потенциалы электродов сравнения при разных значениях концентрации внутреннего электролита и разных температурах приведены в табл. 22.1.

Для измерения ЭДС гальванического элемента применяют компенсационную схему Поггендорфа, в основе которой лежит уравновешивание направляемых противоположно друг другу электродвижущих сил: гальванического элемента с точно известным значением ЭДС и гальванического элемента с измеряемым значением ЭДС (рис. 22.2).

В схемах современных потенциометров используется высокоомный вольтметр, шкала которого проградуирована в милливольтах и единицах pH.

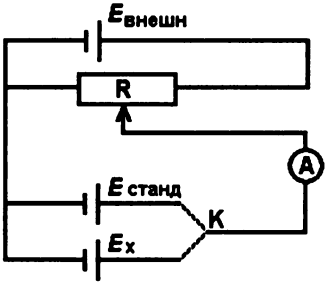



**Рис. 22.2.** Компенсационная схема Поггендорфа для измерения ЭДС: $E_{внешн}$ — внешний источник питания; $E_{станд}$ — гальванический элемент с точно известным значением ЭДС; $E_x$ — электрохимическая ячейка, содержащая измерительный электрод и электрод сравнения; R — делитель напряжения; A — гальванометр; K — переключатель

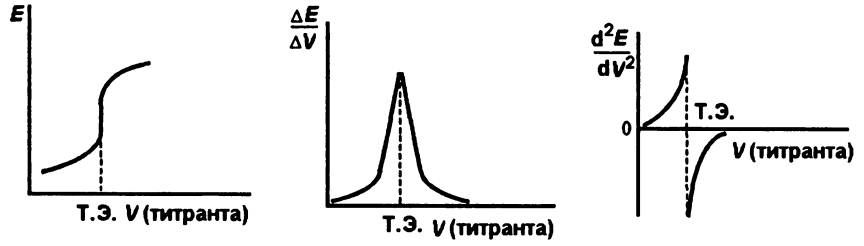



**Рис. 22.3.** Определение точки эквивалентности в потенциометрии

Различают прямые и косвенные потенциометрические методы.

Прямое потенциометрическое определение концентрации ионов часто называют *ионометрией*. Для определения активности ионов применяют ионоселективные электроды с их предварительной калибровкой. Потенциометрия — незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов ($H_3O^+$, $K^+$, $Na^+$, $Ca^{2+}$, $NH_4^+$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ и др.) в биологических жидкостях (крови, спинно-мозговой жидкости и др.) и тканях организма.

Косвенные потенциометрические методы чаще всего используют для обнаружения точки эквивалентности в титриметрических методах, когда применение обычных индикаторов затруднено. В основе потенциометрического титрования обычно лежат те же реакции, что и в классических методах: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, комплексообразования. Точку эквивалентности определяют по резкому скачку потенциала измерительного электрода, более точно — по максимуму первой производной $\Delta E/\Delta V$ или по изменению знака второй производной $\Delta^2 E/\Delta V^2$ (рис. 22.3).

## 22.1.2. Кондуктометрия

Кондуктометрией называется физико-химический метод исследования различных систем, основанный на измерении их электрической проводимости. Сопротивление обычно определяют с помощью кондуктометров по схеме Кольрауша (рис. 22.4).

Схема Кольрауша представляет собой измерительный мост Уитстона, модернизированный для измерения сопротивления растворов электролитов. Мост содержит 4 сопротивления, из которых одно ($R_x$) является измеряемым. При компенсации моста (через диагональ моста, в которую включен нуль-инструмент, ток не протекает) соблюдается условие:

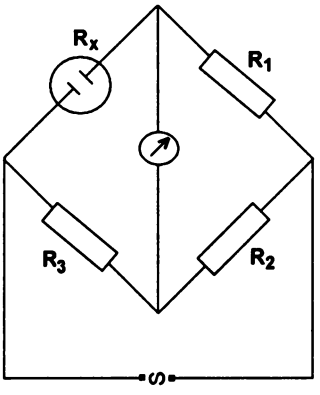



**Рис. 22.4.** Схема Кольрауша

$$R_x/R_1 = R_3/R_2.$$

Зная значения сопротивлений $R_1$, $R_2$ и $R_3$, можно рассчитать сопротивление электрохимической ячейки $R_x$. При измерении сопротивления растворов электролитов применяют переменный ток низкой частоты (до 1000 Гц), так как при использовании постоянного тока могут иметь место погрешности вследствие электролиза или поляризации электродов. Кондуктометрические ячейки представляют собой стеклянные сосуды с вмонтированными в них платиновыми электродами (см. рис. 9.3; раздел 9.5.2). Для уменьшения поляризации электродов используют малую плотность тока, что достигается путем увеличения площади электродов: платиновые электроды покрыты слоем платиновой черни.

Прямым кондуктометрическим методом с высокой точностью определяют константы ионизации электролитов, изоэлектрические точки аминокислот, пептидов и белков. Кондуктометрически определяют суммарное содержание примесей в воде, используемой для народно-хозяйственных нужд, в сточных водах. С помощью прямой кондуктометрии определяют содержание газов в пробах воздуха. Газы, проявляющие кислотные свойства ($CO_2$, $SO_2$, $NO_2$, $H_2S$), пропускают через раствор щелочи; вследствие протекающей реакции концентрация щелочи уменьшается, и как следствие уменьшается электрическая проводимость раствора щелочи. Газы с основными свойствами ($NH_3$, $CH_3NH_2$) пропускают через раствор кислоты, после чего измеряют падение электрической проводимости раствора. При прямых кондуктометрических измерениях предварительно строят градуировочный график, выражающий зависимость электрической проводимости от концентрации, по которому затем определяют концентрацию электролитов в исследуемых растворах.

**Кондуктометрическое титрование.** Кондуктометрическое титрование основано на измерении электрического сопротивления раствора в ходе постепенного добавления титранта к анализируемой смеси. Кривые кондуктометрического титрования обычно строят в осях $1/R = f(V)$. Четкий перегиб на кривых кондуктометрического титрования наблюдается только при значительной разнице в удельной электрической проводимости исходного раствора и реагентов или продуктов реакции. Анализ значений предельной молярной электрической проводимости

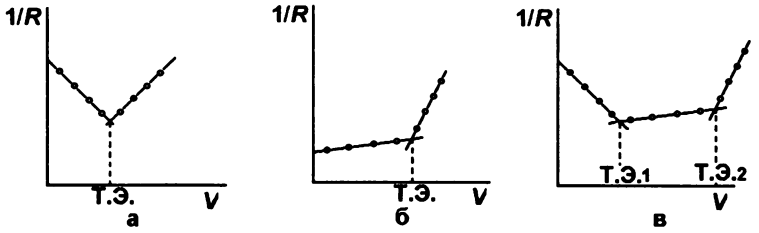



**Рис. 22.5.** Кривые кондуктометрического титрования щелочью: а — сильной кислоты; б — слабой кислоты; в — смеси сильной и слабой кислот

ионов в водных растворах (см. табл. 9.7, раздел 9.5.4) позволяет сформулировать следующие правила.

1. При равных концентрациях электрическая проводимость растворов сильной кислоты или сильного основания больше электрической проводимости растворов их солей.

2. При равных концентрациях электрическая проводимость раствора слабой кислоты меньше электрической проводимости ее соли, это утверждение справедливо и в отношении слабого основания и его соли. Поэтому при титровании растворов кислот растворами оснований в точке эквивалентности наблюдается резкое изменение электрической проводимости (рис. 22.5).

Так, пусть раствор сильной кислоты HCl неизвестной концентрации титруется раствором сильного основания NaOH. Идет реакция нейтрализации:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Ионы $H^+$, обладающие большой подвижностью, в растворе замещаются менее подвижными катионами $Na^+$. Электрическая проводимость вследствие этого уменьшается и в точке эквивалентности становится минимальной. Добавление избытка щелочи приводит к появлению в растворе избытка высокоподвижных гидроксид-ионов $OH^-$. Это вновь приводит к увеличению электрической проводимости (см. рис. 22.5, а).

При титровании раствора слабой кислоты $CH_3COOH$ раствором сильного основания NaOH

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow NaCH_3COO + H_2O$$

происходит замещение слабого электролита, плохо диссоциирующего на ионы (кислоты), на сильный электролит (соль), полностью диссо-

циирующий на ионы. Так как при диссоциации соли образуются малоподвижные ионы, то электрическая проводимость возрастает незначительно. Избыток щелочи приводит к появлению высокоподвижных гидроксид-ионов, вследствие чего электрическая проводимость резко возрастает (рис. 22.5, б). Абсцисса точки на кривой титрования, отвечающая резкому изменению электрической проводимости, соответствует объему стандартного раствора, идущего на титрование раствора, концентрацию которого определяют (точка эквивалентности). Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот ($HCl + CH_3COOH$) имеет две точки перегиба: первый отвечает точке эквивалентности при завершении титрования сильной кислоты, а второй — слабой кислоты (рис. 22.5, в).

Кондуктометрическое титрование можно проводить в окрашенных растворах, в мутных средах и в присутствии агрессивных веществ, т. е. во всех тех случаях, когда использование обычных химических индикаторов для фиксирования точки эквивалентности сильно затруднено или невозможно.

**Применение кондуктометрии в медицине и биологии.** Кондуктометрию используют для определения общего содержания и состояния электролитов в различных биологических объектах: плазме и сыворотке крови, желудочном соке, моче, тканевой жидкости, а также в водах минеральных источников и в продуктах питания. Кондуктометрическое титрование широко применяют для количественного определения кислот, оснований и солей в различных жидкостях, в том числе и биологического происхождения. Кондуктометрию применяют при изучении кинетики биохимических процессов, сопровождающихся изменением концентрации электролитов, для изучения проницаемости биологических мембран, для определения суммарного объема клеток в клеточных взвесях (например, объема эритроцитов в крови), для количественного измерения потоотделения.

Живой организм с точки зрения электрохимии можно рассматривать как систему, состоящую из клеток и межклеточного пространства, заполненного раствором электролитов. Удельная электрическая проводимость клеток составляет приблизительно $10^{-3}$—$10^{-9}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$, а межклеточной жидкости — $10^{-3}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$. По электрической проводимости биологические ткани и жидкости можно расположить в такой последовательности: кровь, лимфа, ликвор, желчь > мышечная ткань, серое вещество мозга > ткань легких, сердечная мышца, ткань печени > жировая ткань, костная ткань > роговой слой эпидермиса кожи. Значения удельной электрической проводимости некоторых биологических систем приведены в табл. 22.2.

**Таблица 22.2.** Удельная электрическая проводимость некоторых биологических систем

| Биологическая система | к, См/м | Биологическая система | к, См/м |
|---|---|---|---|
| Спинно-мозговая жидкость | 1,8 | Нервная ткань | $4 \cdot 10^{-2}$ |
| Сыворотка крови | 1,4 | Жировая ткань | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| Мышечная ткань | 0,66 | Сухая кожа | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| Кровь | 0,54 | Кость | $5 \cdot 10^{-7}$ |

Кондуктометрия используется для изучения воспалительных процессов и действия повреждающих факторов. При нарушении проницаемости, а в некоторых случаях и целости мембран, возникающих вследствие тепловых и химических ожогов, механических травм, действия жесткого электромагнитного излучения, электрическая проводимость поврежденных тканей увеличивается. При воспалительных процессах сначала наблюдается понижение электрической проводимости, что объясняется переходом части межклеточной жидкости внутрь клеток, а затем — повышение, что, как и в случае действия повреждающих факторов, объясняется нарушением проницаемости мембран.

Измерение сопротивления лежит в основе реографии — метода, позволяющего определять кровенаполнение органов и перераспределение крови между органами.

Электрическая проводимость растворов электролитов не зависит от частоты колебаний переменного тока вплоть до частот порядка $10^8$ Гц. При более высоких частотах происходит аномальное повышение электрической проводимости вследствие устранения релаксационного эффекта. В противоположность этому электрическая проводимость живых клеток и тканей значительно возрастает с увеличением частоты переменного тока, приближаясь к предельному значению при частотах порядка нескольких миллионов Гц. Это происходит потому, что в отличие от обычных растворов электролитов биологические системы обладают не только активным (омическим), но и реактивным (емкостным) сопротивлением.

Реактивное сопротивление клеток и тканей обусловлено наличием в системе емкостей, создаваемых клеточными оболочками, которые ведут себя как конденсаторы (рис. 22.6).

С возрастанием частоты тока реактивное сопротивление уменьшается и при достаточно высоких частотах практически исчезает. Измеряемая при этом электрическая проводи-

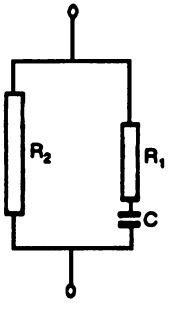



**Рис. 22.6.** Схема контура, эквивалентного суспензии клеток: $R_1$ и $R_2$ — сопротивления внешней среды и клеток; $C$ — емкость клеточной оболочки

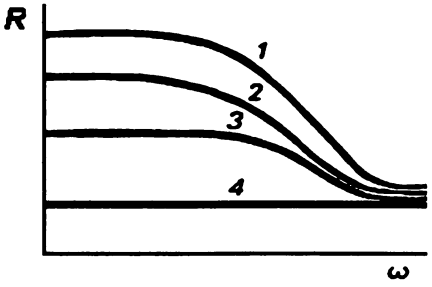



**Рис. 22.7.** Зависимость сопротивления растительной ткани от частоты тока в норме и при отмирании: 1 — норма; 2 — нагревание при 50 °С в течение 2 мин; 3 — нагревание в течение 4 мин; 4 — кипячение в течение 20 мин

мость внутреннего содержимого клеток является мерой концентрации свободных ионов в протоплазме. Эта электрическая проводимость оказывается довольно высокой. Так, например, для эритроцитов она сравнима с электрической проводимостью 0,1–0,4% растворов KCl.

Изменение электрической проводимости тканей и клеток широко используют для диагностических целей. Патологические процессы, а также отмирание тканей приводят к изменению проницаемости клеточных мембран. Это, в свою очередь, приводит к тому, что уменьшается зависимость электрической проводимости от частоты тока, а при полной гибели клеток она вообще перестает зависеть от частоты тока (рис. 22.7).

По предложению Б. Н. Тарусова для оценки жизнеспособности тканей используют коэффициент $K_T$, представляющий собой отношение ее сопротивлений при частотах $10^4$ и $10^6$ Гц. Отмирание ткани приводит к уменьшению коэффициента $K_T$, при полной гибели он равен приблизительно единице. Такая зависимость может быть объяснена тем, что при гибели клеток и тканей избирательная проницаемость мембран исчезает и состав внутриклеточного и внеклеточного содержимого становится одинаковым.

В связи с тем что электрическая проводимость клеток и тканей определяется концентрацией свободных ионов, по электрической проводимости судят о проницаемости клеточных мембран для ионов. Повышение электрической проводимости указывает на увеличение содержания свободных ионов, а уменьшение — на снижение их концентрации. Сравнение значений электрической проводимости цитоплазмы и водного раствора, имеющего изоионный состав, позволяет определить долю свободных и связанных ионов.

## 22.1.3. Кулонометрия

В кулонометрии измеряют точное количество электричества, необходимого для окисления или восстановления анализируемого компонента. Основное уравнение кулонометрии выражает зависимость между количеством электричества ($Q$) и массой образующегося или расходуемого вещества ($m$):

$$Q = \frac{nmF}{M}, \tag{22.1}$$

где $n$ – число электронов в элементарном редокс-процессе; $M$ – молярная масса вещества; $F$ – постоянная Фарадея.

Кулонометрическое определение может проводиться при постоянном электродном потенциале (потенциостатическая кулонометрия) или при постоянной силе тока (гальваностатическая кулонометрия).

**Кулонометрия при постоянном потенциале.** Потенциостатическая кулонометрия используется в прямых определениях. Величина потенциала электрода, на котором происходит электрохимическая реакция анализируемого вещества, поддерживается такой, чтобы исключить побочные электродные реакции. В ходе потенциостатической кулонометрии сила тока по мере прохождения реакции экспоненциально уменьшается, что позволяет определить количество электричества путем интегрирования:

$$Q = \int_0^t I dt,$$

где $I$ – сила тока; $t$ – время.

В современных кулонометрах количество электричества определяется с помощью электронных интеграторов. Величину $Q$ можно определить также с помощью вспомогательной химической реакции, протекающей в химических кулонометрах. Один из простейших кулонометров представляет собой электролитическую ячейку, в которой происходит электролиз воды. Суммарный объем водорода, образующегося при катодном восстановлении воды, и кислорода, образующегося при анодном окислении воды, измеряют путем вытеснения воды, после чего определяют количество электричества, прошедшего через кулонометр. Принципиальная схема кулонометрической установки при контролируемом потенциале приведена на рис. 22.8.

Изменяя величину потенциала, наложенного на ячейку, можно раздельно определять массы веществ или ионов в анализируемом растворе. Это особенно ценно, если смеси содержат такие компоненты, разделение или определения содержания которых при совместном присутствии другими методами исследования вызывает значительные затруднения. Например, с помощью потенциостатической кулонометрии можно определить при совместном нахождении в растворе ионов $Pb^{2+}$ и $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$ и $Bi^{3+}$, $Ni^{2+}$ и $Co^{2+}$.

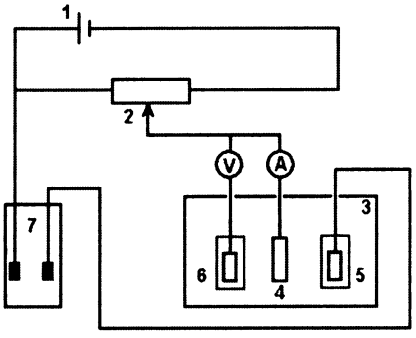



**Рис. 22.8.** Принципиальная схема установки для потенциостатической кулонометрии: 1 — источник питания (аккумуляторная батарея); 2 — делитель напряжения; 3 — кулонометрическая ячейка; 4 — рабочий электрод; 5 — вспомогательный электрод; 6 — электрод сравнения, 7 — кулонометр

Примерами определения органических веществ служат восстановление трихлоруксусной кислоты до дихлоруксусной кислоты и нитробензола до фенилгидроксиламина:

$$CCl_3COO^- + H^+ + 2e^- \rightarrow CHCl_2COO^- + Cl^-$$
$$C_6H_5NO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C_6H_5NHOH$$

**Кулонометрическое титрование.** Гальваностатическую кулонометрию часто называют кулонометрическим титрованием. В этом методе в кулонометрической ячейке с помощью электрического тока постоянной силы генерируется реагент (титрант), вступающий в реакцию с определяемым веществом. Время $t$, необходимое для завершения реакции, определяется с помощью электрохронометра, включенного в цепь (рис. 22.9), а количество электричества рассчитывают по формуле

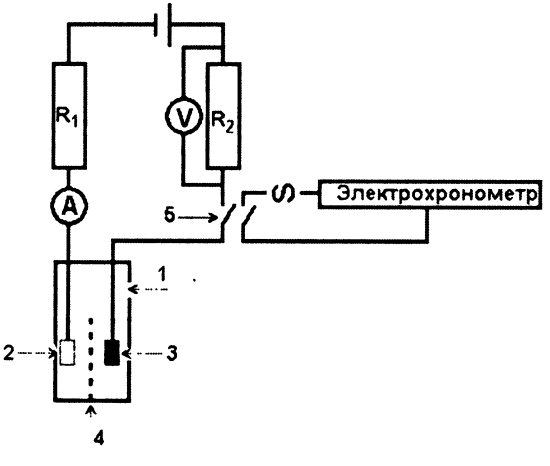



**Рис. 22.9.** Измерительная схема для кулонометрического титрования: 1 — кулонометрическая ячейка; 2 — рабочий электрод; 3 — вспомогательный электрод; 4 — диафрагма; 5 — переключатель

$$Q = It. \quad (22.2)$$

С помощью переключателя 5 одновременно замыкаются генераторная цепь, при этом через кулонометрическую ячейку начинает протекать ток, и вспомогательная цепь, содержащая электрохронометр и питающаяся от источника переменного тока.

Индикация точки эквивалентности осуществляется либо потенциометрически, либо с помощью обычных химических индикаторов.

При проведении кулонометрического титрования отпадает необходимость в приготовлении раствора титранта и его стандартизации, в этом заключается большое преимущество метода. Оно особенно отчетливо проявляется, если для реакции с определяемым веществом используется нестойкий реагент, например соли меди(I), хрома(II), серебра(II), железа(II), титана(III).

Например, бром, образующийся в результате генераторной полуреакции на аноде

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$$

используется для определения многих как неорганических веществ, например, соединений мышьяка(III), сурьмы(III), урана(IV), таллия(I), иодид-ионов, тиоцианат-ионов, так и органических веществ, например фенола, анилина, 8-оксихинолина и др. В то же время использование раствора брома в качестве титранта в классическом варианте титрования сопряжено со многими техническими трудностями и часто сопровождается большими относительными ошибками.

Катион титана(III) электрогенерируется на катоде по полуреакции:

$$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightarrow Ti^{3+} + H_2O$$

Соли титана(III) используют в кулонометрическом титровании для определения соединений железа(III), ванадия(V), урана(VI).

В кулонометрическом титровании, помимо окислительно-восстановительных реакций, используют также кислотно-основные взаимодействия, осадительные реакции и комплексообразование.

Например, для титрования оснований применяют генерированные на платиновом электроде ионы водорода:

$$2H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 2H^+ + 2e^-$$

$$C_5H_5N \text{ (пиридин)} + H^+ \rightarrow C_5H_5NH^+ \text{ (пиридиний-ион)}$$

## 22.1.4. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия — метод исследования, основанный на изучении зависимости силы тока в электролитической ячейке от потенциала индикаторного микроэлектрода, на котором в анализируемом растворе

протекает электрохимическая реакция. Прохождение электрического тока через ячейку, в которой происходит электролиз, обеспечивается электродвижущей силой, т. е. разностью потенциалов $E$. В небольшом диапазоне значений $E$ соблюдается линейная зависимость между наложенной на ячейку разницей потенциалов $E$ и силой тока $I$, т. е. подчиняется закону Ома. Однако, начиная с некоторого значения $I$, величина электродвижущей силы, необходимой для протекания тока такой силы, становится выше теоретически рассчитанной.

Отклонения от линейной зависимости между величинами наложенного потенциала и силы тока объясняются поляризацией электрода. Она может быть вызвана разными причинами. В сложном электродном процессе можно выделить две стадии: 1) массоперенос вещества (молекул или ионов), подвергающегося электролизу, из глубины раствора в приэлектродное пространство; 2) перенос электронов через межфазную границу. Скорости, с которыми протекают стадии, обозначим $v_1$ и $v_2$ соответственно. В некоторых случаях дополнительной стадией может быть химическая реакция, предшествующая переносу электронов через межфазную границу или следующая за ним.

Концентрационная поляризация наступает в том случае, если лимитирующей стадией становится массоперенос: $v_1 < v_2$. В приэлектродном пространстве концентрация вещества становится меньше его концентрации в объеме фазы.

Кинетическая поляризация обусловлена медленно протекающей стадией переноса электронов через межфазную границу: $v_1 > v_2$. Кинетическую поляризацию часто называют *перенапряжением*. Величину перенапряжения теоретически предсказать нельзя, так как она зависит от ряда факторов, не поддающихся контролю. Тем не менее можно выделить некоторые закономерности. Перенапряжение всегда выше для процессов, сопровождающихся выделением газообразных продуктов, а также проходящих на электродах, изготовленных из мягких металлов (Zn, Pb, особенно Hg). Перенапряжение тем больше, чем больше плотность тока, т. е. отношение $I/S$ ($S$ — площадь электрода).

В большинстве электрохимических методов, в том числе рассмотренных выше (потенциометрия, кондуктометрия, кулонометрия), поляризацию электродов стараются свести к минимуму, потому что она искажает результаты исследований. В вольтамперометрии, наоборот, создают условия, способствующие как можно более высокой степени поляризации электродов. Электроактивные вещества различаются по

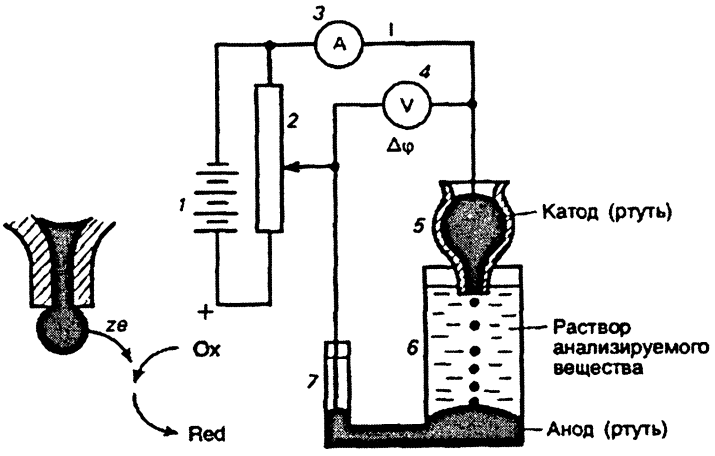



**Рис.22. 10.** Схема полярографа

способности к уменьшению степени поляризации электродов, на чем основан качественный анализ в вольтамперометрии. Снижение степени поляризации электрода зависит от концентрации электроактивных веществ, что позволяет осуществлять количественный анализ в вольтамперометрии. В вольтамперометрии применяют электрические цепи, состоящие из исследуемого раствора и двух электродов: поляризующегося и неполяризующегося. Таким образом, сущность вольтамперометрии заключается в измерении степени поляризации электрода.

Рассмотрим одну из разновидностей вольтамперометрии — полярографию, метод, предложенный в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским. Для создания высокой плотности тока в полярографии используют капельный ртутный электрод. Вещества в растворе могут окисляться или восстанавливаться на поверхности постоянно обновляющейся и хорошо воспроизводимой по массе и форме капельке ртути, капающей из капилляра с постоянной скоростью в анализируемый раствор. Противоположно заряженным электродом служит ртуть, находящаяся на дне сосуда с анализируемым раствором. Площадь «зеркала ртути» делают настолько большой, чтобы этот электрод не поляризовался.

Вольтамперные кривые (полярограммы) получают с помощью приборов, называемых полярографами. Схема полярографа представлена на рис. 22.10.

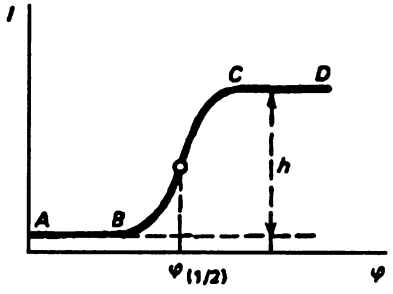



**Рис. 22.11.** Типичная полярограмма

От источника постоянного тока 1 через потенциометр 2 на капельный ртутный электрод 5 и вспомогательный электрод 7 подается напряжение. При этом через электролитическую ячейку 6 с исследуемым раствором проходит ток $I$, измеряемый чувствительным амперметром 3. Разность потенциалов $\Delta\varphi$ измеряют вольтметром 4.

В раствор помимо анализируемого вещества добавляют избыток индифферентного электролита, ионы которого в условиях эксперимента не разряжаются на электродах. Добавление этого электролита обеспечивает высокую электрическую проводимость раствора. Кроме того, при таких условиях изменение потенциала капельного электрода равно изменению приложенного напряжения.

Рассмотрим стандартную полярограмму (рис. 22.11).

При постепенном увеличении внешнего напряжения вначале идет зарядка электрода, и ток в цепи исчезающе мал (см. рис. 22.11, участок AB). Это указывает на то, что химическая реакция не идет. По достижении напряжения, отвечающего точке B, происходит резкое возрастание тока, свидетельствующее о начале восстановления (или окисления) исследуемого вещества на капельном электроде. При дальнейшем росте напряжения наступает момент, когда скорость диффузии ионов к электроду, а вследствие этого и ток в цепи достигают предельного значения (точка C). Этот ток называется *диффузионным* (рис. 22.11, участок CD).

Величина диффузионного тока $I_d$ определяется уравнением Ильковича:

$$I_d = knD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c, \qquad (22.2)$$

где $n$ - число электронов в элементарном редокс-процессе; $D$ — коэффициент диффузии электроактивного вещества; $m$ — масса ртути, вытекающей из капилляра в единицу времени; $t$ — время образования капли (период капания); $c$ — концентрация анализируемого вещества, $k$ — коэффициент, значение которого при 25 °C равно 605.

Участок полярограммы ABCD (см. рис. 22.11), положение которого характерно для каждого вещества, называется *полярографической волной*. Высота полярографической волны $h$, определяемая ординатой

точки С, пропорциональна концентрации ионов или молекул, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции на капельном электроде. Это позволяет использовать полярографию для количественного определения вещества в растворе.

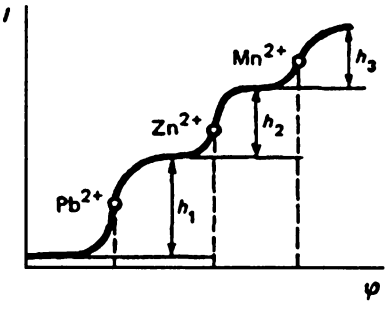



**Рис. 22.12.** Полярограмма смеси, содержащей ионы свинца, цинка и марганца

Потенциал $\varphi_{1/2}$, при котором ток достигает половины предельного диффузного тока, называют *потенциалом полуволны*. Потенциал полуволны определяется природой реагирующих на поляризующемся электроде ионов или молекул. Таким образом, измерение значений $\varphi_{1/2}$ дает возможность проводить качественный анализ растворов. Поскольку каждому виду ионов или молекул на полярограмме соответствует определенная волна, можно определять несколько веществ в одной пробе раствора (рис. 22.12). Вещества, содержащиеся в растворе, устанавливают по значениям потенциалов $\varphi_{1/2}$, а их концентрацию — по высотам соответствующих волн.

Вольтамперометрия обладает большой чувствительностью и дает возможность определять весьма малые концентрации вещества в растворе (до $10^{-9}$ моль/л). Для выполнения анализа достаточно 3–5 мл такого раствора. Проведение анализа на авторегистрирующих полярографах занимает около 10 мин.

Вольтамперометрию широко используют в медико-биологических исследованиях для качественного и количественного определения электролитов, например ионов тяжелых металлов в биоматериалах после минерализации и органических веществ, способных к окислению или восстановлению. Разработаны методы полярографического определения карбонильных соединений (альдегидов и кетонов), дикарбоновых кислот, гетерофункциональных кислот (альдегидо- и кетокислот), пероксидов и эпоксидов, сопряженных диенов и полиенов. Все они восстанавливаются, образуя катодные волны. Меркаптаны, гидрохинон и его производные, например витамин К, катехин, аскорбиновая кислота, полярографически окисляются, образуя анодные волны.

Полярографию применяют для определения степени насыщения крови кислородом, состава выдыхаемого воздуха (изучение газообмена у человека и животных); для определения вредных веществ в сточных водах и воздухе промышленных предприятий. Установлено, что при ряде заболеваний (злокачественные опухоли, лучевая болезнь и др.) вольтамперометрия может применяться для диагностики и оценки эффективности лечения.

## 22.2. Фотометрия

Одним из наиболее распространенных физико-химических методов, используемых в клинической биохимии, является фотометрия. Она основана на том, что при некоторых условиях молекулы вещества поглощают электромагнитное излучение с определенной длиной волны. В достаточно широком диапазоне концентраций при прочих равных условиях величина поглощения света пропорциональна концентрации вещества:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l c, \tag{22.3}$$

где $I_0$ и $I$ — интенсивность излучения плоской монохроматической волны соответственно на входе в слой поглощающего раствора и на выходе из него; $l$ — толщина слоя поглощающего раствора; $\varepsilon$ — молярный показатель поглощения — константа, зависящая от свойств растворенного вещества и длины волны излучения; $c$ — молярная концентрация раствора.

Уравнение (22.3) является математической формой закона Бера.

Если вещество поглощает электромагнитное излучение в видимой части спектра (400—740 нм), оно имеет окраску, что дает возможность визуально без приборов оценивать концентрацию вещества. На этом, в частности, основаны многие экспресс- и скрининг-тесты (например, определение после перевода в окрашенные соединения белков и аминокислот в моче, кетоновых тел в моче и др.). В большинстве случаев анализ проводят с помощью специальных приборов — фотоколориметров. Принципиальная схема однолучевого фотоколориметра приведена на рис. 22.13.

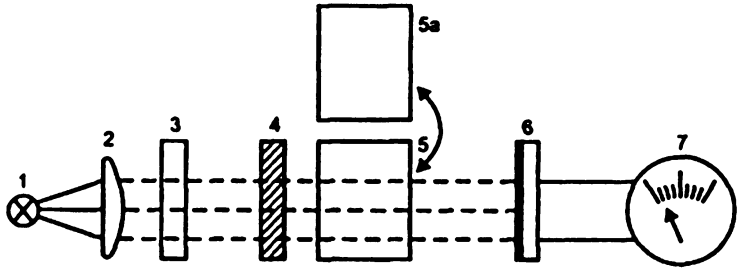



**Рис. 22.13.** Однолучевой фотоколориметр (принципиальная схема): 1 — источник света (вольфрамовая лампа); 2 — линза; 3 — диафрагма; 4 — светофильтр, выделяющий нужную часть спектра; 5 — кювета с испытуемым раствором; 5а — кювета с растворителем; 6 — светоприемник (фотоэлемент с внешним фотоэффектом); 7 — микроамперметр

Большинство неокрашенных органических соединений поглощает в УФ-части спектра. В этом случае для анализа используют спектрофотометры. Нужный участок спектра в этих приборах выделяют с помощью призм или дифракционных решеток.

Фотометрические методы являются более чувствительными по сравнению с титриметрическими, т. е. позволяют определять меньшие концентрации анализирующих веществ.

## 22.3. Хроматография

Различные сорбционные процессы лежат в основе такого важного метода физико-химических исследований, как хроматография.

Хроматография представляет собой динамический метод анализа, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции. Преимуществом хроматографии перед другими методами исследования является сочетание химического разделения и химического измерения; это делает хроматографию незаменимой для качественного и количественного анализа сложных многокомпонентных смесей, в частности биологических жидкостей. Основы хроматографического метода исследования были заложены российским ученым М.С. Цветом (1903 г.).

Обязательным условием для проведения хроматографии является наличие двух фаз: неподвижной (стационарной) и подвижной. В результате того что различные вещества (A, B, C) перемещаются вдоль стационарной фазы с разной скоростью, происходит их разделение (рис. 22.14).

Различная скорость перемещения отдельных компонентов смеси вдоль стационарной фазы связана со сложным характером взаимодействия в системе «вещество — подвижная фаза — неподвижная фаза». По доминирующему меха-

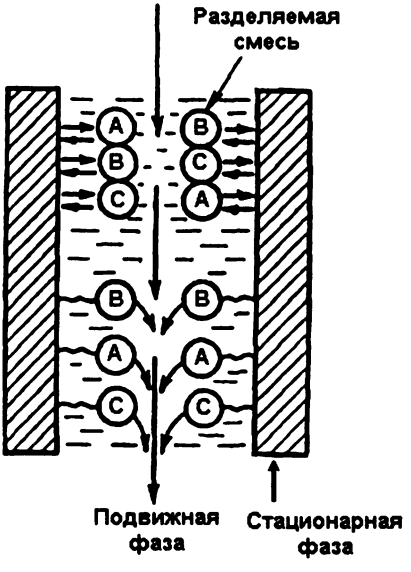



**Рис 22.14.** Хроматографическое разделение. Скорость перемещения компонентов исходной смеси увеличивается в порядке B < A < C

низму различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, хемосорбционную и молекулярно-ситовую хроматографию.

Адсорбционная хроматография основана на различной способности отдельных компонентов смеси вступать в неспецифическое взаимодействие с поверхностью адсорбента (диполь-дипольное взаимодействие между постоянными и индуцированными диполями, образование водородных связей и т. д.). Компоненты, имеющие большое сродство к адсорбенту, медленнее передвигаются вдоль стационарной фазы, чем компоненты, имеющие меньшее сродство, так как наиболее поверхностно-активные компоненты в неподвижной фазе будут находиться больше времени.

Компоненты, не адсорбирующиеся стационарной фазой, находятся только в подвижной фазе, скорость их перемещения вдоль стационарной фазы максимальная. Чем больше разница в адсорбционной способности данного адсорбента и разделяемых компонентов, тем больше разница в скоростях их перемещения и тем полнее происходит разделение.

Распределительная хроматография основана на разнице коэффициентов распределения анализируемых веществ между двумя фазами — стационарной, или неподвижной (ею может быть только жидкость), и подвижной (газ или жидкость):

$$K = c_{\text{ПФ}}/c_{\text{НФ}}, \qquad (22.4)$$

где $K$ — коэффициент распределения (безразмерный), $c_{\text{ПФ}}$– концентрация компонента анализируемой смеси в подвижной фазе; $c_{\text{НФ}}$ — концентрация того же компонента в неподвижной фазе. Очевидно, что формула (22.4) является вариантом математического выражения закона распределения (9.4). Таким образом, в основе рассматриваемого хроматографического метода лежит закон распределения (см. главу 9, раздел 9.3).

Вещество, более растворимое в неподвижной фазе, находится в ней бóльшую часть времени перемещения: скорость передвижения этого вещества относительно невелика. Менее растворимые вещества передвигаются быстрее, так как в растворенном состоянии они в неподвижной фазе находятся меньшую часть времени. Чем больше разница в значениях коэффициентов распределения $K$ для разделяемых компонентов, тем полнее происходит их разделение.

Ионообменная хроматография основана на обратимом обмене ионов, содержащихся в исследуемой смеси, на подвижные ионы, входящие в состав ионита (см. гл. 19, раздел 19.7). Разделение веществ

связано с различием в величинах термодинамических констант ионного обмена определяемых ионов.

Хемосорбционная хроматография включает в себя несколько вариантов хроматографических процессов, общим для которых является протекание какой-либо химической реакции. Разделение веществ в хемосорбционной хроматографии связано с их различной способностью вступать в те или иные реакции. Варианты хемосорбционной хроматографии в основном повторяют те типы равновесий и процессов, которые были рассмотрены выше: гетерогенные (осадочная хроматография, основанная разнице величин $K_s$), окислительно-восстановительные (редокс-хроматография, основанная на разнице величин стандартных редокс-потенциалов), лигандообменные (лигандообменная хроматография, основанная на разнице величин констант нестойкости).

К хемосорбционной хроматографии относится и биоспецифическая (аффинная) хроматография, широко применяемая в биохимических исследованиях. Она основана на специфичности взаимодействия, лежащего в основе биологической функции фермента. Стационарная фаза содержит либо фермент, либо его субстрат. В первом случае стационарная фаза избирательно удерживает соответствующий субстрат (группу субстратов), во втором случае — фермент (группу ферментов). Отличительной чертой аффинной хроматографии является высокая избирательность процесса, повторяющего или имитирующего процесс, происходящий в реальных живых системах.

Молекулярно-ситовая хроматография (устаревшее название — гельфильтрация) позволяет анализировать смеси, содержащие вещества со значительно различающимся размером молекул. В качестве стационарной фазы используют пористые тела — молекулярные сита, которые проницаемы для молекул только определенного размера. Крупные молекулы, не попадая в поры, перемещаются вдоль стационарной фазы быстрее, чем мелкие. Молекулярно-ситовая хроматография чрезвычайно широко применяется в биохимии для разделения смесей биополимеров (например, белков) на фракции.

Приведенная классификация хроматографических методов не является единственной. В некоторых случаях хроматографические методы принято классифицировать по агрегатному состоянию применяющихся фаз (табл. 22.3).

С точки зрения техники эксперимента принято различать колоночную (разновидность — капиллярная), бумажную и тонкослойную хроматографию (ТСХ).

**Таблица 22.3.** Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

| Неподвижная фаза | Подвижная фаза | |
|---|---|---|
| | жидкость (жидкостная хроматография) ЖХ | газ (газовая хроматография) ГХ |
| Твердое тело (адсорбционная хроматография) | Жидкостно-твердофазная (жидкостно-адсорбционная хроматография) – ЖАХ | Газо-твердофазная (газо-адсорбционная хроматография) – ГАХ |
| Жидкость, нанесенная в виде пленки на инертный носитель | Жидкостно-жидкостная хроматография – ЖЖХ | Газо-жидкостная хроматография – ГЖХ |

Хроматографическая методика состоит из следующих основных этапов: 1) подготовка анализируемой пробы и сорбента (колонки или тонкого слоя); 2) нанесение пробы на тонкий слой сорбента, бумагу или ввод ее в разделительную колонку; 3) собственно хроматографирование; 4) обнаружение зон разделенных веществ — детектирование, иногда этот этап неправильно называют проявлением; 5) количественное определение содержания вещества в разделенных зонах.

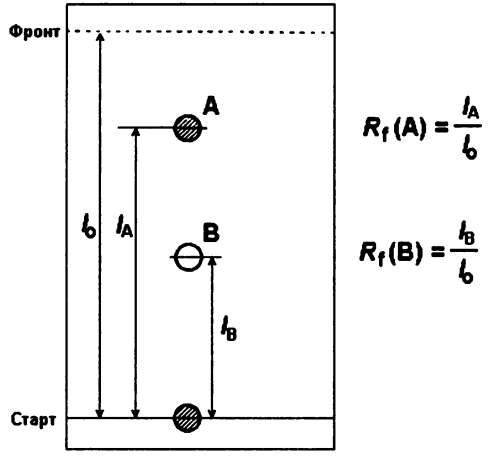



**Рис. 22.15.** Тонкослойная хроматография. Анализируемую смесь (А + В) наносят на линию старта, подвижная фаза перемещается от линии старта к линии фронта. При правильном подборе адсорбента и растворителя компоненты образуют отдельные зоны (А и В)

На рисунке 22.15 представлена типичная хроматограмма, полученная при разделении двух веществ с применением методики ТСХ.

Для идентификации веществ на тонкослойной хроматограмме используется степень разделения — величина $R_f$, представляющая собой отношение пути $l(X)$, пройденного веществом, к пути, пройденному растворителем $l(P_o)$.

Для проведения более точных анализов применяют хроматографы (газовые или жидкостные) — физико-химические приборы, поддерживающие все пара-

метры хроматографического разделения на заданном уровне и преобразующие сигнал детектора в форму, удобную для количественного определения содержания веществ.

На рисунке 22.16 представлена хроматограмма смеси трех веществ, полученная с использованием метода ГЖХ.

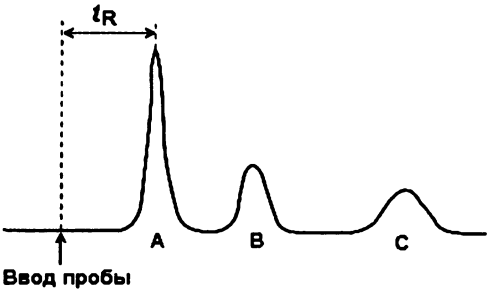



**Рис. 22.16.** Типичная хроматограмма, полученная методом ГЖХ

В методе ГЖХ вещества на хроматограммах идентифицируются по времени удерживания $t_R$ — времени, прошедшему с момента ввода пробы в колонку до появления максимума пика данного вещества. Площадь пика каждого вещества пропорциональна его содержанию (при малых концентрациях, когда изотерма сорбции прямолинейна).

Хроматографию широко применяют в медико-биологических исследованиях и в клинической практике. Анализ крови на присутствие в ней алкоголя, наркотиков, летучих веществ, вызывающих токсикоманию, проводят с помощью хроматографии за считанные минуты. Хроматография является незаменимым методом для допинг-контроля (обнаружение стимулирующих веществ в организме спортсменов). С помощью хроматографии в биологических жидкостях можно выявить микрокомпоненты (не определяемые другими методами), которые появляются при наличии той или иной патологии. Значение хроматографии как важного диагностического метода постоянно возрастает.

## *Вопросы, упражнения и задачи*

22.1. Стеклянный электрод для измерения pH относится к: 1) электродам сравнения; 2) мембранным электродам; 3) ферментным электродам; 4) редокс-электродам.

22.2. Компенсационная схема измерения ЭДС обязательно включает компоненты: 1) гальванометр; 2) кулонометр; 3) электрод сравнения; 4) поляризующийся рабочий электрод; 5) индикаторный электрод; 6) гальванический элемент с точно известным значением ЭДС.

22.3. Схема Кольрауша для измерения сопротивления анализируемого раствора обязательно включает компоненты: 1) калиброванное

сопротивление; 2) гальванометр; 3) нуль-инструмент; 4) источник постоянного тока; 5) электрод сравнения; 6) ионселективный электрод.

22.4. Кулонометрическое титрование проводят: 1) при контролируемом потенциале рабочего электрода; 2) при постоянной силе тока; 3) при постоянном сопротивлении кулонометрической ячейки.

22.5. Качественный анализ в вольтамперометрии проводят по: 1) величине диффузионного тока; 2) высоте полярографической волны; 3) величине перенапряжения; 4) высоте полуволны; 5) изменению концентрации электроактивного вещества в приэлектродном пространстве.

22.6. В основе фотометрии лежит измерение: 1) преломления; 2) поглощения; 3) отражения; 4) рассеивания.

22.7. Аффинная хроматография основана на: 1) законе распределения; 2) разнице в величинах констант ионного обмена; 3) специфической фермент-субстратной реакции; 4) неспецифических межмолекулярных взаимодействиях.

22.8. Для измерения pH слезной жидкости была составлена гальваническая цепь из водородного и каломельного электродов (концентрация хлорида калия равна 0,1 моль/л). Измеренная при 18 °С ЭДС составила 0,764 В. Вычислите pH слезной жидкости.

22.9. Для измерения pH сока поджелудочной железы была составлена гальваническая цепь из водородного и каломельного (насыщенного) электродов. Измеренная при 30 °С ЭДС составила 707 мВ. Вычислите pH сока поджелудочной железы.

22.10. Для измерения pH крови составлена гальваническая цепь из каломельного электрода (концентрация хлорида калия равна 1 моль/л) и водородного. Вычислите диапазон возможных значений ЭДС составленной цепи ($T$ = 310 К).

22.11. Для измерения pH купферовских клеток печени была составлена гальваническая цепь из водородного электрода и каломельного электрода (концентрация хлорида калия равна 1 моль/л). Измеренная при 37 °С ЭДС составила 675 мВ. Чему равен pH?

22.12. Для измерения pH желчи из пузыря была составлена гальваническая цепь из водородного и хлорсеребряного электродов (концентрация хлорида калия равна 1 моль/л). Измеренная при 25 °С ЭДС составила 0,577 В. Вычислите pH желчи.

22.13. Для определения pH желчи была составлена гальваническая цепь из водородного электрода и хлорсеребряного электрода

(концентрация хлорида калия равна 0,1 моль/л). При 20 °С измеренная ЭДС составила 702 мВ. Чему равен pH?

22.14. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, погруженных в растворы хлороводородной кислоты с концентрациями 0,5 моль/л и 0,002 моль/л. Вычислите ЭДС цепи (температура равна 298 K).

22.15. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, погруженных в буферные растворы, один из которых приготовлен из равных количеств формиата натрия и муравьиной кислоты, а другой — из равных количеств гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия. Вычислите ЭДС цепи (температура равна 298 K).

22.16. Гальванический элемент состоит из водородных электродов, погруженных в желчь, взятую из протоков, и желчь, взятую из пузыря. Вычислите диапазон возможных значений ЭДС элемента при 37 °С при условии, что pH биожидкостей находится в норме.

22.17. Вычислите ЭДС гальванического элемента (при 25 °С), составленного из двух стеклянных электродов, погруженных в растворы хлороводородной кислоты с концентрацией 0,2 моль/л и уксусной кислоты с концентрацией 0,02 моль/л. Константы стеклянных электродов численно равны между собой.

22.18. Вычислите ЭДС гальванического элемента (при 25 °С), составленного из двух стеклянных электродов, погруженных в растворы соляной кислоты с pH 2 и pH 4. Константы стеклянных электродов численно равны между собой.

22.19. Стеклянный электрод, соединенный в гальваническую цепь с электродом сравнения, сначала поместили в буферный раствор с pH 3,5, а потом в исследуемую пробу молока. ЭДС цепи возросла на 0,15 В. Измерения проводили при 18 °С. Величина pH молока в норме находится в пределах от 6,6 до 6,9. Дайте заключение о доброкачественности продукта (измерительный электрод заряжается отрицательно по отношению к электроду сравнения).

# Ответы

***Глава 1.*** 1.8. (3) 1.12. (3) 1.16. (2) 1.18. (3) 1.22. (4) 1.26. (5) 1.28. (3) 1.32. (5) 1.37. (3) 1.39. (1) 1.42. (4) 1.45. (4) 1.51. (4) 1.53. (3)

***Глава 2.*** 2.1. (18) 2.2. (90) 2.3. (153) 2.4. (500) 2.5. (6) 2.6. (40) 2.7. (10) 2.8. (25) 2.9. (0,75 моль/л) 2.11. (2,5 л)

***Глава 3.*** 3.10. (3) 3.11. (5) 3.12. (3) 3.13. (5) 3.14. (1) 3.15. (1) 3.16. (2) 3.17. (1) 3.18. (1 – 5) 3.19. (1 – 5) 3.20. (1,5) 3.21. (1,2)

***Глава 4.*** 4.9. (2) 4.10. (3) 4.11. (2) 4.12. (4)

***Глава 5.*** 5.1. (2) 5.2. (5) 5.3. (4) 5.4. (1,3) 5.5. (2) 5.6. (5)

***Глава 6.*** 6.19. а) 0,1 моль/л; б) 0,05 моль/л 6.22. 15 л 6.32. 15,3 мл 6.36. 4, 6 мл 6.44. 42 мл 6.47. 1,28 г 6.50. 0,39 6.52. 0,05 моль/л 6.55. 0,995 6.57. 0,858 6.60. 0,00668 г

***Глава 7.*** 7.46. –887 кДж/моль 7.63. 71,5 кДж 7.86. 435,7 кДж/моль 7.110. 47

***Глава 8.*** 8.42. $2{,}25 \cdot 10$ моль/(л·с) 8.44. 31,25 моль/(л·с) 8.48. 92,5 сут 8.53. 2,9 % 8.56. 25 % 8.59. 128 сут 8.68. 90 мин., 45 мин., 180 мин 8.78. 1934 час 8.82. 0,154 час 8.86. 630 кДж/моль 8.89. 240 кДж/моль

***Глава 9.*** 9.37. 0,176% 9.39. 4,78% 9.52. 0,146 моль/л 9.55. 0,145 моль/л 9.59. 0,003; 0,0049; 0,006 9.64. –0,11 °С; 100,03 °С 9.70. 182 г/моль 9.74. СНО 9.77. 32,9 г; –0,715 °С 9.82. 1472 кПа; А); Б); В) – гипертоничен; Г) – гипотоничен; Д) – изотоничен 9.87. гемолиз, $p = 620$ кПа 9.92. 1,8 9.95. –5,5 °С; 101,54 °С 9.98. 1,78 9.104. 1,41 осмоль/л

***Глава 13.*** 13.1. (3, 4, 5) 13.2. (4) 13.3. (2) 13.4. (3) 13.5. (1) 13.6. (1) 13.7. (2) 13.8. (5) 13.9. (3) 13.10. (1) 13.11. (1, 3) 13.12. (1) 13.13. (3) 13.14. (1) 13.15. (5) 13.16. (1, 3, 4, 5) 13.17. (2) 13.18. (2) 13.19. (1, 2, 5) 13.20. (1) 13.21. (1) 13.22. (3) 13.23. (3) 13.24. (2) 13.25. (4) 13.26. (2, 3, 4) 13.27. (1, 2, 4, 5) 13.28. (2) 13.29. (1)

***Глава 22.*** 1. (2) 2. (1,3,5,6) 3. (1,2,3) 4. (2) 5. (4) 6. (2) 7. (3)

## Список литературы


*Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С.* Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. — М.: Медицина, 1991.

*Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия, 6 изд. — М.: Высш. шк., 2005.

*Биохимия.* Краткий курс с упражнениями и задачами/Под ред. Е.С.Северина, А.Я.Николаева. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2001.

*Горшков В.И., Кузнецов И.А.* Основы физической химии. 3 изд. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006.

*Ершов Ю.А., Плетенева Т.В.* Механизмы токсического действия неорганических соединений. — М.: Медицина, 1989.

*Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.В.* Общая химия. — М.: Высш. шк, 2005.

*Князев Д.А., Смарыгин С.Н.* Неорганическая химия. — М.: Дрофа, 2004.

*Кольман Я., Рем К.Г.* Наглядная биохимия. — М.: Мир, 2004.

*Коровин Н.В.* Общая химия. 7 изд. — М.: Высш. школа, 2006.

*Ляликов Ю.С., Клячко Ю.А.* Теоретические основы современного качественного анализа. — М.: Химия, 1978.

*Неницеску К.* Общая химия. — М.: Мир, 1968.

*Панченко Л.Ф., Маев И.В., Гурвич К.Г.* Клиническая биохимия микроэлементов. — М.: ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ, 2004.

*Пузаков С.А.* Химия. 2 изд. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006.

*Саргаев П.М.* Неорганическая химия. — М.: КолосС, 2005.

*Слесарев В.И.* Химия. Основы химии живого. — СПб.: Химиздат., 2005.

*Степин Б.Д., Цветков А.А.* Неорганическая химия. — М.: Высш. шк, 1994.

Токсикологическая химия/Под ред. Т.В. Плетеневой. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006.

*Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия. Аналитика, в двух томах. 3 изд. — М.: Высш. шк, 2005.

Химическая энциклопедия, тт. 1—5. — М.: «Советская энциклопедия», 1988—1998.

Dictionary of Chemistry. Edited by J. Daintith. 3 ed. Oxford University Press, 1996.

*Frausto da Silva J.J.R., Williams R.J.P.* The biological chemistry of the elements. The inorganic chemistry of life. 2 ed. Oxford University Press, 2001.

*Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. 2 ed. Butterworth—Heinemann, 2002.

*Harwood R.* Chemistry. Cambridge University Press, 2003.

*Housecroft C.E., Sharpe A.G.* Inorganic Chemistry. Pearson Education Limited, 2001.

*Lister T., Renshaw J.* Understanding Chemistry, 3 ed. Nelson Thornes, 2000.

*McMurry J., Fay R.C.* Chemistry. 2 ed. Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1995.

*Thomas G.* Medicinal Chemistry. An Introduction. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

**Таблица 1.** Термодинамические свойства неорганических соединений при 298 K

| Вещество, состояние | $\Delta H_f^\circ$, кДж/моль | $S^\circ$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_f^\circ$, кДж г/моль |
|---|---|---|---|
| Ag(т) | 0 | 42,5 | 0 |
| $Ag^+$(водн) | 106 | 73 | 77 |
| AgCl (т) | −127 | 96,1 | −109,7 |
| AgBr(т) | −100 | 107 | −97 |
| $AgNO_3$ (т) | −123 | 141 | −32,2 |
| $Ag_2O$ (т) | −30,6 | 122 | −10,8 |
| Al (т) | 0 | 28,3 | 0 |
| $Al^{3+}$(водн) | −525 | −313 | −481 |
| $Al_2O_3$ корунд | −1670 | 51 | −1576 |
| $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (т) | −2568 | 140 | −2292 |
| $B_2O_3$(т) | −1264 | 54 | −1184 |
| $H_3BO_3$(т) | −1089 | 89,6 | −963 |
| $H_3BO_3$(водн) | −1068 | 160 | −963 |
| $Ba^{2+}$(водн) | −538 | 12,6 | −561 |
| $BaCl_2$(т) | −860 | 126 | −811 |
| $BaCl_2 \cdot 2H_2O$(т) | −1462 | 203 | −1296 |
| BaO(т) | −554 | 70 | −525 |
| $BaSO_4$(т) | −1465 | 132 | −1353 |
| $Br_2$(ж) | 0 | 152 | 0 |
| $Br_2$(г) | 30,7 | 245 | 3,1 |
| HBr(г) | −36,4 | 199 | −53,5 |
| C графит | 0 | 57 | 0 |
| C алмаз | 1,9 | 24 | 2,9 |
| CO (г) | −111 | 198 | −137 |
| $CO_2$(г) | −393,5 | 214 | −394,4 |
| $CO_2$(водн) | −413 | 121 | −386 |
| $H_2CO_3$(водн) | −700 | 187 | −623 |
| $HCO_3^-$(водн) | −691 | 95 | −587 |

| Вещество, состояние | $\Delta H_f^\circ$, кДж/моль | $S^\circ$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_f^\circ$, кДж г/моль |
|---|---|---|---|
| $CO_3^{2-}$(водн) | –676 | –53 | –528 |
| $CCl_4$(ж) | –135 | 216 | –65 |
| $CS_2$(ж) | 90 | 151 | 65 |
| HCN(г) | 135 | 202 | 125 |
| HCN(ж) | 109 | 113 | 125 |
| $CN^-$(водн) | 151 | 94 | 172 |
| $Ca^{2+}$(водн) | –543 | –55 | –553 |
| CaO(т) | –636 | 40 | –603 |
| $Ca(OH)_2$(т) | –987 | 76 | –897 |
| $CaSO_4$(т) | –1432 | 107 | –1320 |
| $CaSO_4 \cdot 2H_2O$(т) | –1762 | 194 | –1565 |
| $CaF_2$(т) | –1220 | 69 | –1167 |
| $CaCl_2$(т) | –795 | 114 | –750 |
| $CaCl_2$(водн) | –878 | 55 | –815 |
| $CaCl_2 \cdot 6H_2O$(т) | –2607 | | |
| $CaBr_2$(т) | –683 | 130 | –664 |
| $CaCO_3$(т) | –1207 | 93 | –1129 |
| $Cl_2$(г) | 0 | 223 | 0 |
| $Cl_2O$(г) | 76 | 266 | 94 |
| HCl(г) | –92,3 | 186,7 | –95,3 |
| HCl(водн) | –167 | 55 | –131 |
| $CrO_4^{2-}$(водн) | –863 | 38,5 | –706 |
| $Cr_2O_7^{2-}$(водн) | –1461 | 214 | –1257 |
| Cu(т) | 0 | 33 | 0 |
| $Cu^+$(водн) | 71,7 | 41 | 50 |
| $Cu^{2+}$(водн) | 64,4 | 99 | 65 |
| CuCl(т) | –136 | 84,5 | –118 |
| $CuCl_2$(т) | –206 | 108 | –162 |
| $Cu_2O$(т) | –169 | 93 | –146 |
| CuO(т) | –157 | 43 | –130 |
| $CuSO_4$(т) | –770 | 113 | –662 |
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$(т) | –2278 | 305 | –1880 |
| $F^-$(водн) | –329 | –9,6 | –276 |
| HF(г) | –269 | 174 | –271 |

| Вещество, состояние | $\Delta H_f^\circ$, кДж/моль | $S^\circ$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_f^\circ$, кДж г/моль |
|---|---|---|---|
| Fe(т) | 0 | 27,2 | 0 |
| $Fe^{2+}$(водн) | –88 | –113 | –85 |
| $Fe^{3+}$(водн) | –48 | –293 | –11 |
| $Fe(OH)_3$(т) | –824 | | |
| $FeCO_3$(т) | –753 | 96 | –680 |
| $FeCl_3$(т) | –405 | | |
| $FeCl_3 \cdot 6H_2O$(т) | –2226 | | |
| FeO(т) | –265 | 61 | –244 |
| $Fe_3O_4$ магнетит | –1118 | 146 | –1015 |
| $Fe_2O_3$ гематит | –842 | 87,4 | –742 |
| FeS(т) | –100 | 60 | –100 |
| $FeS_2$(т) | –178 | 53 | –167 |
| $FeSO_4$(т) | –923 | 108 | –820 |
| $FeSO_4 \cdot 7H_2O$(т) | –3007 | | |
| $H_2$(г) | 0 | 131 | 0 |
| $H^+$(водн) | 0 | 0 | 0 |
| $OH^-$(водн) | –230 | –10,5 | –157 |
| $H_2O$(ж) | –286 | 70 | –237 |
| $H_2O$(г) | –242 | 189 | –229 |
| $H_2O_2$(ж) | –188 | 110 | –121 |
| $H_2O_2$(водн) | –191 | | |
| Hg(ж) | 0 | 77 | 0 |
| Hg(г) | 61 | 175 | 32 |
| $Hg^{2+}$(водн) | 171 | –32 | 164 |
| $Hg_2^{2+}$(водн) | 172 | 84,5 | 153.5 |
| $HgCl_2$(т) | –224 | 146 | –179 |
| $Hg_2Cl_2$(т) | –265 | 196 | –211 |
| HgO(т) | –90 | 73 | –58,4 |
| HgS(т) | –54 | 88 | –48 |
| $I_2$(т) | 0 | 116 | 0 |
| $I_2$(г) | 62 | 261 | 19,3 |
| $I^-$(водн) | –55,2 | 111 | –51,6 |
| HI(г) | 26,5 | 207 | 1,7 |
| $K^+$(водн) | –251 | 103 | –282 |

| Вещество, состояние | $\Delta H_f^\circ$, кДж/моль | $S^\circ$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_f^\circ$, кДж г/моль |
|---|---|---|---|
| KOH(т) | –425 | 79 | –379 |
| KOH(водн) | –477 | 92 | –441 |
| $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$(т) | –6057 | 687 | –5137 |
| KF(т) | –576 | 66,6 | –538 |
| KBr(т) | –392 | 96 | –379 |
| KBr(водн) | –372 | 183 | –385 |
| KCl(т) | –436 | 83 | –408 |
| KCl(г) | –216 | 239,5 | –235 |
| KCl(водн) | –419 | 158 | –413 |
| $KClO_3$(т) | –391 | 143 | –290 |
| KI(т) | –328 | 104 | –322 |
| KI(водн) | –307 | 212 | –334 |
| $KNO_3$(т) | –493 | 133 | –393 |
| $KNO_3$(водн) | –458 | 291 | –393 |
| $KMnO_4$(т) | –813 | 172 | –714 |
| $K_2SO_4$(т) | –1438 | 176 | –1320 |
| $Li^+$(водн) | –278 | 14 | –294 |
| LiOH(т) | –487 | 50 | –444 |
| $Li_2CO_3$(т) | –1215 | 90 | –1130 |
| $Mg^{2+}$(водн) | –462 | –118 | –456 |
| $MgCO_3$(т) | –1113 | 66 | –1029 |
| $MgCl_2$(т) | –642 | 89,5 | –592 |
| $MgCl_2 \cdot 6H_2O$(т) | –2500 | 366 | –1279 |
| MgO(т) | –602 | 27 | –570 |
| $Mg(OH)_2$(т) | –925 | 63 | –834 |
| $MgSO_4$(т) | –1278 | 91,6 | –1174 |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$(т) | –3384 | | |
| $Mn^{2+}$(водн) | –219 | –84 | –223 |
| $MnSO_4$(т) | –1064 | 112 | –956 |
| $N_2$(г) | 0 | 191,5 | 0 |
| $NH_3$(г) | –46,2 | 192,5 | –16,6 |
| $NH_3$(водн) | –80,8 | 110 | –26,6 |
| $NH_4^+$(водн) | –133 | 113 | –79,5 |
| $NH_4Cl$(т) | –315 | 94,6 | –204 |

| Вещество, состояние | $\Delta H_f^\circ$, кДж/моль | $S^\circ$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_f^\circ$, кДж г/моль |
|---|---|---|---|
| $NH_4NO_3$(т) | –366 | 151 | –184 |
| $(NH_4)_2SO_4$(т) | –1179 | 220 | –900 |
| $N_2O$(г) | 81,5 | 220 | 103,6 |
| NO(г) | 90,4 | 210,6 | 86,7 |
| $NO_2$(г) | 33,8 | 240,5 | 51,8 |
| $N_2O_4$(г) | 9,7 | 304,3 | 98,3 |
| $N_2O_5$(т) | –43 | 178 | 114 |
| $N_2O_5$(г) | 11 | 356 | 115 |
| $HNO_2$(водн) | –119 | 153 | –56 |
| $HNO_3$(ж) | –174 | 155 | –80 |
| $HNO_3$(водн) | –207 | 146 | –111 |
| $NO_3^-$(водн) | –207 | 146 | –114 |
| Na(т) | 0 | 51 | 0 |
| $Na^+$(водн) | –240 | 60 | –262 |
| $Na_2O_2$(тв) | –510 | 95 | –447 |
| $Na_2CO_3$(т) | –1131 | 136 | –1048 |
| $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$(т) | –4077 | 2172 | –3906 |
| $NaHCO_3$(т) | –948 | 102 | –852 |
| NaF(т) | –569 | 59 | –541 |
| NaCl(т) | –411 | 72 | –384 |
| NaBr(т) | –361 | 87 | –349 |
| NaI(т) | –288 | 98,5 | –286 |
| $NaNO_2$(т) | –359 | | |
| $NaNO_3$(т) | –425 | 116 | –366 |
| NaOH(т) | –427 | 60 | –380 |
| $Na_2SO_3$(т) | –1117 | 146 | –1043 |
| $Na_2SO_4$(т) | –1384 | 149 | –1267 |
| $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$(т) | –4324 | 593 | –3644 |
| $Na_2S_2O_3$(т) | –1117 | | |
| $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$(т) | –2602 | | |
| $O_2$(г) | 0 | 205 | 0 |
| $O_3$(г) | 142 | 238 | 163 |
| $P_4$ белый | 0 | 44,4 | 0 |
| P красный | –17,4 | 22,8 | –12 |

| Вещество, состояние | $\Delta H_f^\circ$, кДж/моль | $S^\circ$, Дж/(моль·К) | $\Delta G_f^\circ$, кДж г/моль |
|---|---|---|---|
| $PH_3$(г) | 5,4 | 210 | 13,4 |
| $PCl_3$(г) | –306 | 312 | –286 |
| $PCl_5$(г) | –399 | 353 | –325 |
| $H_3PO_4$(т) | –1279 | 110,5 | –1119 |
| $H_3PO_4$(водн) | –1277 | –222 | –1019 |
| $H_2PO_4^-$(водн) | –1302 | 89 | –1135 |
| $HPO_4^{2-}$–(водн) | –1299 | –36 | –1094 |
| $PO_4^{3-}$(водн) | –1284 | –218 | –1026 |
| $P_2O_7^{4-}$(водн) | –2276 | | |
| $P_4O_{10}$(т) | –2984 | 229 | –2697 |
| $Pb^{2+}$(водн) | 1,6 | 21,3 | –24,3 |
| PbO(т) | –218 | 69 | –188 |
| $PbO_2$(т) | –277 | 77 | –219 |
| $Pb(CH_3COO)_2$(т) | –964 | | |
| $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$(т) | –1854 | | |
| S ромбич. | 0 | 32 | 0 |
| S монокл. | 0,3 | 32,6 | 0,1 |
| $SO_2$(г) | –297 | 249 | –300 |
| $SO_3$(г) | –395 | 256 | –370 |
| $H_2S$(г) | –20 | 206 | –33 |
| $H_2S$(водн) | –40 | 121 | –28 |
| $H_2SO_4$(ж) | –814 | 157 | –690 |
| $H_2SO_4$(водн) | –907 | 17 | –742 |
| $HSO_4^-$(водн) | –886 | 127 | –753 |
| $SO_4^{2-}$(водн) | –907 | 17,2 | –742 |
| $SF_6$(г) | –1209 | 292 | –1105 |
| $SiO_2$ кварц | –859 | 42 | –805 |
| $Zn^{2+}$(водн) | –152 | –106 | –147 |
| ZnO(т) | –348 | 44 | –318 |
| $ZnCl_2$(т) | –416 | 108 | –369 |
| $ZnSO_4$(т) | –979 | 125 | –872 |
| $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$(т) | –3076 | 387 | –2560 |

**Таблица 2.** Термодинамические свойства органических соединений при 298 K

| Вещество и агрегатное состояние | $\Delta H_f^\circ$ кДж/моль | $\Delta G_f^\circ$ кДж/моль | $S^\circ$ Дж/(моль·К) | $\Delta G_c^\circ$ кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| *Углеводороды* | | | | |
| $CH_4$(г) | –74,8 | –50,7 | 186 | –890 |
| $C_2H_2$(г) | +226 | +209 | 201 | –1300 |
| $C_2H_4$ (г) | + 52 | +68 | 220 | –1411 |
| $C_2H_6$(г) | –84,7 | –32,8 | 230 | –1560 |
| $C_3H_6$(г), пропен | +20,4 | +62,8 | 267 | –2058 |
| $C_3H_6$(г), циклопропан | +53.3 | +104,5 | 237,6 | –2091 |
| $C_3H_8$(г) | –104 | –23,5 | 270 | –2220 |
| $C_4H_8$(г), бутен-1 | –0,13 | +71,4 | 306 | –2717 |
| $C_4H_8$(г), *цис*-бутен-2 | –7 | +66 | 301 | –2710 |
| $C_4H_8$(г), *транс*-бутен-2 | –11,2 | +63 | 297 | –2707 |
| $C_4H_{10}$(г), бутан | –126 | –17 | 310 | –2878 |
| $C_5H_{12}$(г), пентан | –146 | –8,2 | 348 | –3537 |
| $C_6H_6$(ж), бензол | +49 | +124 | 173 | –3268 |
| $C_6H_6$(г), бензол | + 83 | +130 | 269 | –3302 |
| $C_6H_{12}$ (ж), циклогексан | –156 | +26,8 | 204 | –3920 |
| $C_6H_{14}$ (ж), гексан | –199 | –4,4 | 296 | –4163 |
| $C_6H_5CH_3$(г), толуол | +50 | +122 | 321 | –3953 |
| $C_7H_{16}$(ж), гептан | –224 | +1,0 | 329 | |
| $C_8H_{18}$(ж), октан | –250 | +6,4 | 361 | –5471 |
| $C_8H_{18}$(ж), изооктан | –255 | | | –5461 |
| $C_{10}H_8$(т), нафталин | +78 | 201 | 167 | –5157 |
| $C_6H_4(CH_3)_2$(ж) *п*-ксилол | –24,4 | 110 | 248 | –4553 |
| $C_6H_5C_2H_5$(ж) этилбензол | –12,5 | 120 | 255 | |
| $C_6H_5C_2H_3$(ж) стирол | 104 | 202 | 238 | |
| $C_{14}H_{10}$(т) антрацен | 129 | 286 | 207 | –7067 |
| $C_{14}H_{10}$(т) фенантрен | 116 | 272 | 212 | –7050 |
| *Галогенпроизводные углеводородов* | | | | |
| $CH_3Cl$(г) | –82 | –59 | 234 | |
| $CH_2Cl_2$(г) | –88 | –59 | 271 | |
| $CHCl_3$(г) | –100 | –67 | 296 | |

| Вещество и агрегатное состояние | $\Delta H_f^\circ$ кДж/моль | $\Delta G_f^\circ$ кДж/моль | $S^\circ$ Дж/(моль·К) | $\Delta G_c^\circ$ кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| $CCl_4$(г) | –107 | –64 | 309 | |
| $CH_3Br$(г) | –35,6 | –26 | 246 | |
| $CH_2Br_2$(г) | –4,2 | –5,9 | 294 | |
| $CHBr_3$(г) | 25 | 16 | 331 | |
| $CBr_4$(г) | 50 | 36 | 358 | |
| *Спирты и фенолы* | | | | |
| $CH_3OH$(ж), метанол | –239 | –166 | 127 | –726 |
| $CH_3OH$(г), метанол | –201 | –162 | 240 | –764 |
| $C_2H_5OH$(ж), этанол | –278 | –175 | 161 | –1368 |
| $C_2H_5OH$(г), этанол | –235 | –168 | 283 | –1409 |
| $C_3H_7OH$(ж), пропанол-1 | –305 | –171 | 193 | –2010 |
| $C_3H_7OH$(ж), пропанол-2 | –319 | –181 | 180 | –1987 |
| $C_4H_9OH$(ж),бутанол | –326 | –161 | 226 | –2672 |
| $C_5H_{11}OH$(ж), пентанол | –358 | –161 | 255 | –3321 |
| $C_3H_5(OH)_3$(ж),глицерин | –669 | –477 | 204 | –1661 |
| $C_6H_5OH$(т), фенол | –165 | –51 | 146 | –3054 |
| $C_6H_4(OH)_2$(т), гидрохинон | –363 | –217 | 140 | –2861 |
| *Альдегиды и кетоны* | | | | |
| HCHO(г), метаналь | –109 | –102,6 | 219 | –571 |
| $CH_3CHO$(ж), этаналь | –192 | –128 | 160 | –1166 |
| $CH_3CHO$(г), этаналь | –166 | –129 | 250 | –1192 |
| $C_2H_5CHO$(г), пропаналь | –192 | –130 | 305 | |
| $CH_3C(O)CH_3$(ж), ацетон | –248 | –155 | 200 | –1790 |
| $C_3H_7CHO$(ж), бутаналь | –239 | –119 | 257 | |
| $CH_3C(O)C_2H_5$(ж), бутанон | –273 | –151 | 239 | |
| $C_6H_4O_2$(т), хинон | –187 | –86 | 161 | |
| *Карбоновые кислоты* | | | | |
| HCOOH(ж), муравьиная | –425 | –361 | 129 | –255 |
| $HCOO^-$(водн) | –410 | –335 | 92 | |
| $CH_3COOH$(ж), уксусная | –485 | –390 | 160 | –875 |
| $CH_3COOH$(водн) | –486 | –396 | 179 | |
| $CH_3CO_2^-$(водн) ацетат-ион | –486 | –369 | 87 | |

| Вещество и агрегатное состояние | $\Delta H_f^\circ$ кДж/моль | $\Delta G_f^\circ$ кДж/моль | $S^\circ$ Дж/(моль·К) | $\Delta G_c^\circ$ кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_5COOH$ (ж), пропионовая | –511 | | | |
| $C_3H_7COOH$(ж), масляная | –524 | –377 | 255 | |
| $C_{17}H_{35}COOH$(т), стеариновая | –949 | | | –11275 |
| $H_2C_2O_4$(т), щавелевая | –830 | –702 | 120 | –254 |
| $C_6H_5COOH$(т), бензойная | –385 | –245 | 168 | –3227 |
| $CH_3CH(OH)COOH$(т), молочная | –694 | | | –1344 |
| $CH_3CH(OH)COOH$(водн) | –686 | –539 | 222 | |
| Пируват-ион(водн) | –596 | –472 | 171,5 | |
| *Сложные эфиры* | | | | |
| $CH_3COOCH_3$ (ж), метилацетат | –407 | | | |
| $CH_3COOC_2H_5$ (ж), этилацетат | –479 | –333 | 259 | –2231 |
| $C_2H_5COOCH_3$(ж), метилпропионат | –473 | | | |
| $CH_3COOCH(CH_3)_2$(ж), изопропилацетат | –519 | | | |
| $CH_3COOC_2H_3$(ж), винилацетат | –350 | | | |
| *Углеводы* | | | | |
| $C_6H_{12}O_6$, (т) D–глюкоза | –1275 | –911 | 212 | –2810 |
| $C_6H_{12}O_6$, (водн) D-глюкоза | –1264 | –917 | 270 | |
| Глюкозо-1-фосфорная кислота | | –1790 | | |
| $C_6H_{12}O_6$, (т) D-фруктоза | –1266 | | | –2827 |
| $C_{12}H_{22}O_{11}$, (т) сахароза | –2222 | –1543 | 360 | –5645 |
| $C_{12}H_{22}O_{11}$, (водн) сахароза | –2215 | –1551 | 404 | |
| *Другие кислородсодержащие соединения* | | | | |
| $C_2H_4O_2$(г), этиленоксид | –52,6 | –13,1 | 242 | –1306 |
| $CH_3OCH_3$(г), диметиловый эфир | –184 | –113 | 267 | |
| $C_2H_5OC_2H_5$(ж), диэтиловый эфир | –279 | –123 | 253 | –2727 |
| $C_4H_8O_2$(ж), диоксан | –401 | –236 | 197 | –2317 |
| $C_4H_6O_3$(ж), уксусный ангидрид | 624 | –489 | 269 | |
| *Азотсодержащие соединения* | | | | |
| $CO(NH_2)_2$(т), мочевина | –334 | –197 | 105 | –634 |
| $CH_3NH_2$(г), метиламин | –23 | 32,2 | 243 | –1085 |

| Вещество и агрегатное состояние | $\Delta H_f^\circ$ кДж/моль | $\Delta G_f^\circ$ кДж/моль | $S^\circ$ Дж/(моль·К) | $\Delta G_c^\circ$ кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| $(CH_3)_2NH$(г), диметиламин | –18,8 | 68 | 273 | –1769 |
| $(CH_3)_3N$(г), триметиламин | –24 | 99 | 289 | –2443 |
| $C_5H_5N$(ж), пиридин | 140 | 190 | 283 | –2755 |
| $C_6H_5NH_2$(ж), анилин | 31 | 149 | 191 | –3396 |
| $C_6H_5NO_2$(ж), нитробензол | 16 | 146 | 224 | –3093 |
| Нитроглицерин | 367 | | | –1541 |
| *п*-нитрофенол | | | | –2884 |
| Тринитрофенол | –238 | | | –2593 |
| *Аминокислоты и дипептиды* | | | | |
| Аспарагиновая кислота (т) | –978 | –731 | 174 | |
| Глицин (т) | –537 | –378 | 103,5 | –981 |
| Глицин (водн) | –523 | –380 | 169 | |
| Лейцин (водн) | –643 | –352 | 208 | |
| Цистеин (т) | –533 | –343 | 170 | |
| Глицилглицин (водн) | –734 | 492 | 231 | |
| Лейцилглицин (водн) | | –464 | | |

# Глоссарий

**Абсорбция** — поглощение газов или паров жидкости (реже — жидкости) веществом с сильно развитой поверхностью

**Автопротолиз** — процесс переноса протона от одной молекулы растворителя, играющей роль кислоты, к другой молекуле этого же растворителя, играющей роль основания

**Агрегативная устойчивость** — устойчивость гетерогенных систем к объединению частиц (агрегации), приводящему к образованию более крупных частиц; применяется преимущественно по отношению к коллоидно-дисперсным системам (золям)

**Адиабатический процесс** — процесс, при котором система не обменивается с окружающей средой теплотой

**Адсорбент** — твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция

**Адсорбтив (адсорбат)** — вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента

**Адсорбционный слой (слой Штерна)** — часть двойного электрического слоя, состоящая из противоионов, прочно удерживаемых поверхностью твердого тела за счет электростатических и вандерваальсовых взаимодействий с потенциалопределяющими ионами

**Адсорбция** — самопроизвольное изменение концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз

**Активность** — параметр, применяющийся вместо концентрации для описания термодинамических соотношений в реальных растворах

**Алкалиметрия** — метод титриметрического анализа, в котором в качестве титранта используется щелочь (NaOH или KOH); применяется для количественного определения кислот или веществ, образующих при растворении кислые растворы

**Амфотерные ПАВ** — поверхностно-активные вещества, проявляющие анионоактивные свойства в щелочной среде и катионоактивные свойства в кислой среде (алкиламинокислоты, сульфобетаины и др.)

**Анионоактивные ПАВ** — поверхностно-активные вещества, образующие при диссоциации в водном растворе анионы, обладающие поверхностной активностью (мыла, т.е. натриевые или калиевые соли высших жирных кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, арилсульфонаты и др.)

**Аргентометрия** — метод титриметрического анализа, в котором в качестве титранта используется нитрат серебра; применяется преимущественно для количественного определения галогенид-ионов ($Cl^-$, $Br^-$, $I^-$)

**Ацидиметрия** — метод титриметрического анализа, в котором в качестве титранта используется сильная кислота (HCl, реже — $H_2SO_4$); применяется преимущественно для количественного определения оснований или веществ, образующих при растворении щелочные растворы

**Атом** — электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов; наименьшая частица элемента в веществе

**Атомная масса (относительная атомная масса элемента)** — отношение средневзвешенной массы атома, учитывающей распространенность изотопов данного элемента в земной коре, к 1 а.е.м (атомной единице массы, т.е. к $^1/_{12}$ части массы изотопа углерода $^{12}C$)

**Атомный радиус** — параметр, позволяющий приближенно оценивать межъядерные расстояния в соединениях; различают орбитальный радиус (теоретически рассчитываемое расстояние от ядра до максимума плотности внешних электронных облаков) и ковалентный радиус (радиус атома, связанного с другими атомами в молекуле или кристалле)

**Аэрозоли** — дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой (чаще — воздухом)

**Бимолекулярный элементарный акт** — стадия механизма химической реакции, заключающаяся в столкновении двух частиц разной природы (двух разных исходных веществ, двух разных промежуточных веществ, исходного и промежуточного вещества)

**Биогеохимические провинции** — местности с однотипными аномалиями в распределении (дефицит, избыток, дисбаланс) элементов, преимущественно эссенциальных и токсичных

**Биосфера** — глобальная система, включающая нижнюю часть атмосферы, верхнюю часть литосферы и всю гидросферу, в которой в неразрывной связи существуют инертное вещество и разнообразные формы жизни

**Броуновское движение** — хаотичное движение частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной дисперсионной среде, обусловленное ударами молекул дисперсионной среды

**Буферная емкость** — величина, количественно характеризующая буферное действие, численно равна количеству вещества эквивалента

сильной кислоты или сильного основания, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить значение его pH на единицу; различают буферную емкость по кислоте и по основанию

**Буферная система** — равновесная система, способная поддерживать примерно на постоянном уровне какой-либо параметр при определенных внешних воздействиях

**Буферные системы организма** — преимущественно гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая системы, поддерживающие на постоянном уровне величину pH биологических жидкостей

**Валентность** — число химических связей, образованных атомом (или группой атомов) с другими атомами (или группами атомов); применяется только по отношению к веществам молекулярного строения (веществам с ковалентной связью или молекулам ионных соединений в газообразном состоянии)

**Взаимная коагуляция** — коагуляция, происходящая при смешении лиозолей с противоположно заряженными частицами, т.е. потенциалопределяющими ионами частиц одного золя являются катионы, а другого — анионы

**Влияние одноименного иона** — частный случай принципа Ле Шателье, заключающийся в подавлении диссоциации слабого электролита или растворимости малорастворимого электролита в присутствии избытка иона, являющегося общим для слабого или малорастворимого электролита

**Внешняя координационная сфера** — ионы, входящие в состав комплексного соединения, находящиеся на более далеком расстоянии от центрального атома, чем ионы внутренней координационной сферы и не образующие с ним ковалентные связи

**Внутренняя координационная сфера** — совокупность центрального атома и координированных вокруг него лигандов, образованная за счет ковалентных связей, из которых по крайней мере часть образовалась по донорно-акцепторному механизму

**Внутренняя энергия** — часть общей энергии системы, слагающаяся из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия

**Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции** — разновидность окислительно-восстановительных реакций, в которой атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одного вещества

**Водородная связь** — взаимодействие, сочетающее электростатический характер и донорно-акцепторный механизм образования связи, возникающее между атомом водорода, ковалентно связанным с атомом сильно электроотрицательного элемента, и другим атомом того же или другого электроотрицательного элемента (фтор, кислород, азот)

**Водородный показатель pH** — показатель (десятичный логарифм со знаком минус) активности ионов гидроксония в водном растворе; при приближенных вычислениях вместо активности применяют концентрацию $H^+$, условно принимая ее за безразмерную величину

**Водородный электрод** — платиновая пластинка, насыщенная водородом и находящаяся в водном растворе, на которой происходит полуреакция $2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrows H_2$

**Возбужденное состояние атома** — неустойчивое состояние атома, характеризующееся более высокой энергией, чем основное состояние

**Вольтамперометрия** — физико-химический метод анализа, основанный на измерении степени поляризации электродов в присутствии деполяризаторов

**Воспроизводимость метода** — разброс результатов, обусловленный случайными ошибками

**Восстановитель** — атом, повышающий степень окисления, т. е. «отдающий» электроны. Восстановителем называют часто также и группу атомов, в состав которой входит атом-восстановитель (ион), и все вещество

**Второе начало термодинамики** — фундаментальный закон естествознания, определяющий направление самопроизвольных процессов

**Высаливание** — потеря устойчивости раствора ВМС (преимущественно белка) при добавлении электролитов, чаще всего солей

**Гальванический элемент** — устройство, в котором электрическая работа совершается за счет химической энергии окислительно-восстановительной реакции

**Гелеобразование (застудневание)** — вид нарушения устойчивости лиозоля или раствора ВМС, заключающийся в образовании пространственной сетки и потере текучести

**Гель** — дисперсная система, в которой жидкая дисперсионная среда находится в пространственной сетке, образованной частицами дисперсной фазы; обладает способностью сохранять форму

**Гемодиализ** — метод лечения почечной недостаточности, основанный на диффузии находящихся в крови низкомолекулярных веществ через полупроницаемую мембрану; проводят при помощи аппарата «искусственная почка»

**Гемосорбция** — метод детоксикации организма, основанный на адсорбции токсических веществ из крови

**Гетерогенные реакции** — реакции, в которых исходные вещества находятся в разных фазах

**Гетерогенные системы** — системы, состоящие из двух или более фаз

**Гибридизация атомных орбиталей** — смешение и выравнивание орбиталей по форме и энергии при образовании химической связи

**Гидрофильные группы** — полярные функциональные группы (—OH, —COOH, $-NH_2$ и др.), способные образовывать водородные связи с молекулами воды

**Гидрофобные группы** — неполярные фрагменты молекул (углеводородные цепи, бензольные кольца и др.), характеризующиеся слабыми межмолекулярными взаимодействиями с молекулами воды

**Гипертонический раствор** — раствор, имеющий большее осмотическое давление по сравнению с данным раствором; часто применяют в значении: раствор с осмотическим давлением бóльшим, чем в клетках организма

**Гипотонический раствор** — раствор, имеющий меньшее осмотическое давление по сравнению с данным раствором; часто применяют в значении: раствор с осмотическим давлением меньшим, чем в клетках организма

**Гомеостаз** — относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды организма, обусловливающее устойчивость физиологических функций

**Гомогенные реакции** — реакции, в которых все исходные вещества находятся в одной фазе

**Гомогенные системы** — системы, состоящие только из одной фазы

**Грубодисперсные системы** — дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размер приблизительно в пределах от $10^{-7}$ м до $10^{-5}$ м

**Давление насыщенного пара** — давление, производимое молекулами пара, находящегося в равновесии с жидкостью

**Двойной электрический слой** — тонкий слой на границе двух фаз, состоящий из пространственно разделенных частиц с противоположными по знаку электрическими зарядами

**Делокализация π-связи** — распределение π-электронного облака по системе, состоящей не менее чем из трех атомов

**Дентатность лиганда** — число донорных атомов в молекуле лиганда, доступных для координации центральным атомом, т.е. число мест, ко-

торое данный лиганд может занять во внутренней координационной сфере (например, монодентатный лиганд — одно, бидентатный — два, гексадентатный — шесть)

**Диализ** — способ очистки лиозоля от примесей низкомолекулярных веществ, основанный на способности к диффузии ионов и молекул низкомолекулярных веществ через полупроницаемую мембрану

**Диполь** — электронейтральная частица, в которой центры частичного отрицательного и частичного положительного зарядов не совпадают в пространстве

**Диспергационные способы получения золей** — группа способов получения золей, в основе которых лежит дробление отдельных физических тел или частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем до коллоидного состояния

**Дисперсионная среда** — непрерывная фаза дисперсной системы, т.е. фаза, в которой возможен переход из одной произвольной точки в любую другую точку без выхода за пределы этой фазы

**Дисперсионное взаимодействие** — электростатическое притяжение между мгновенными диполями

**Дисперсная фаза** — фаза дисперсной системы, представляющая собой совокупность раздробленных частиц

**Дисперсные системы** — гетерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды (непрерывной фазы) и дисперсной фазы (или нескольких фаз) — совокупности раздробленных частиц, размеры которых превосходят молекулярные

**Диффузионный потенциал** — скачок потенциала, возникающий в гальваническом элементе при контакте электролитов; обусловлен разной скоростью диффузии ионов

**Диффузионный слой (слой Гуи)** — внешняя, размытая часть двойного электрического слоя, состоящая из противоионов, электростатически слабо удерживаемых потенциалопределяющими ионами

**Доверительный интервал при некоторой заданной вероятности** — величина, устанавливающая границы области вокруг экспериментально найденного среднего значения величины, внутри которой с заданной степенью вероятности (обычно от 90 до 99%) следует ожидать нахождение истинного значения

**Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи** — один из атомов при образовании связи «поставляет» электронную пару (два спаренных электрона), а другой — свободную орбиталь

**Дробный анализ ионов** — обнаружение в смесях ионов без их предварительного разделения на аналитические группы и подгруппы

**Единица измерения** — элементарная порция физической величины, т.е. заданная по размеру физическая величина, принятая в качестве основы для измерения всех аналогичных физических величин (например, метр, моль). Кратные единицы больше принятой элементарной порции (например, мегапаскаль, киломоль), дольные единицы — меньше (например, сантиметр, миллимоль).

**Железосероодержащие белки (ЖСБ)** — природные полиядерные комплексы, содержащие от 2 до 8 координационных центров, — атомов железа, соединенных атомами серы

**Закон Бера** — закон, устанавливающий зависимость между оптической плотностью раствора (интенсивностью окраски), концентрацией вещества и толщиной поглощающего слоя раствора

**Закон Вант-Гоффа** — закон, устанавливающий зависимость осмотического давления раствора от температуры и концентрации растворенного вещества

**Закон Генри** — закон, утверждающий, что количество растворенного газа пропорционально его парциальному давлению

**Закон Гесса** — следствие первого начала термодинамики, утверждающее, что теплота химической реакции, протекающей при постоянном объеме или при постоянном давлении, определяется только природой исходных веществ и продуктов и не зависит от числа и последовательности промежуточных стадий при условии, что теплоты измерены при одинаковых температурах

**Закон парциальных давлений Дальтона** — закон, утверждающий, что парциальное давление каждого компонента газовой смеси пропорционально доле объема, занимаемой этим компонентом

**Закон Кольрауша** — закон, утверждающий, что в предельно разбавленных растворах электролитов ионы проводят электрический ток независимо друг от друга

**Закон распределения** — закон, утверждающий, что отношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся растворителях является величиной постоянной и не зависящей от присутствия других веществ

**Закон Рауля** — закон, устанавливающий, что относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества

**Закон Рэлея (закон светорассеяния)** — закон, устанавливающий зависимость между интенсивностью рассеянного света, концентрацией частиц дисперсной фазы и их объемом, а также длиной волны падающего света

**Закон Сеченова** — закон, количественно описывающий снижение растворимости газов в присутствии в воде электролитов

**Закон эквивалентов** — закон, устанавливающий стехиометрические соотношения между реагирующими веществами; применяется чаще всего при расчетах в титриметрическом анализе

**Закрытые системы** — термодинамические системы, обменивающиеся с окружающей средой энергией, но не обменивающиеся веществом

**Золи (коллоидно-дисперсные системы)** — дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размер приблизительно в пределах от $10^{-9}$ до $10^{-7}$ м

**Золотое число** — количественная характеристика защитной способности ВМС по отношению к лиозолю, численно равная минимальной массе ВМС в миллиграммах, предотвращающей коагуляцию 10 мл стандартного коллоидного раствора золота при добавлении к нему 1 мл 10% раствора хлорида натрия

**Зона буферного действия** — интервал значений pH, в котором сохраняется буферное действие буферной системы

**Идеальный раствор** — гипотетический раствор, в котором соблюдается равенство всех сил межмолекулярного взаимодействия

**Избирательная адсорбция** — вид адсорбции электролитов из раствора, при которой на поверхности адсорбента накапливаются либо катионы, либо анионы

**Измерительный электрод** — электрод, правильно и воспроизводимо отражающий свойства раствора, например активность ионов, концентрации веществ

**Изобарный процесс** — процесс, протекающий при постоянном давлении

**Изолированная система** — гипотетическая система, не обменивающаяся с окружающей средой ни веществом, ни энергией

**Изоморфизм** — замещение ионов одного компонента в узлах кристаллической решетки ионами другого компонента, близкими по кристаллохимическим параметрам

**Изотермический процесс** — процесс, протекающий при постоянной температуре

**Изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа)** — эмпирический коэффициент, показывающий степень отклонения измеренных величин, характеризующих коллигативные свойства растворов, от рассчитанных; применяется чаще всего по отношению к растворам электролитов

**Изотонический раствор** — раствор, имеющий одинаковое осмотическое давление по сравнению с данным раствором; часто применяют в значении: раствор с осмотическим давлением, равным осмотическому давлению плазмы крови

**Изотопы** — разновидности атомов одного элемента, различающиеся массовым числом, т.е. числом нейтронов в ядре

**Изохорный процесс** — процесс, протекающий при постоянном объеме

**Изоэлектрическая точка** — значение pH, при котором амфолит находится в изоэлектрическом состоянии

**Ингибиторы** — вещества, вызывающие отрицательный катализ; т.е. замедляющие реакции

**Инертный комплекс** — комплекс, медленно вступающий в реакции замещения лигандов

**Индукционное взаимодействие** — электростатическое притяжение между разноименными полюсами постоянного и индуцированного диполей

**Интенсивные параметры** — параметры, численные значения которых не зависят от размера системы (например, температура, молярная концентрация)

**Интервал перехода индикатора** — интервал значений pH, в котором кислотно-основные индикаторы плавно изменяют окраску

**Иодиметрия** — прямой метод титрования с помощью раствора молекулярного иода; применяют для определения сильных восстановителей

**Иодометрия** — косвенный метод титрования, в котором в качестве вспомогательного реагента применяется иодид калия, а титрантом является раствор тиосульфата натрия; применяют для определения окислителей

**Ионная связь** — переход электрона от одного атома к другому, в результате чего образуются разноименно заряженные ионы с устойчивыми электронными конфигурациями, между которыми устанавливается электростатическое притяжение

**Ионная сила** — количественная характеристика для оценки изменения эффективной концентрации, возникающего в результате межионных электростатических взаимодействий

**Ионно-металлический электрод** — система, состоящая из металла, погруженного в раствор его соли, например Cu, $CuSO_4$; Zn, $ZnSO_4$

**Ионообменная адсорбция** — процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами

**Ионоселективный электрод** — электрод мембранный, потенциал которого зависит, как правило, от активности ограниченного числа ионов, а в некоторых случаях — только одного типа ионов

**Ионный гидролиз (гидролиз солей)** — обменная реакция соли с водой, чаще обратимая, приводящая к нарушению равновесия ионизации воды: катион, соответствующий слабому основанию, связывает гидроксид-ионы воды, вызывая появление избытка ионов гидроксония (кислая реакция среды), а анион, соответствующий слабой кислоте, связывает ионы водорода воды, вызывая появление избытка гидроксид-ионов (щелочная реакция среды)

**Ионы** — электрически заряженные частицы, представляющие собой атомы, утратившие или присоединившие один или несколько электронов (атомные ионы, например $H^+$, $Ca^{2+}$, $H^-$, $O^{2-}$) или система взаимодействующих атомов, имеющая электрический заряд (молекулярные ионы, например $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$). Ионы, имеющие положительный заряд, называются катионами, а отрицательный — анионами

**Капиллярная конденсация** — переход поглощаемого газа или пара в жидкое состояние в узких порах адсорбента

**Катализ** — изменение скорости химических реакций в присутствии веществ, которые после завершения реакции остаются в неизменном виде и количестве.

**Катализаторы** — вещества, вызывающие положительный катализ; т.е. ускоряющие реакции

**Катионактивные ПАВ** — поверхностно-активные вещества, образующие при диссоциации в водном растворе катионы, обладающие поверхностной активностью (соли четвертичных аммониевых оснований и алкилпиридиниевых оснований)

**Квантовые числа** — система из четырех чисел, полностью описывающая состояние электрона в атоме. Главное квантовое число характеризует энергию электрона, орбитальное квантовое число — форму электронной орбитали, магнитное квантовое число — ориентацию электронной орбитали в пространстве, спиновое квантовое число — собственный момент количества движения электрона, не связанный с движением частицы как целого

**Кинетическое уравнение** — математическое выражение, устанавливающее зависимость между скоростью реакции и концентрациями реагирующих веществ или продуктов реакции, а также между концентрацией вещества в реакционной системе и временем, прошедшим с начала реакции

**Кислые соли** — соли многоосновных кислот, анионы которых содержат один или несколько ионов водорода и способны к частичной диссоциации с образованием иона гидроксония, например $NaH_2PO_4$ и $Na_2HPO_4$

**Кислотно-основные индикаторы** — слабые кислоты или основания, степень ионизации которых определяется концентрацией ионов $H^+$, различные формы которых (молекулярная и одна или несколько ионных форм) различаются по окраске

**Кларк элемента** — дольная величина, показывающая, какая часть глобальной системы приходится на данный элемент; чаще всего — отношение числа атомов данного элемента в исследуемой системе к общему числу всех атомов в этой системе, т.е. молярная доля атомов

**Клиренс** — величина, показывающая быстроту удаления вещества из плазмы почками или диализатором; численно равен объему плазмы, который в единицу времени полностью освобождается от данного вещества

**Коагулирующая способность** — параметр, характеризующий, насколько эффективно данный ион вызывает электролитную коагуляцию изучаемого лиозоля; величина, обратная порогу коагуляции

**Коагуляция** — понижение степени дисперсности золей, приводящее к потере седиментационной устойчивости и разрушению золей с выделением дисперсной фазы в виде осадка или флокулята (рыхлого хлопьевидного агрегата). Понижение степени дисперсности золя, не сопровождающееся видимыми изменениями, называется скрытой коагуляцией. Стадия коагуляции, сопровождающаяся изменением цвета золя, появлением мутности или образованием флокулята, называется явной коагуляцией. Вид коагуляции, вызванный добавлением электролитов, называется электролитной коагуляцией

**Коалесценция** — понижение степени дисперсности эмульсий (слияние капелек дисперсной фазы эмульсии при их соприкосновении) и пен (объединение пузырьков газовой дисперсной фазы)

**Коацервация** — вид нарушения устойчивости раствора ВМС, заключающийся в расслоении и образовании двух новых жидких фаз, одна из которых по сравнению с исходным раствором обогащена полимером, а другая — обеднена

**Ковалентная связь** — обобществление электронов двумя атомами, в результате чего образуются устойчивые электронные конфигурации

**Коллигативные свойства растворов** — свойства растворов, зависящие в основном от концентрации растворенных частиц и в значительно меньшей степени от их размера, молярной массы и других свойств

**Коллоидная защита** — повышение устойчивости золя к электролитной коагуляции путем добавления к нему небольших количеств ВМС

**Коллоидные ПАВ** — поверхностно-активные вещества, способные, в зависимости от концентрации, образовывать либо истинные растворы, либо лиозоли

**Коллоидный иммунитет** — повышение устойчивости золя к коагулирующему действию электролита при уменьшении скорости его добавления к лиозолю

**Комплексные соединения (комплексы, координационные соединения)** — соединения, состоящие из центрального атома и непосредственно связанных с ним лигандов, причем по крайней мере одна из связей между лигандом и центральным атомом образуется по донорно-акцепторному механизму

**Конденсационные способы получения золей** — группа способов получения золей, в основе которых лежит укрупнение частиц молекулярных размеров до коллоидных

**Кондуктометрическое титрование** — индикация точки эквивалентности по изменению электрической проводимости раствора, образующегося при добавлении титранта к определяемому веществу

**Кондуктометрия** — совокупность физико-химических методов, основанная на измерении электрической проводимости растворов

**Константа кислотности** — константа равновесия ионизации кислоты, позволяющая сравнивать кислоты между собой по силе, т.е. по способности отдавать протон стандартному растворителю, чаще всего — воде

**Константа равновесия** — постоянная величина (при постоянной температуре), характеризующая состояние равновесия в термодинамической системе. Константа химического равновесия численно равна отношению произведения активностей продуктов реакции к произведению активностей исходных веществ, при наличии в уравнении реакции стехиометрических коэффициентов активности возводятся в степени, равные этим коэффициентам

**Константа растворимости** — константа гетерогенного равновесия, существующего между твердой фазой малорастворимого вещества ионного типа и его насыщенным раствором; численно равна произведению активностей ионов, образующихся в результате растворения малорастворимого вещества, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам перед ионами. Позволяет сравнивать малорастворимые соединения между собой по способности к растворению

**Константа скорости реакции** — скорость химической реакции при условии, что концентрации веществ, по которым измеряется скорость, равны 1 моль/л

**Константа нестойкости комплексного соединения** — константа равновесия, существующего в растворах комплексных соединений; численно равна отношению произведения активностей продуктов диссоциации внутренней координационной сферы к активности комплексного иона (или молекулы), в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Позволяет сравнивать прочность комплексов между собой

**Контактный потенциал** — скачок потенциала, возникающий в гальваническом элементе на границе раздела двух твердых фаз, практически всегда — металлов

**Конус Тиндаля** — светящийся конус, образующийся в лиозолях и аэрозолях при боковом освещении в результате светорассеяния

**Концентрация в основных молях** — величина, использующаяся для количественной характеристики растворов полимеров и аналогичная молярной концентрации. Численно равна отношению массы растворенного полимера к произведению молярной массы мономера, образующего данный полимер, и объема раствора

**Координационное число** — число σ-связей, образующихся между атомом-комплексообразователем и лигандами

**Координационные полиэдры** — молекулярные многогранники, вершинами которых служат лиганды, непосредственно связанные с центральным атомом-комплексообразователем; число вершин полиэдра равно координационному числу центрального атома, а его ребрами являются отрезки прямых, попарно соединяющих лиганды

**Коэффициент активности** — коэффициент пропорциональности в математическом выражении, связывающем активность и концентрацию. Показывает меру отклонения свойств реального раствора от свойств идеального раствора

**Коэффициент растворимости (растворимость)** — максимальная масса вещества, которая может раствориться в определенной массе растворителя, чаще всего в 100 г

**Кратные связи** — комбинации σ-связи и одной π-связи (двойная связь) или σ-связи и двух π-связей (тройная связь)

**Кривые титрования** — графики, показывающие зависимость между измеряемым в ходе титрования свойством раствора и объемом добавленного титранта; например в кислотно-основном титровании зависимость $pH = f(V_{титранта})$

**Криоскопический коэффициент растворителя** — коэффициент пропорциональности в математическом выражении, связывающем понижение температуры замерзания раствора и моляльную концентрацию. Формально определяется как понижение температуры замерзания раствора, в котором моляльная концентрация вещества равна 1 моль/кг, что неточно, так как закон Рауля соблюдается только для разбавленных растворов

**Кристаллографические системы (сингонии)** — классификация кристаллов по принципу симметрии элементарной ячейки кристалла, характеризующейся углами между кристаллографическими осями и отрезками, отсекаемыми гранью. Различают семь основных кристаллографических систем: кубическая, гексагональная, тетрагональная, тригональная, ромбическая, моноклинная, триклинная

**Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)** — минимальная концентрация ПАВ в растворе, при которой образуются устойчивые мицеллы, находящиеся в равновесии с неассоциированными частицами ПАВ: молекулами или ионами

**Кулонометрия** — физико-химический метод исследования, основанный на измерении количества электричества, затраченного в электролитической ячейке для электрохимического окисления или восстановления определяемого вещества. Различают потенциостатическую (при постоянном напряжении) и гальваностатическую (при постоянной силе тока) кулонометрию

**Лабильный комплекс** — комплекс, быстро вступающий в реакции замещения лигандов

**Лиганды** — частицы (анионы или молекулы), содержащие один или несколько донорных атомов, образующих вместе с центральным атомом внутреннюю координационную сферу комплексного соединения

**Лиозоли** — коллоидно-дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой

**Лиотропный ряд (ряд Гоффмейстера)** — последовательность ионов (чаще всего анионов) в порядке уменьшения их влияния на набухание белков

**Лиофильные золи** — системы с сильным взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Ранее к лиофильным системам относили растворы высокомолекулярных веществ и коллоидных ПАВ, поскольку в настоящее время растворы ВМС и растворы коллоидных ПАВ выделены в отдельные группы систем, термин лиофильные системы постепенно выходит из употребления

**Лиофобные золи** — системы со слабым взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой

**Макроциклический комплекс** — комплекс, образованный полидентатным циклическим лигандом («хозяин»), внутри которого размещается центральный атом («гость»)

**Максимально полезная работа** — работа, которую могла бы совершить система в гипотетическом обратимом процессе без учета работы расширения-сжатия (для изобарно-изотермического процесса)

**Массовая доля** — отношение массы растворенного вещества к массе раствора

**Массовая концентрация** — отношение массы растворенного вещества к единице объема раствора

**Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции** — реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных веществ

**Мембранное равновесие (равновесие Доннана)**— неравномерное перераспределение электролитов по разные стороны клеточных мембран, обусловленное наличием белков и избирательной проницаемостью мембран

**Металлолигандный гомеостаз** — постоянство, в определенных пределах, концентраций ионов эссенциальных *d*-металлов, поддерживаемое организмом путем изменения концентраций биолигандов

**Металлоферменты** — ферменты, содержащие в активном центре ионы эссенциальных *d*-металлов, преимущественно железа, меди, цинка, марганца и молибдена

**Металлоцены (сэндвичевые соединения)** — комплексы металлов с ненасыщенными углеводородами, существование которых обусловлено передачей металлу π-электронов кратной связи ненасыщенного углеводорода

**Метод молекулярных орбиталей** — один из подходов к описанию химической связи, в соответствии с которым молекулярные орбитали, которые могут быть связывающими и разрыхляющими, рассматриваются как результат комбинации атомных орбиталей

**Механизм реакции** — последовательность и характер элементарных стадий химических реакций

**Мицеллы** — электрически нейтральные кинетически самостоятельные единицы золей; состоят из электронейтрального агрегата, окруженного двойным электрическим слоем

**Моляльная концентрация** — отношение количества вещества к массе растворителя

**Молярная активность фермента** — количественная характеристика эффективности работы фермента, равная числу молекул субстрата, превращающихся в продукты реакции за единицу времени при условии полного насыщения фермента субстратом

**Молярная концентрация** — отношение количества вещества к объему раствора

**Молярная электрическая проводимость** — электрическая проводимость объема раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и заключенного между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м

**Мономолекулярный элементарный акт** — стадия механизма химической реакции, заключающаяся в распаде молекулы исходного вещества или частицы промежуточного вещества

**Мультиплетность** — число неспаренных электронов в атоме

**Набухание** — увеличение объема образца ВМС в результате поглощения жидкости; при ограниченном набухании форма образца не изменяется, при неограниченном набухании образуется раствор ВМС

**Насыщенный раствор** — раствор, находящийся в состоянии равновесия с избытком растворенного вещества

**Неионогенные ПАВ** — поверхностно-активные вещества, не диссоциирующие на ионы; являются преимущественно оксиэтилированными производными спиртов, кислот и других классов органических соединений

**Необратимые (по направлению) реакции** — реакции, при определенных условиях протекающие только в одном направлении

**Необратимый процесс** — любой реальный термодинамический процесс, т.е. такой процесс, протекание которого оставляет изменения в окружающей среде

**Несамопроизвольный (вынужденный, эндергонический) процесс** — процесс, протекающий в направлении, противоположном направлению установления равновесия, под влиянием внешних энергетических воздействий

**Неэлектролиты** — вещества, не диссоциирующие на ионы в растворе или расплаве

**Нуклоны (протон, нейтрон)** — частицы квантовой природы, из которых состоит ядро атома; протон имеет заряд $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл, условно принимаемый за +1 (относительный заряд), и массу покоя $1{,}673 \cdot 10^{-27}$ кг, условно принимаемую за 1 (массовое число); нейтрон — электронейтральная частица (относительный заряд 0) с массой покоя, примерно равной массе покоя протона $1{,}675 \cdot 10^{-27}$ кг (массовое число 1)

**Нулевое начало термодинамики** — постулат, утверждающий, что если две системы находятся в термическом равновесии с третьей системой, то они находятся в термическом равновесии друг с другом

**Обменный механизм образования ковалентной связи** — образование общей электронной пары в результате обобществления неспаренных электронов, принадлежавших до связывания разным атомам

**Обратимые (по направлению) реакции** — реакции, в ходе которых продукты вступают между собой в реакцию образования исходных веществ при тех же условиях, при которых они образовались

**Обратимый процесс** — гипотетический процесс, представляющий собой бесконечное множество равновесных состояний рассматриваемой термодинамической системы и не оставляющий каких-либо изменений в окружающей среде по его завершению

**Объемная доля** — отношение объема, приходящегося на данное вещество, к общему объему раствора

**Окислительно-восстановительная двойственность** — способность вещества выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя

**Окислитель** — атом, понижающий свою степень окисления, т. е. «принимающий» электроны. Окислителем называют часто также и группу атомов, в состав которой входит атом-окислитель (ион), и все вещество

**Онкотическое давление** — часть осмотического давления крови, обусловленная наличием белков и других частиц коллоидного размера

**Опалесценция** — оптическая неоднородность, характерный признак коллоидно-дисперсных систем, обусловленный светорассеянием: в проходящем свете лиозоли оптически прозрачны, как и истинные растворы, а в отраженном свете — оптически мутные, как грубодисперсные системы

**Орбиталь** — область пространства внутри атома, в которой сосредоточена большая часть заряда электрона. Орбиталь рассматривается как совокупность вероятных (примерно 90% от возможных) положений электрона

**Ориентационное взаимодействие** — электростатическое притяжение между диполями

**Осмоляльность и осмолярность** — активная концентрация частиц, не проникающих через идеальную полупроницаемую мембрану

**Осмос** — направленный самопроизвольный переход молекул растворителя через мембрану, разделяющую растворы с разными значениями концентрации растворенного вещества

**Осмотическое давление** — параметр системы, численно равный силе, приходящейся на единицу поверхности полупроницаемой мембраны, которую нужно приложить, чтобы предотвратить проникновение молекул растворителя в раствор

**Основное состояние атома** — устойчивое состояние атома, отвечающее его минимальной энергии

**Основные соли** — соли многокислотных оснований, катионы которых содержат один или несколько гидроксид-ионов и способны к частичной диссоциации, например $Fe(OH)_2Cl$ и $Fe(OH)Cl_2$

**Открытые системы** — термодинамические системы, обменивающиеся с окружающей средой и энергией, и веществом

**Параллельные реакции** — сложные реакции, для которых характерно одновременное протекание по крайней мере двух разных процессов с участием одних и тех же исходных веществ

**Параметр** — величина, характеризующая какое-либо физическое свойство вещества или процесса

**Пена** — лиофобная дисперсная система, состоящая из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды

**Пептизация** — вид химического диспергирования, процесс перевода свежеполученного при коагуляции осадка в золь под действием пептизаторов. Пептизацию можно рассматривать как процесс, обратный коагуляции, происходящий в результате дезагрегации частиц осадка до отдельных коллоидных частиц

**Первое начало термодинамики** — применяемый в термодинамике термин, соответствующий закону сохранения и превращения энергии; одной из эквивалентных формулировок является следующая: внутренняя энергия изолированной системы есть величина постоянная

**Переходное состояние** (активированный комплекс) — совокупность атомов, в которой старые связи еще до конца не разрушены, а новые связи еще не в полной мере образовались

**Период полупревращения** — время, за которое в реакцию вступает половина исходного вещества; для нестабильных изотопов аналогичная величина называется периодом полураспада

**Периодическая система элементов** — графическая форма представления периодического закона; состоит из групп (вертикальные ряды) и периодов (горизонтальные ряды) элементов

**Перманганатометрия** — метод титриметрического анализа, в котором в качестве титранта используется перманганат калия; прямое перманганатометрическое титрование используется для количественного определения восстановителей; обратное (второй титрант — оксалат

натрия или соль Мора) — для количественного определения окислителей

**Поверхности раздела фаз** — конечный по толщине слой, состав и термодинамические характеристики которого отличны от тех, которые свойственны объемам граничащих фаз. Поверхности раздела фаз между двумя жидкостями или между жидкостью и газом называются подвижными границами, а между твердым телом и любой другой фазой — неподвижными границами

**Поверхностная активность** — способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя; мерой поверхностной активности является первая производная поверхностного натяжения по концентрации, взятая со знаком минус

**Поверхностно-активные вещества (ПАВ)** — вещества, снижающие поверхностное натяжение растворителя, чаще всего — воды

**Поверхностное натяжение** — величина, численно равная энергии Гиббса, приходящейся на единицу площади поверхностного слоя и, следовательно, численно равная работе, которую необходимо совершить для образования единицы поверхности раздела фаз при постоянной температуре

**Поверхностно-неактивные вещества** — вещества, не снижающие или незначительно увеличивающие поверхностное натяжение растворителя, чаще всего — воды

**Поверхностные явления** — процессы, происходящие на границе раздела фаз и обусловленные особенностями состава и строения поверхностного слоя

**Полиамфолиты** — высокомолекулярные вещества, проявляющие двойственность в кислотно-основных взаимодействиях; важнейшими природными полиамфолитами являются белки

**Полиядерные комплексы** — комплексы, в составе которых имеется не менее двух координационных центров, т. е. центральных атомов с координированными лигандами; связи между отдельными координационными центрами осуществляются за счет мостиковых лигандов

**Полярография** — разновидность вольтамперометрии, в которой в качестве поляризующегося электрода используется ртутный капающий электрод

**Порог коагуляции** — минимальная концентрация электролита, вызывающая явную коагуляцию

**Порядок кинетического уравнения** — величина, показывающая, каким образом скорость реакции зависит от концентрации реагентов; численно равна сумме показателей степеней, в которые возведены

концентрации веществ в экспериментально найденном кинетическом уравнении

**Последовательные реакции** — сложные реакции, в которых образование конечного продукта реакции из исходных веществ происходит не непосредственно, а обязательно через ряд промежуточных продуктов

**Потенциал протекания** — разность потенциалов, возникающая при механическом перемещении дисперсионной среды относительно частиц дисперсной фазы; явление, обратное электроосмосу

**Потенциал седиментации** — разность потенциалов, возникающая при механическом перемещении частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды, например при оседании частиц

**Потенциалопределяющие ионы** — ионы, адсорбирующиеся на поверхности твердого тела и придающие ей электрический заряд; часть двойного электрического слоя, ионы которого наиболее прочно удерживаются поверхностью твердого тела за счет межмолекулярных взаимодействий

**Потенциометрическое титрование** — индикация точки эквивалентности по изменению величины ЭДС гальванического элемента при добавлении титранта в электролит измерительного электрода, содержащий определяемое вещество

**Потенциометрия** — совокупность физико-химических методов, основанных на измерении электродвижущей силы специальным образом составленных гальванических элементов

**Правило Вант-Гоффа** — правило, устанавливающее, что скорость большинства реакций увеличивается приблизительно в 2—4 раза при увеличении температуры на 10 °С

**Правило выравнивания полярностей (правило Ребиндера)** — правило, в соответствии с которым адсорбция идет в сторону выравнивания полярностей контактирующих фаз и тем сильнее, чем больше начальная разность полярностей

**Правило Гунда** — правило, устанавливающее, что заполнение электронами *p*-, *d*- и *f*-подуровней в невозбужденных атомах осуществляется таким образом, чтобы мультиплетность атома была максимальной

**Правило Панета—Фаянса** — правило, устанавливающее, что из раствора преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решетки твердой фазы, или им изоморфные

**Правило Траубе** — эмпирическое правило, устанавливающее, что в области низких концентраций поверхностная активность веществ

одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3,2 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу $—CH_2—$

**Правило Шульце–Гарди** — правило, устанавливающее, что коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона, а коагулирующим действием обладает ион, заряженный одноименно с противоионом, т.е. ион, который заряжен противоположно грануле мицеллы

**Правильность результата** — метрологическая характеристика химического анализа, отражающая близость к нулю систематической погрешности, т.е. близостью полученного результата к истинному, или действительному, т.е. принятому за истинный

**Предельная молярная электрическая проводимость иона** — величина, прямо пропорциональная его электрической подвижности; количество электричества, переносимое 1 моль эквивалента иона в 1 секунду

**Предэкспоненциальный множитель** — коэффициент в уравнении Аррениуса, совпадающий по смыслу с константой скорости гипотетической реакции с величиной энергии активации, равной 0, т. е. реакции, при которой все столкновения реагирующих частиц являются эффективными

**Приведенная вязкость** — количественная характеристика вязкости растворов, равная отношению удельной вязкости к концентрации полимера в основных молях

**Принцип Паули** (принцип запрета, принцип исключения) — фундаментальный квантово-механический принцип, в соответствии с которым в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел

**Принцип смещения химического равновесия (принцип Ле Шателье)** — закономерность, отражающая направление изменения равновесия при внешних воздействиях на систему, находящуюся в равновесии: равновесие смещается в направлении, уменьшающем эффект воздействия

**Принцип энергетического сопряжения** — термин, применяющийся преимущественно в биологической химии и отражающий возможность протекания анаболических процессов: энергия, необходимая для протекания эндергонической реакции поступает за счет осуществления экзергонической реакции, причем в этих двух реакциях есть общее вещество, называемое интермедиатом

**Противоионы** — ионы двойного электрического слоя, имеющие заряд, противоположный заряду потенциалопределяющих ионов, и распределяющиеся между адсорбционным и диффузными слоями

**Простые реакции** — реакции, осуществляемые посредством однотипных элементарных актов

**Протолитическая буферная система** — система, поддерживающая в определенных пределах постоянство pH при добавлении небольших количеств кислот и оснований, а также при разбавлении

**Работа** — упорядоченная форма передачи энергии, связанная с изменением внешних (объем, давление) параметров состояния системы; при передаче энергии в форме работы одно тело (система) развивает определенным образом направленную силу, за счет которой производится работа над другим телом (системой), к которому эта сила приложена

**Размерность** — произведение символов, соответствующих основным величинам СИ, возведенных в требуемые степени; показывает связь данного параметра с физическими величинами, положенными в основу СИ

**Растворы** — гомогенные системы переменного состава

**Реакции диспропорционирования** — реакции, в которых и окислителем, и восстановителем являются атомы одного и того же элемента в одной степени окисления (обязательно промежуточной), находящиеся в составе одной молекулы

**Реакция нейтрализации** — реакция кислот и оснований между собой

**Редокс-буферные системы** — буферные системы, поддерживающие в организме соотношение концентраций окислителей и восстановителей на заданном уровне, обеспечивающие такие значения редокс-потенциалов биосистем, которые необходимы для их нормального функционирования

**Редокс-потенциал** — скачок потенциала, возникающий на границе раздела фаз в редокс-электроде, т.е. между инертным металлом, чаще всего платиной, и водным раствором, содержащим одну или несколько редокс-пар (применение термина по отношению к отдельно взятому веществу недопустимо)

**Редокс-электрод** — полуэлемент, образованный инертным металлом, чаще всего платиной, и редокс-системой

**Релаксационное торможение** — торможение движения ионов в электрическом поле, обусловленное асимметрией ионной атмосферы, т.е. накоплением зарядов противоположного знака в пространстве за данным ионом

**Самопроизвольный (экзергонический) процесс** — процесс, протекающий в направлении установления равновесия, т.е. характеризующийся

убылью энергии Гиббса и, следовательно, осуществимый без каких-либо внешних воздействий энергетического характера

**Свободно-дисперсные системы** — дисперсные системы, характеризующиеся слабым взаимодействием между частицами дисперсной фазы, которые обособлены и могут достаточно свободно перемещаться относительно друг друга

**Связанно-дисперсные системы** — дисперсные системы, характеризующиеся сильным взаимодействием между частицами дисперсной фазы, которые образуют пространственную сетку, препятствующую текучести

**Седиментационная устойчивость** — устойчивость частиц дисперсной системы к оседанию под действием силы тяжести

**Седиментационное равновесие** — математическое выражение, устанавливающее зависимость между скоростью оседания (седиментации) частиц дисперсной фазы, их размером, вязкостью дисперсионной среды и разностью в плотностях между дисперсной фазой и дисперсионной средой; применяют для определения фракционного состава полидисперсных систем, а также в диагностике (определение скорости оседания эритроцитов)

**Силовой показатель** — десятичный логарифм константы кислотности, взятый со знаком минус

**Сильные электролиты** — вещества, способные диссоциировать нацело, что означает, что вещество в растворе существует практически только в ионном виде

**Синерезис** — уменьшение объема геля, сопровождающееся выделением жидкой фазы и уплотнением структурной сетки

**Систематический анализ ионов** — качественный анализ сложных смесей ионов, основанный на их предварительном разделении на аналитические группы и подгруппы с помощью групповых реагентов

**Скачок титрования** — резкое изменение свойства раствора при незначительном добавлении титранта (в пределах одной капли)

**Скорость реакции** — изменение концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени (для гомогенных реакций). Различают истинную скорость, которая математически описывается первой производной концентрации по времени, и среднюю скорость в интервале времени, определяемую как отношение разности концентраций к разности времени

**Слабые электролиты** — вещества, диссоциирующие в незначительной степени, это означает, что преобладающей формой их существования в растворе является молекулярная

**Сложные реакции** — реакции, осуществляемые посредством разнотипных элементарных актов

**Солевой мостик** — промежуточный концентрированный раствор электролита, в котором коэффициенты диффузии катионов и анионов максимально близки друг другу (чаще всего KCl, $NH_4NO_3$), помещаемый между электролитами полуэлементов гальванического элемента при потенциометрических измерениях; применяется для минимизации диффузионного потенциала

**Солевой эффект** — увеличение растворимости малорастворимого электролита за счет увеличения ионной силы раствора в присутствии солей, не содержащих ионов, входящих в состав малорастворимого электролита

**Солидозоли** — коллоидно-дисперсные системы с твердой дисперсионной средой

**Солюбилизация** — самопроизвольный переход нерастворимых или малорастворимых низкомолекулярных соединений в водную фазу в присутствии коллоидных ПАВ

**Сорбент** — твердое тело (реже — жидкость), поглощающее вещества из окружающей среды без точно установленного механизма

**Сорбция** — сложный физико-химический процесс, включающий адсорбцию, абсорбцию и капиллярную конденсацию

**Способ титрования** — порядок использования титрантов и вспомогательных реагентов в титриметрическом анализе. При прямом титровании титрант прибавляют непосредственно к анализируемому раствору. При косвенном титровании к анализируемому раствору добавляют нефиксируемый избыток вспомогательного реагента, а оттитровывают продукт реакции. При обратном титровании к анализируемому раствору добавляют фиксированный избыток вспомогательного титранта и затем оттитровывают его остаток основным титрантом

**Сродство к электрону** — энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к изолированному атому данного элемента в газообразном состоянии, относится к 1 моль электронов и измеряется в кДж/моль.

**Стабилизаторы дисперсных систем** — вещества, повышающие агрегативную устойчивость путем модификации поверхности частиц дисперсной фазы и снижения поверхностного конфликта между ними и дисперсионной средой. Стабилизаторами часто являются ПАВ, лиофилизирующие поверхность диспергированных частиц для систем с полярной дисперсионной средой (чаще — водой) или повышающие

гидрофобные свойства поверхностей для систем с неполярными дисперсионными средами

**Стандартная ЭДС гальванического элемента** — электродвижущая сила гальванического элемента, при условии, что активности ионов в полуэлементах равны 1

**Стандартная энтальпия образования вещества** — изменение энтальпии, сопровождающее образование 1 моль вещества в стандартных условиях из простых веществ, взятых в устойчивых модификациях

**Стандартная энтальпия реакции** — изменение энтальпии в ходе реакции, отнесенное к количествам веществ, записанных в термохимическом уравнении реакции, при условии, что исходные и конечные вещества находятся в стандартных состояниях

**Стандартная энтальпия сгорания вещества** —уменьшение энтальпии при окислении в избытке кислорода 1 моль вещества, взятого в стандартном состоянии, до конечных продуктов окисления: оксида углерода(IV), воды, азота, оксида серы(IV)

**Стандартное отклонение** (или средняя квадратичная ошибка) — мера воспроизводимости метода

**Стандартное состояние** — физическое состояние индивидуальной жидкости или твердого тела, в котором они существуют при давлении в 1 атм (101 325 Па) и данной температуре. Для газов и паров стандартное состояние отвечает гипотетическому состоянию, в котором газ при давлении в 1 атм подчиняется законам идеальных газов, при данной температуре

**Стандартный электродный потенциал** — скачок потенциала на границе раздела металл — раствор соли этого металла с активностью ионов $M^{z+}$, равной 1

**Стационарное состояние** — постоянство параметров при постоянной скорости обмена системы с окружающими средой веществом и энергией

**Стеклянный электрод** — ионоселективный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов гидроксония в растворе; рабочей частью является мембрана из специального стекла

**Степень ионизации** — количественная характеристика способности молекулярного электролита к диссоциации; численно равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул, находившихся в растворе

**Степень набухания** — отношение прироста объема набухшего образца ВМС к его исходному объему

**Степень окисления** — величина, равная условному заряду атома в сложном веществе, вычисленному из предположения, что все общие электронные пары смещены к атомам более электроотрицательных элементов, т. е. все ковалентные связи стали ионными

**Стерический фактор** — факультативный множитель в уравнении Аррениуса, учитывающий взаимную ориентацию достаточно крупных частиц в момент столкновения

**Стехиометрия** — раздел химии, изучающий количественные отношения между участниками реакции

**Суспензия** — грубодисперсная система, состоящая из твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды

**Теория ЖМКО (жестких и мягких кислот и оснований)** — концепция, в соответствии с которой жесткие кислоты (трудно поляризуемые акцепторы электронов) преимущественно координируют жесткие основания (трудно поляризуемые доноры электронов), а мягкие кислоты (легко поляризуемые акцепторы электронов) — мягкие основания (легко поляризуемые атомы-доноры электронов)

**Теория поля лигандов** — концепция, объясняющая существование низкоспиновых и высокоспиновых комплексов искажением взаимной ориентации *d*-орбиталей центрального атома в поле лигандов и связанным с этим расщеплением *d*-подуровня по энергии

**Теплота** — неупорядоченная форма передачи энергии от одной системы к другой, осуществляемая посредством совокупности микроскопических процессов взаимодействия (столкновений) молекул в ходе их теплового движения

**Термодинамическая вероятность** — число возможных микросостояний, соответствующее данному макроскопическому состоянию; характеризуется числом равновероятных распределений частиц, из которых состоит система

**Термодинамическая система** — тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела.

**Термодинамический процесс** — переход системы из одного состояния в другое, сопровождающееся изменением параметров

**Тиксотропия** — способность дисперсных систем к обратимым изотермическим переходам золь ⇆ гель при механических воздействиях

**Титрант** — раствор с точно известной концентрацией, который постепенно вводят в анализируемый раствор до достижения точки эквивалентности

**Титриметрический анализ** — метод количественного анализа, основанный на измерении количества вещества реагента (чаще всего объе-

ма раствора с точно известной концентрацией), необходимого для взаимодействия с определяемым компонентом в растворе

**Токсичные элементы** — элементы с низкими токсическими дозами, не относящиеся к эссенциальным элементам

**Точка эквивалентности** — момент титрования, в который количество вещества эквивалента анализируемого вещества равно количеству вещества эквивалента титранта

**Третье начало термодинамики (постулат Планка)** — постулат, утверждающий, что при абсолютном нуле энтропия правильно образованного кристалла чистого вещества равна нулю

**Удельная электрическая проводимость раствора** — электрическая проводимость раствора, заключенного в объеме между двумя электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м и с площадью 1 $м^2$

**Ультрамикроскоп** — микроскоп, отличающийся от обычного микроскопа тем, что объект исследования наблюдается в рассеянном свете

**Ультрафильтрация** — диализ, осуществляемый под давлением, градиент которого создается либо повышением давления во внутреннем сосуде (содержащим очищаемую дисперсную систему), или разрежением во внешнем сосуде (содержащим растворитель)

**Уравнение Аррениуса** — математическое выражение, устанавливающее зависимость между скоростью химической реакции, частотой столкновения частиц в системе и энергией активации

**Уравнение буферной системы** — уравнение, выражающее зависимость pH буферного раствора от состава буферной системы, т.е. от природы и количественных соотношений компонентов

**Уравнение Дебая—Хюккеля (предельный закон Дебая)** — математическое выражение, устанавливающее зависимость между коэффициентом активности и ионной силой для разбавленных растворов (с ионной силой, не превышающей 0,02 моль/кг)

**Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра** — математическое выражение, устанавливающее зависимость между величиной адсорбции и концентрацией адсорбтива при установлении адсорбционного равновесия

**Уравнение изотермы реакции** — математическое выражение, устанавливающее зависимость между изменением энергии Гиббса реакции и активностями (в первом приближении — концентрациями) исходных веществ и продуктов реакции при постоянной температуре

**Уравнение изобары реакции** — математическое выражение, отражающее влияние температуры на величину константы химического равновесия

**Уравнение Клаузиуса—Клапейрона** — математическое выражение, отражающее зависимость равновесного давления пара над жидкостью от температуры

**Уравнение Михаэлиса—Ментен** — уравнение, показывающее количественное соотношение между скоростью ферментативной реакции и концентрацией субстрата

**Уравнение Нернста** — уравнение, устанавливающее зависимость потенциала от природы редокс-системы, активности ее компонентов и температуры

**Уравнение Оствальда (закон разбавления Оствальда)** — математическое выражение, показывающее зависимость степени ионизации слабого электролита от его концентрации

**Уравнение состояния** — математическое выражение, устанавливающее функциональную зависимость между параметрами, определяющими состояние системы

**Уравнение Штаудингера** — математическое выражение, отражающее зависимость между характеристической вязкостью и молярной массой полимера

**Уравнение Эйнштейна—Смолуховского** — математическое выражение, характеризующее интенсивность броуновского движения с помощью среднего квадратичного проекции смещения частицы

**Фаза** — часть гетерогенной системы, имеющая физические границы раздела

**Фактор эквивалентности** ($f_z$ — величина, показывающая, какая доля реальной частицы (молекулы, иона, атома, радикала) соответствует эквиваленту

**Ферменты** — катализаторы биохимических реакций, имеющие белковую природу

**Ферментные электроды** — электроды, в пластифицированных мембранах которых иммобилизованы ферменты; применяются для потенциометрического определения субстратов биохимических реакций

**Фотометрия** — физико-химический метод анализа, основанный на измерении избирательного поглощения инфракрасного, видимого или ультрафиолетового излучения молекулами определяемого соединения или его производного, полученного в ходе реакции

**Функция состояния** — параметр системы, изменение которого в ходе процесса зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода, т. е. характера и последовательности отдельных этапов процесса

**Характеристическая вязкость** — приведенная вязкость бесконечно разбавленного раствора

**Хелатные комплексы** — комплексы с полидентатными лигандами, в которых лиганд образует с атомом-комплексообразователем один или несколько циклов

**Хелатотерапия** — выведение ионов-токсикантов из организма под действием веществ, образующих с ионами-токсикантами хелатные комплексы

**Хемосорбция** — вид адсорбции, при которой между адсорбентом и адсорбтивом возникает химическое взаимодействие

**Химическая связь** — электронный феномен, заключающийся в том, что по крайней мере один электрон, находившийся в силовом поле своего ядра, оказывается в силовом поле другого ядра или нескольких ядер одновременно. При образовании химической связи энергия всегда выделяется, т.е. энергия образующейся частицы должна быть меньше суммарной энергии исходных частиц

**Химический потенциал** — парциальная молярная энергию Гиббса вещества; химический потенциал данного вещества отражает изменение энергии Гиббса при добавлении 1 моль этого вещества в изучаемую систему

**Химический эквивалент** — реальная или условная частица вещества, которая в обменной реакции вступает в реакцию с одним протоном или замещает его в соединениях, а в окислительно-восстановительных реакциях отдает или присоединяет один электрон

**Химическое равновесие** — динамическое состояние закрытой системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, что обеспечивает постоянство концентраций всех веществ в системе

**Хлорсеребряный электрод** — электрод сравнения, состоящий из серебряной проволоки с нанесенным слоем хлорида серебра, погруженной в раствор хлорида калия с точно известной концентрацией (чаще всего 0,1 моль/л, 1 моль/л или насыщенный)

**Хроматография** — динамический метод анализа, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции

**Центральный атом (атом-комплексообразователь)** — атом или ион, преимущественно металла, образующий вместе с координированными вокруг него лигандами внутреннюю координационную сферу комплексного соединения

**Частичная концентрация** — величина, аналогичная молярной концентрации, применяемая для количественной характеристики колло-

идных растворов; численно равна отношению массы дисперсной фазы к произведению средней массы одной частицы дисперсной фазы на объем золя.

**Эбулиоскопический коэффициент растворителя** — коэффициент пропорциональности в математическом выражении, связывающем повышение температуры кипения раствора и моляльную концентрацию. Формально определяется как повышение температуры кипения раствора, в котором моляльная концентрация вещества равна 1 моль/кг, что неточно, так как закон Рауля соблюдается только для разбавленных растворов

**Экзоосмос** — осмотическое передвижение воды из клетки в жидкость, окружающую клетку (клетка помещена в гипертонический раствор)

**Экзотермические реакции** — реакции, сопровождающиеся выделением теплоты ($\Delta H_r < 0$)

**Экстенсивные параметры** — параметры, численные значения которых зависят от размера системы (например, масса, количество вещества)

**Электрическая подвижность** — скорость движения иона в электрическом поле при градиенте потенциала 1 В/м

**Электрод сравнения** — электрод, потенциал которого стабилен и воспроизводим, а протекающий в нем электрохимический процесс максимально близок к обратимому; применяют в потенциометрии для измерения ЭДС. Наиболее употребителен хлорсеребряный электрод сравнения

**Электродвижущая сила гальванического элемента** — алгебраическая сумма скачков потенциалов на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы (применение термина ЭДС по отношению к реакции недопустимо)

**Электродный потенциал** — скачок потенциала, возникающий на границе раздела металл — раствор, содержащий катион этого металла

**Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал)** — скачок потенциала на поверхности скольжения в дисперсных системах; обусловливает существание электрофореза и других электрокинетических явлений

**Электролитическая диссоциация** — самопроизвольный распад электролитов на ионы в растворе или в расплаве

**Электролиты** — вещества, способные к образованию проводников второго рода. Электролитами называют также и сами растворы и расплавы, содержащие ионы.

**Электрон** — стабильная элементарная частица квантовой природы, образующая атом, с массой покоя $0{,}911 \cdot 10^{-31}$ кг (поскольку масса покоя электрона на порядки меньше массы покоя протона и нейтрона, массовое число электрона принимается за 0) и зарядом $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл, противоположным по знаку заряду протона (относительный заряд электрона –1). Состояние электрона в атоме описывается системой четырех квантовых чисел

**Электронная конфигурация атома** — распределение электронов атомов по орбиталям, объединенным в энергетические уровни и подуровни

**Электроосмос** — перемещение в электрическом поле дисперсионной среды относительно неподвижных, в определенных пределах, частиц дисперсной фазы

**Электроотрицательность** — способность атомов смещать в свою сторону электроны при образовании химической связи

**Электрофорез** — перемещение в электрическом поле частиц дисперсной фазы относительно неподвижной, в определенных пределах, дисперсионной среды

**Электрофоретическое торможение** — торможение иона при его перемещении в электрическом поле встречным потоком воды, входящей в состав гидратных оболочек противоположно заряженных ионов и перемещающихся в направлении, противоположном движению данного иона. Катионы тормозятся гидратными оболочками анионов, а анионы — гидратными оболочками катионов

**Элементарный акт** — единичный акт взаимодействия или превращения частиц, в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных веществ

**Эмульсия** — грубодисперсная система, состоящая из жидкой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды

**Эндемические микроэлементозы** — патологические процессы, вызванные дефицитом, избытком и дисбалансом микроэлементов в окружающей среде и как следствие в организме человека или сельскохозяйственных животных.

**Эндоосмос** — осмотическое передвижение воды из жидкости, окружающей клетку, внутрь клетки (клетка помещена в гипотонический раствор)

**Эндотермические реакции** — реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты ($\Delta H_r > 0$)

**Энергетический подуровень** — совокупность орбиталей с одинаковыми значениями главного и орбитального квантовых чисел

**Энергетический уровень** — совокупность орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа

**Энергия активации реакции** — энергетический барьер, который должны преодолеть исходные вещества по пути превращения в продукты реакции

**Энергия Гиббса** — функция состояния, изменение которой в обратимом изобарно-изотермическом процессе равно максимальной полезной работе

**Энергия ионизации** — количество энергии, необходимое для отрыва наименее прочно связанного с ядром электрона от изолированного невозбужденного атома данного элемента в газовой фазе

**Энтальпия** — функция состояния, изменение которой равно теплоте изобарного процесса

**Энтропия** — функция состояния, изменение которой равно приведенной теплоте обратимого изотермического процесса

**Эссенциальные (биогенные) элементы** — элементы, без которых жизнь в ее изученных формах невозможна; в более узком смысле — жизненно необходимые элементы для организма человека

***s*-Элементы** — элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами *s*-подуровня; к ним относятся в каждом периоде по два первых элемента, образующих IA—IIA группы

***p*-Элементы** — элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами *p*-подуровня; к ним относятся в каждом периоде (кроме первого) по шесть последних элементов, образующих IIIA—VIIIA группы

***d*-Элементы** — элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами *d*-подуровня; к ним относятся в каждом периоде, начиная с 4-го, по десять элементов, расположенных между *s*- и *p*-элементами и образующих B группы Периодической системы

***f*-Элементы** — два семейства по 14 элементов (лантаноиды и актиноиды), в атомах которых происходит заполнение электронами *f*-подуровня, и находящиеся в 6-м и 7-м периодах

**σ-связь** — связь, возникающая в результате перекрывания электронных плотностей по линии, проходящей через центры атомов

**π-связь** — связь, образующаяся при боковом перекрывании любых орбиталей, кроме *s*-орбиталей

**0–10**
1,4,3,6-Диангидро-D-сорбита динитрат 421
1-Нитрозо-2-нафтол 529
1,10–Фенантролин 703, 747, 879

**A**
Абсорбция 778сл, 820, 836, 838–840
Адсорбент 397, 776сл, 786, 788, 896
Адсорбтив (адсорбат) 776, 777, 779–784
Адсорбция 769–773, 771–781, 783–785, 866
– избирательная 784, 805, 817, 835
– ионообменная 786
– молекулярная 780
– предельная 772–774, 783
Азот (элемент) 24, 28, 29, 31, 35, 36, 40, 48, 49, 54, 93, 96, 162, 296–300, 303, 310, 314, 318, 325, 338, 344, 355, 359, 360, 370, 371, 400, 403сл, 408, 409сл, 422, 423, 436, 473, 511, 538, 548, 558, 657, 663–665, 668, 671, 672, 732
– молекулярный 34, 43, 48, 162, 252, 253, 255, 298, 341, 345, 352, 386, 404, 409–412, 414, 418, 424, 458, 514, 536, 541, 704, 778
Азота оксиды 95, 96, 202, 205, 252–254, 331, 370, 371, 405, 406, 410, 412, 414, 417сл, 424, 445, 446, 448, 449, 451, 699, 704, 749, 882
Азота(III) фторид 93
Аквакомплекс 65, 312, 378, 495, 504, 505, 547, 559, 649, 653, 730
Акт элементарный 201, 224
– бимолекулярный 202, 221
– мономолекулярный 201
Активность вещества 179, 183, 250, 576, 624
– иона 265, 576, 625, 628, 629, 631, 650, 690–692, 698, 734, 747, 874, 876–878, 881
– поверхностная 764, 766, 767, 812
Актиний 299, 495
Актиноиды 496, 643
Аланин 388
Ализарин 380
Алкиларилсульфонаты 469
Алкилсульфаты 469
Алкалиемия 609
Алкалиметрия 124, 134 сл
Алкалоз 609, 610
Алкогольдегидрогеназа 226, 563, 564, 663
Алюминиды 371
Алюминий 25, 28, 30, 31, 41, 92, 296–298, 303, 304, 309, 311, 365, 369сл, 377сл, 422, 425, 641, 665, 778
Алюминия арсенид 438
– ацетат 379
– гидроксид 372, 377–379, 671, 729, 788
– иодид 371
– ион 30, 31, 87, 263, 313, 327, 328, 330, 465, 578, 645, 729
– карбид 370, 371
– комплексы 309, 311, 327, 328, 650, 651
– метагидроксид 377

– оксид 372, 377, 411, 778, 831, 878
– ортофосфат 380, 641, 729, 788
– силикаты (алюмосиликаты) 346, 377, 379, 782, 790
– стеарат 379
– сульфат 379
– сульфид 85, 460, 590
– фосфид 371
– фторид 41, 42
– хлорид 377–379, 481
Алюминоз 380
Амаванадин 300
Амальгамы 557, 562, 567, 570
Америций 298
Аминокислоты 225, 299, 319, 387, 388, 409, 413, 415, 471, 584, 663, 667, 742, 765, 788, 823, 870, 879
Аминопропионитрил 672, 673
Аммиак 55, 80, 81, 86, 87, 93, 254, 311, 313, 323, 327–330, 338, 341, 405, 410сл, 418, 424, 445, 463, 482, 522, 532, 536, 537, 545, 555, 556, 558, 560, 571, 579, 585, 590, 594, 596, 656, 702–704, 717, 730, 732, 737, 738, 746, 778, 806, 882
Амминокомплексы 309–312, 318, 328, 482, 522, 532, 536, 546, 548, 549, 555, 560, 561, 656, 702–704, 730, 751, 894
Аммония ацетат 590
– гидрокарбонат 414
– гидрофосфат 430, 436
– дигидрофосфат 430, 436
– ион 37, 40, 86, 87, 263, 310, 327, 330, 353, 403, 412, 414, 415, 465, 560, 579, 594, 700, 704, 751, 790, 879, 881
– карбонат 482, 738
– молибдат 437
– нитрат 202, 246, 246, 414, 417, 422, 696
– ортофосфат 430
– пероксодисульфат 518
– сульфат 867
– сульфид 460, 508
– фосфомолибдат 437
– фторид 590
– хлорид 86, 596, 610, 832
– цианид 590
Аммония–магния фосфат 356, 641
Амфолиты 584
Анилин 81, 579, 888
Аниониты 785–788, 790, 879
Анод гальванического элемента 695, 696, 745, 746
Антиоксиданты 716
Антипирин 423, 424
Аргентометрия 124, 142, 555
Аргиназа 227, 517, 518
Аргинин 418, 517, 652, 852
Аргон 25, 53, 445
Арсенат-ион, арсенаты 406, 437, 438
Арсенит-ион, арсениты 407, 437, 438, 672
Арсеноз 439
Арсин 55, 405, 437, 438, 440, 836
Аспарагин 415, 652
Астат 36, 299, 370
Атом донорный 313, 325, 355, 538, 663, 672
– центральный (атом-комплексообразователь) 309, 313, 314, 317, 319–323, 325, 326, 355, 494, 732
Ацетальдегид 674, 734
Ацетарсол 439
Ацетат-ион, ацетаты 83, 87, 263, 327, 331, 357, 582, 594, 734, 857
Ацетон 244, 764
Ацидемия 609
Ацидиметрия 124, 128сл
Ацидоз 609–611, 790
Ауранофин 554, 555, 679
Аэрозоли 77, 463, 798, 813, 837, 838

**Б**
Барбитураты 609, **709**, 807
Барий 93, 303, 351сл, 365, 643
Бария гидроксид 81, **354**
– ион 142, 263, **312**, **327**, 330, 354, 356, 357, **636**, **785**, 828
– карбид 353
– карбонат 365, **366**, **626**
– комплексы 651
– манганат 366
– оксалат 625, 626
– оксид 353, 354, **366**
– ортофосфат 355, **626**, 636
– пероксид 92, 141, **353**
– полисульфиды 460
– сульфат 355, 365, **366**, 457, 626, 643, 785
– сульфит 625, 626
– хлорид 330, 469, **470**, 785, 832
– хромат 357
Белки 53, 247, 299, **360**, 361, 363, 381, 409, 467, 511, **524**, 527, 528, 552, 554, **564**, **566**, 570, 666, 667, 671, 746, **763**, 765, 775, 776, 790, 805, **807**, 813, 823, 833, 852, 853, **858**–861, 864–868, 882, **882**, **894**, 897
– железосеросодержащие (ЖСБ) 315, 523
– железосодержащие **523**, 524
– кальцийсвязывающие 364
– марганецсодержащие 517
– медьсодержащие **459**, 551–553
– молибденсодержащие 511
– никельсодержащие **531**
– цинксодержащие **563**, 564
Бензол 73, 244, 249, **250**, 272, 275, 312, 317, 427, **473**–475, 477, 478, 482, 764, **801**, 844
Бериллий 22, 24, 26, **28**–30, 33, 92, 307, 335, 351 сл, **357**, 358, 369, 641, 691
Бериллиоз 358
Бериллия гидроксид **353**
– ион 65, 335, 677, **691**
– карбид 353
– оксид 353, 354
– ортофосфат 358, 641
– фторид 33, 34, 353
Биолиганды 548, 668, 669, 671–674, 678, 748
Биосфера 296, 565
Бор 23, 24, 28, 30, 36, 41, 300, 303, 304, 369сл
Бора соединения 33, 34, 370сл, 878
Бороз 376
Боромицин 300
Бром 17, 31, 32, 35, 36, 93, 303, 304, 309, 337, 369–371, 473–475, 477–482, 485, 486, 532, 540, 541, 557, 701, 717, 889
Брома оксиды 445, 478
Брома(VII) фторид 371
Броматометрия 124, 142
Бромат-ион и броматы 481, 521, 701
Бромид-ион 32, 82, 142, 143, 263, 309, 311, 323, 325, 327, 330, 331, 455, 477, 481, 482, 485, 701, 707, 745, 747, 879, 881
Бромизм 486
Бромоводород 38, 55, 95, 477
Бромтимоловый синий 593
Бура 128, 374
Буфер (буферная система) 392, 594, 598
– аммиачный 594, 596, 607
– ацетатный 594, 596
– белковый 605, 607
– гемоглобиновый 605, 606, 609
– гидрокарбонатный 605–607, 609
– глутатионовый 716
– кальциевый 640
– протолитический 594, 877
– редокс 715,716
– редокс-гетерогенный 746, 880
– фосфатный 596, 605, 606–608

**В**
Валентность 24
Валин 660
Валиномицин 349, 879
Ванадий 26, 28, 300, 302, 307, 316, 337, 491–493, 499сл, 503, 680, 691
Ванадия соединения 500–503, 889
Ванадоциты 300
Вероятность термодинамическая 170, 171
Вещества высокомолекулярные (ВМС) 880, 804, 852сл
– поверхностно-активные (ПАВ) 469, 764–769, 773, 774, 781, 782, 784, 790, 801, 835, 839–842, 896
– коллоидные 800, 842–844
– поверхностно-неактивные 764–766, 773
– фосфорорганические 435, 436
Взаимодействия межмолекулярные (вандерваальсовы силы) 52сл, 63, 245, 336, 386, 658, 765, 776, 781, 799, 800, 803, 824–826, 828, 830, 843, 855–857, 867, 896
Висмут 28, 369, 370, 403–406, 442, 443, 641, 676, 887
Висмута(III) гидроксид 408
– ион 330, 836
– комплексы 650, 651
– нитрат основной 442
– оксид 408, 443
– оксихлорид 443
– субгаллат 442, 679
– субсалицилат 442, 679
– сульфид 405, 442, 641, 643
– хлорид 408
Висмута трикалия дицитрат 442
Висмутил-ион 408, 442
Висмутин 405
Витамин $B_1$ 463
Витамин $B_{12}$ 302, 526–528, 677, 679
Вода 55, 56, 64, 71, 73, 87, 137, 139, 141, 162, 211, 240сл, 284, 297, 298, 311, 313, 323, 325, 338, 339, 342, 346, 353, 354, 360, 364, 371, 373, 375, 383, 388, 397, 398, 400, 402, 406, 407, 420, 422, 427, 429, 430, 443, 450, 454, 456, 458, 462–464, 475, 476, 480, 493, 495, 501, 506, 514, 521, 535, 541, 543, 547, 549, 553, 558, 559, 575сл, 657, 663–665, 669, 687, 688, 699, 702–704, 712, 728, 733, 734, 736, 749, 764, 778, 782, 786, 797, 801, 803, 816, 822, 843, 845, 855–857, 870, 875, 887
– строение молекулы 44
– тяжелая 339
Водород (элемент) 17, 21, 26, 33–36, 39, 49, 53, 63, 65, 80, 92, 93, 296–300, 303, 335, 336, 369, 406, 452, 479, 512, 710, 712, 732
– атомарный 336, 337, 533
– молекулярный 37, 47, 253, 336–338, 341, 345, 353, 373, 384, 386, 410, 456, 475, 533, 541, 697, 698, 703, 734, 743, 778, 887
Водорода ионы 22, 47–49, 263, 267, 336
– пероксид 92, 138, 141, 223–225, 328, 330, 384, 449–451, 463, 475, 476, 480, 498, 499, 512, 579, 704, 706, 712, 713, 715, 716
Волна полярографическая 892
Вольтамперометрия 874, 889сл
Вольфрам 492, 493, 504, 505, 507–509, 511, 680, 875
Вольфрама соединения 505, 507–509

Воспроизводимость 113
Восстановители 94, 337, 338, 359, 375, 389, 394, 399, 405, 408, 414, 416, 418, 419, 427–429, 433, 438, 450, 451, 453, 454, 458, 461, 466, 477, 480, 493, 500, 505, 515, 516, 520, 536, 544, 545, 547, 550, 560, 687, 694, 699, 706, 707, 711, 713, 716, 717, 733, 744
Время удерживания 899
Высаливание 867
Вязкость 248, 457, 458, 808, 809, 811, 823, 837, 839, 861–864, 866

## Г

Гадолиний 495, 496, 679
Газ(ы) благородные 29, 31, 36, 52, 299, 369, 370, 372, 409, 445, 458, 474
– идеальный 163
Галлий 369сл, 380, 381, 666
Галлия соединения 371, 373
Галогенид-ионы 94, 142, 143, 313, 481, 482, 536, 546
Галогеноводороды 38, 254, 474, 477, 535, 542
Галогены 37, 93, 94, 249, 336, 337, 340, 370, 386, 403, 411, 427, 445, 461, 466, 473сл, 514, 519, 557
Гальванические элементы 516, 551, 562, 693, 694, 698, 707, 874, 880
Гафний 28, 299, 496–498
Гафния соединения 498
Гексан 764
Гелий 21, 26, 31, 36, 47, 48, 53, 335, 369, 445
Гель 485, 797, 800, 826, 855, 868, 869, 876, 879
Гем 316, 531, 656, 657, 659, 662, 712, 716
Гемоглобин 316, 324, 390, 420, 435, 444, 523, 524, 553, 573, 606, 656, 658, 660, 661, 677, 678, 713, 715, 733, 748–750, 853, 865
Гемоглобинат-ион 573, 606–608
Гемодиализ 806
Гемосидерин 524, 668
Гемосорбция 786, 790
Гемоцианин 553, 748
Гептанол-1 766
Германий 28, 31, 36, 304, 369–371, 381сл, 398
Германия соединения 55, 371, 385
Гетерополикислоты 508
Гибрид резонансный 46, 445
Гибридизация орбиталей 40сл
– *sp* 41, 42, 44, 318, 389, 403, 417, 544, 559
– $sp^2$ 41, 45, 375, 385, 403, 422
– $sp^3$ 41, 44, 319, 375, 385, 403, 405
– $dsp^2$ 319
– $dsp^3$ 320, 403
– $d^2sp^3$ 317, 319, 403
– $d^4sp^3$ 320
Гидразин 412, 416
Гидрат 65
Гидратация 282, 686, 786, 856
Гидрид-ион, гидриды 22, 94, 336
Гидрокарбонат-ион, гидрокарбонаты 85, 131, 132, 263, 391, 392, 484, 578, 605, 607–611, 665, 666, 733, 742, 806, 842
Гидроксид-ион 132, 263, 267, 311, 313, 323, 375, 378, 425, 497, 506, 527, 576, 581, 586, 590, 593–595, 598, 639, 663–665, 668, 702–704, 729, 730, 745, 786, 883, 884
Гидроксиды амфотерные 373, 400, 494, 498, 546, 558
Гидроксил-радикал 463, 715
Гидроксиламин 412, 416

Гидроксокомплексы 309–311, 327, 328, 470, 505, 506, 512, 515, 519, 542, 546, 547, 559, 730
Гидроксоний-ион 310, 339, 456, 541, 558, 576, 579, 580, 594, 595, 598, 698, 725, 727, 730, 734, 736, 876–878, 881
Гидролазы 563
Гидролиз ионный (солей) 87сл, 130, 134, 136, 354, 388, 397, 400, 407, 408, 430, 441, 482, 497, 506, 515, 520, 521, 535, 547, 549, 559, 560, 563, 577, 586–592, 595, 730, 738, 803, 876
– ковалентный 211, 360, 364, 415, 422, 428, 433, 742
Гидроортофосфат-ион 86, 87, 263, 435, 484, 566, 579, 583, 584, 591, 596, 606, 608, 630, 638, 640, 728, 729, 742, 806
Гидроперит 451
Гидропероксид-ион, гидропероксиды 450, 579, 704, 716
Гидросульфат-ион, гидросульфаты 579
Гидросульфид-ион, гидросульфиды 311, 460, 579
Гидросульфит-ион, гидросульфиты 579
Гидрофторид-ион 312
Гипераммониемия 415
Гиперкальциемия 363, 742
Гиперкупреоз 553, 670, 671
Гиперсидероз 525, 667, 670
Гипобромит-ион 702
Гипойодоз 486
Гипокалиемия 351
Гипокальциемия 363
Гипосидероз 524, 525
Гипохлорит-ион, гипохлориты 82, 476, 477, 479, 480, 521, 578, 702
Гипс 362, 365, 457
Гистидин 360, 523, 531, 552, 652, 657, 663–665, 673, 852
Глицерин 71, 244, 248, 375, 376, 431, 555
Глицерина тринитрат 421
Глицин 315, 388, 472, 552, 584, 651, 652, 667, 716
Глицинат-ион 314
Глутамин 415
Глутатион 716
Глюкоза 249, 272, 433, 509, 789, 806, 879
Гомеостаз 188, 349, 524, 567, 806
– металлолигандный 668, 669, 675
– протолитический 603, 609, 638
Графит 352, 383, 384, 390, 514
Группы гидрофильные 56, 245, 765, 773, 843
– гидрофобные 56, 245, 360, 765, 773, 843

Д
Давление насыщенного пара 241, 269–274, 278, 280, 777
– онкотическое 859, 860
– осмотическое 277–279, 282–285, 349, 484, 485, 609, 810, 811, 830, 839, 844, 858–861
– расклинивающее 824–827
Движение броуновское 807–809, 823, 824, 830, 837, 839
– микроброуновское 858, 867
Дегидрогеназы 711, 712
Дейтерий 17, 336
Делокализация π-связи 45, 423, 464, 479
Денатурация белков
Дентатность 313
Десорбция 769, 772, 778, 783, 820
Дефероксамин 678
Диаграмма фазовая воды 242, 243, 272
– водного раствора 273сл

Диализ 804, 806, 807, 831, 867
Дигидроортофосфат-ион 85, 263, 435, 484, 566, 579, 583, 584, 591, 596, 606, 638, 640, 668, 728, 729, 806
Дикупрен 680
Димеркапрол (БАЛ) 675
Диметилглиоксим 328, 532
Диметилселенид 472
Динитрофенолы 593
Диоксигеназы 711, 713
Диполь 35, 44, 45, 54,63, 64, 687
Диспергирование 801, 803, 837, 840
Диссоциация электролитическая 73, 255
Дисульфирам 674
Дитизон (дифенилтиокарбазон) 571, 879
Дифениламин 423
Дифосфат-ион, дифосфаты 82, 355, 742
Дифосфин 428
Дифосфонаты 742
Диффузия 63, 65, 211, 248, 337, 347, 460, 594, 607, 696, 797, 804, 807, 808, 830, 837, 839, 856, 857, 869, 892
Дихлорэтан 401, 807
Дихромат-ион, дихроматы 83, 223, 224, 327, 461, 494, 506, 507, 510, 703
Дихроматометрия 124, 142
Дициан 387
Доверительный интервал 114
Доля массовая 67, 103, 104
– молярная 270–272, 274, 296
– объемная 67, 68, 103, 251
Дым 77, 799, 837

**Е**

Единицы измерения 101сл
Емкость буферная 601, 606, 607, 609
– ионита обменная 788

**Ж**

Желатина 855, 865
Железа(II) арсенат 522
– ацетат 522
– гидроксид 87, 520, 521, 745
– иодид 519
– ион 30, 87, 138,263, 324, 327, 328, 330, 388, 401, 520, 521, 523, 525, 552, 579, 658, 664, 668, 691, 703, 707, 713, 746–748, 889
– карбонат 519, 525
– комплексы 328, 525, 650–652, 703, 736, 747
– оксалат 626
– сульфат 465, 522, 525
– сульфид и дисульфид 457, 460, 468, 519, 626, 725, 727
– хлорид 525
– хромат 504
Железа(III) бромид 370, 371
– гидроксид 327, 328, 521, 745, 820, 835
– ион 30, 87, 143, 263, 313, 327, 328, 330, 465, 521, 523–525, 552, 564, 579, 664, 666, 668, 679, 691, 703, 707, 712, 713, 732, 746–748, 831, 835, 889
– комплексы 650, 651, 703, 731, 732, 736, 747
– метагидроксид 519, 524
– нитрат 202, 519, 522
– оксид 519, 522
– ортофосфат 524
– сульфат 465, 522, 790
– хлорид 522, 569, 831, 835
Железа(II,III) оксид 338, 519, 522
Железа(II)–меди(II) сульфид (халькопирит) 457, 539, 547
Железо 27, 30, 93, 202, 296, 297, 300–305, 307, 308, 311, 315, 316, 348, 398, 401, 411, 412, 422, 446, 472, 491–493, 509, 511, 513, 516, 518, 519, 523,

525, 530, 531, 550, 563, 656, 657, 659, 662, 666, 667, 669, 670, 673, 674, 676–679, 691, 707, 712, 716, 746, 749, 820, 875
Жесткость воды 362

З
Закон Бера 894
– Больцмана 213
– Вант-Гоффа (осмотический) 277, 810, 858
– Генри 253, 254
– Гесса 159–161, 176, 182
– Кольрауша 263, 264
– Максвелла 213
– парциальных давлений Дальтона 251
– распределения 249, 250, 896
– Рауля 269сл
– Рэлея 813, 814
– эквивалентов 119сл
Защита коллоидная 865
Золото 303, 305, 311, 445, 458, 474, 493, 533, 539–543, 545, 548, 549–551, 555, 567, 679, 691, 702, 808, 810, 814, 865
Золота соединения 545, 548–551, 554, 626, 650, 702, 746
Зона буферного действия 599

И
Изомерия комплексных соединений 325сл, 506, 537
Изоморфизм 639, 642, 643, 785
Изониазид 673
Изоосмия 283
Изотопы 17, 208, 336, 340, 442, 789
Ингибитор 223, 229, 528, 610, 639, 673, 768
Индий 299, 370, 372, 373, 380, 381
Индия соединения 373
Индикаторы кислотно-основные 83, 128, 592, 593
Интервал перехода окраски индикатора 129, 593
Иод 32, 34–36, 65, 92, 96, 139–142, 208, 297, 302, 303, 305, 307, 309, 331, 337, 370, 426, 445, 458, 471, 473–475, 477, 478, 481, 482, 486, 541, 557, 561, 669, 703, 706, 707, 742, 743
Иода оксиды 478
Иода(VII) фторид 33
Иодат-ион, иодаты 477, 481, 482, 703
Иодоводород 38, 55, 477, 541
Иодид-ион, иодиды 32, 84, 140, 142, 263,309, 311, 327, 330, 331, 455, 477, 481, 482, 487, 561, 650, 703, 742–745, 747, 821, 857, 879, 881, 889
Иодизм 487, 488
Иодиметрия 124, 139
Иодометрия 139
Ион гидратированный 649, 688
Ионная сила 265–268, 349, 625, 629
Ионы потенциалопределяющие 818–821, 831, 834
Ионы-токсиканты 675, 678
Ионофоры 346, 349, 879
Иридий 208, 513, 533–536, 538
Иридия соединения 533, 534, 536
Иттрий 495, 496, 676, 677

К
Кадмий 31, 92, 303, 307, 325, 327, 530, 556–558, 562, 565, 566, 667, 671, 676, 691
Кадмиоз 566, 567
Кадмия ион 330, 466, 559, 560, 566, 567, 571, 662, 691, 887
– соединения 320, 370, 556–559, 561, 562, 566, 571, 626, 650, 651

Калий 31, 35, 92, 296, 297, 300, 301, 303, 307, 339сл, 353, 369, 456
Калия арсенит 440
– ацетат 285, 587, 610, 828
– бромат 142, 481
– бромид 340, 485
– гексацианоферрат(II) 525, 831
– гексацианоферрат(III) 525
– гидроксид 81, 134, 141, 561
– гидроортофосфат 436, 437
– гидросульфит 461
– гидрофторид 54
– дигидроортофосфат 436
– дихромат 71, 94, 142, 478
– иодат 141, 481
– иодид 95, 96, 136, 140–142, 330, 331, 399, 446, 447, 487, 541, 572, 737, 743, 821
– ион 31, 263, 267, 312, 327, 330, 343, 344, 346–351, 361, 381, 465, 610, 696, 790, 821, 878, 879, 881
– карбонат 440
– надпероксид 341
– нитрат 409, 828
– нитрит 96, 419
– перманганат 94–96, 137–139, 331, 400, 427, 469, 470, 478, 518, 717, 785
– перхлорат 86, 342, 480, 485
– силикат 346
– сульфат 359, 465
– сульфид 460
– тетраиодогидраргират(II) 416, 561
– тиоцианат 529
– формиат 587
– фосфит 406
– хлорат (бертолетова соль) 94, 480
– хлорид 345, 346, 351, 359, 480, 693, 696, 745, 828, 886
– цианид 543, 588
Кальций 31, 35, 296, 297, 300, 301, 303, 307, 338, 351сл, 362сл, 369, 376, 397, 435,483, 531, 643, 665, 666, 673, 742
Кальциноз 642
Кальция арсенит 440
– гексафтороалюминат
– гидрид 92, 338
– гидроксид 81, 86, 354, 393, 469, 470, 626
– гидроксидфосфат 425, 626, 635, 638–640, 742
– гидросульфит 461, 462
– гидрофосфат (преципитат) 436, 626, 630, 638, 639, 728
– гипофосфит 428
– глицерофосфат 365
– глюконат 365
– дигидрофосфат (суперфосфат) 436, 565, 626, 638
– ион 31, 139, 263, 312, 313, 327, 330, 354, 356, 362–364, 392, 401, 481, 484, 567, 624, 629, 630, 636, 638–642, 664, 676, 677, 728, 729, 742, 878, 879, 881
– карбид 353, 411
– карбонат 359, 362, 392, 425, 612, 626, 636, 641, 727, 728, 742
– комплексы 651, 652
– нитрат 481
– оксалат 139, 625, 626, 635, 641, 727
– оксид 354, 411, 444
– олеат 841
– ортофосфат 355, 362, 485, 626, 635, 636, 639–641
– полисульфиды 460
– сульфат 62, 76, 355, 359, 362, 365, 457, 626, 636, 728
– сульфит 625, 626
– тартрат 626, 651
– титанат 496
– фосфит 429

– фторид 362, 481, 482, 483, 626
– фторидфосфат 482, 639
– хлорат 484
– хлорид 244, 362, 365, 411, 481, 630, 643, 832, 841, 878
– хлорид-гипохлорит (хлорная известь) 86, 476, 477, 716, 717
– хромат 356
– цианамид 411
– цитрат 651
– этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) 314, 651
Камфора 275, 801
Карбамид (мочевина) 162, 249, 285, 311, 415, 425, 451, 517, 610, 879
Карбамоилфосфат 415
Карбгемоглобин 608, 661
Карбоангидраза 225, 229, 563, 606, 607, 610, 662–665
Карбоген 393, 446
Карбоксигемоглобин 662
Карбоксипептидаза 563, 662–664, 671, 853
Карбонат-ион, карбонаты 37, 46, 82, 87, 132, 263, 327, 330, 331, 340, 346, 355, 391, 393, 425, 462, 494, 498, 578, 636, 782, 801
Карбонил 311
Карбоплатин 538, 679
Каталаза 225, 438, 523, 528, 678, 712, 713, 716
Катализ 223
– ферментативный 225
Катализатор 223, 225, 337, 338, 411, 414, 425, 426, 441, 445, 447, 455, 462, 480, 508, 516, 530, 538, 550, 562, 788
Катенация 385
Катиониты 785–788, 790, 878
Катод гальванического элемента 695, 696, 745, 746
Квантовые числа 17–21, 26, 28
Кварц 394, 395
Квасцы алюминиево-калиевые 379, 465
Кетоны 245, 893
Кислород (элемент) 24, 28, 31, 32, 35–37, 45, 46, 48, 49, 54, 63, 92–94, 98, 296–300, 303, 310, 314, 343, 355, 360, 370, 371, 374, 395, 400, 403, 404, 422, 443, 444, 456, 465, 473, 479, 481, 548, 663–665, 668, 671, 672, 710, 712, 715, 716, 742
– атомарный 201, 427, 448, 449, 475
– молекулярный (дикислород) 48, 139–142, 162, 201, 205, 224, 253–255, 324, 337, 340, 341, 345, 349, 352, 360, 373, 389, 390, 393, 399, 410, 412, 414, 417, 418, 422, 424, 427, 435, 436, 443сл, 455, 459–461, 465, 468, 475, 476, 480, 505, 516, 520–522, 534, 535, 540–543, 553, 558, 606, 607, 657–662, 704, 710, 712, 713, 733–735, 749, 778, 872, 887, 893
– синглетный 24, 448, 463, 476, 715
Кислорода ионы 32, 48–50
Кислорода фториды 371, 444, 475
Кислота(ы) 80сл, 383, 407, 416, 454, 460, 498, 500, 502, 514, 534, 535, 543, 544, 575сл, 656, 697, 727, 730, 731, 736, 743, 788, 852, 882, 884
– азотистая 82, 83, 406, 412, 419, 420, 579, 704, 734
– азотная 81–83, 86, 128, 330, 373, 374, 383, 384, 405, 412, 414, 418, 420сл, 437, 458, 463, 477, 499, 500, 504, 505, 514, 515, 519, 521, 533, 534, 537, 542, 558, 560
– азотноватистая 417

– аллотеллуровая 456
– арсиновые и арсоновые 439
– аскорбиновая 517, 523, 611, 643, 713, 716, 893
– аспарагиновая 652, 664, 852
– ауринтрикарбоновая (алюминон) 677
– ацетилсалициловая 592, 673, 836
– бензойная 578
– борная 373–376, 578
– бромная 481
– бромноватая 481
– бромноватистая 480, 702
– бромоводородная 82, 83, 541
– винная 555, 578
– гиалуроновая 396, 869
– гидроксамовая 666, 667
– глицериновая 578
– глутаминовая 651, 652, 663, 664, 716
– глюконовая 578, 879
– гуминовые 402, 568,
– дифосфорная 82, 83, 430
– дихромовая 83, 494, 506
– желчные 765, 841, 842
– изополихромовые 506
– иодноватая 481
– иодноватистая 480, 703
– иодоводородная 82, 83, 561, 743
– итоевая 666, 667
– карбоновые 245, 578, 665, 710, 767, 771
– клодроновая 435
– лимонная 411, 555, 610
– Льюиса 310, 563, 664
– марганцевая 83, 494, 516
– марганцовистая 83
– метаиодная 481
– метамышьяковистая 407
– метафосфорная 82, 83, 406, 430
– молочная 578, 610
– мочевая 510, 553, 641, 642
– муравьиная 98, 472, 511, 578, 764, 857
– никотиновая 510
– оловянная 384
– ортоиодная 481
– ортокремниевая 395, 508, 820, 876
– ортомышьяковая 406
– ортомышьяковистая 407
– ортотеллуровая 456
– ортофосфорная 82, 83, 348, 405, 406, 429, 430, 436, 453, 479, 508, 541, 558, 579, 583, 591, 728, 729, 743, 786
– пировиноградная 578
– поликремниевые 394, 396, 397
– полисерные 466, 467
– политионовые 454, 458, 466, 467
– полифосфорные
– селенистая 454
– селеновая 455, 456, 542
– селеноводородная 82
– серная 81–83, 128, 141, 246, 247, 330, 356, 373, 374, 383, 384, 423, 446, 455, 456, 458, 463, 464, 468, 494, 498, 499, 503, 504, 514, 515, 519, 521, 534, 541, 542, 545, 558, 728, 743, 786
– сернистая 82, 83, 454, 456, 461, 479, 588
– сероводородная 81–83, 579
– стеариновая 355
– теллуристая 454
– теллуроводородная 82
– тиоциановая 389
– угольная 82, 83, 86, 131, 132, 140, 383, 391, 396, 415, 479, 605, 608, 609, 727
– уксусная 71, 83, 86, 202, 248, 252, 275, 356, 357, 380, 402, 453, 481, 531, 541, 571, 577, 578, 582, 585, 590–592, 594, 596, 610, 727, 743, 764, 883, 884

– фосфористая 406, 408, 429
– фосфорноватистая (фосфиновая) 428
– фторноватистая (фтороксигенат водорода) 444, 480
– фтороводородная (плавиковая) 54, 82, 83, 383. 478, 479, 498–500, 505, 579,590, 643, 703
– хлористая 82, 479
– хлорная 82, 83, 142, 478, 479, 494
– хлорноватая 82, 479, 481
– хлорноватистая 82, 476, 478–480, 578, 702
– хлороводородная (соляная) 81–83, 128, 131, 135, 136, 139, 330, 337, 356, 366, 373, 383, 384, 393, 394, 407, 440, 442, 455, 466, 469, 470, 476, 478, 481, 484, 498, 502, 504, 512, 514, 521, 533, 535, 537, 541, 542, 556, 558, 585, 591, 611, 612, 696, 725, 727, 835, 842, 876, 883, 884
– хромовая 83, 494, 506
– циановая 389
– циановодородная (синильная) 82, 388, 577, 579, 582, 590, 749
– щавелевая 134, 137, 139, 356, 578, 643, 727
– этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) 314, 355, 579, 651, 676
– янтарная 578
Кларк 296, 305, 306, 344, 345, 351, 357, 359, 362, 365, 372, 335, 379, 385, 394, 398, 399, 409, 425, 437, 441–443, 457, 471–473, 495–497, 499, 504, 512, 513, 518, 533, 539, 556
Клиренс 806
Коагуляция 825, 829–836, 838, 865–867
Коалесценция 840
Коацервация 867
Коамид 529, 679
Кобальт 27, 297, 303, 306, 308, 316, 379, 491–493, 518, 519, 526сл, 662, 666, 669–671, 676, 679, 691, 703
Кобальта(II) арсенат 440
– галогениды 526, 528
– гидроксид 520, 522, 745
– ион 327, 330, 520, 529, 662, 668, 669, 691, 703, 887
– комплексы 529, 530, 650–652, 703
– нитрат 519
– оксид 519
– сульфат 526
– хлорид 832
Кобальта (III) гидроксид 745
– ион 325, 529, 691, 703
– комплексы 650, 651, 656, 703
– метагидроксид 521
– фторид 519
Кобальтоз 570
Колларгол 554, 836
Коллигативные свойства 269сл
Комплекс(ы) анионный 310, 312, 314, 544
– высокоспиновый 323, 324
– галогенидные 320, 324, 328, 498, 536, 537, 548, 550, 561, 650
– инертный 656
– катионный 310, 312, 314, 544
– лабильный 656
– макроциклический 315, 359, 531
– молекулярный 312, 314
– низкоспиновый 323
– октаэдрический 319, 320, 322, 326, 349, 355, 378, 548, 560
– плоскоквадратный 319, 326, 537, 548
– полиядерный 315, 378, 497, 506, 523, 559, 667
– тетраэдрический 319, 355, 548, 560, 563, 663
– хелатный 315, 675

– цианидные 312, 320, 324, 536, 542, 543, 561, 650, 656, 702, 703
Конденсация капиллярная 777, 778
Кондуктометрия 257, 874, 881сл, 890
Константа автопротолиза воды 575, 576, 587, 750
– Больцмана 809, 810
– гидролиза 586, 587, 589, 591
– кислотности 577–579, 582, 583, 585–587, 591, 596, 599, 605, 606, 733, 736, 750
– Михаэлиса 228, 229
– нестойкости 649–655, 671, 678, 730, 732, 897
– основности 581, 582
– равновесия 181сл, 223, 255, 265, 409, 475, 585, 592, 624, 656, 690, 692, 697, 698, 708, 711, 726, 730
– общая 726, 737–739, 744, 745, 750
– растворимости 624сл, 897
– скорости 205сл, 223, 255, 270–271
– устойчивости 653, 658, 659, 666, 668, 747
Контакт коагуляционный 826, 827, 868
– конденсационный 826, 827
Концентрация критическая мицеллообразования (ККМ) 843, 844
– массовая 67, 104
– молярная 67, 104, 120, 179, 266, 267, 576, 625, 628, 692, 810
– эквивалента 120
– моляльная 266, 267, 274, 275
– частичная 810, 813, 815
Концепция ЖМКО 313
Координационная сфера внешняя 309, 325
– внутренняя 309, 314, 325, 536, 546, 649, 732
Коронанды (краун-эфиры) 342, 343, 355
Коррин 316, 526, 531
Кофермент А 433, 438, 467
Коферменты кобамидные 526, 528
Коэффициент активности 179, 265–269, 625, 628, 629
– Генри 253
– диффузии 248, 249, 696, 808, 892
– изотонический 279, 280
– криоскопический 274, 276
– поглощения 252, 253
– распределения 249, 896
– растворимости 70, 606, 783
– Хилла 658
– эбулиоскопический 275
Крахмал 140, 141, 330, 447, 858, 865
Кремний 25, 28, 30, 31, 36, 93, 296–298, 302, 369–371, 375, 381сл, 394сл, 820
Кремния(II) оксид 385
Кремния(IV) оксид (кремнезем) 346, 371, 383, 385, 394, 397, 487, 789, 831, 838
Кривая титрования 129–132, 882, 884
Криометрия 276
Криптанды 342, 343, 355
Криптон 53, 369
Криптона(II) фторид 371
Ксенон 53, 445
Ксенона(VI) оксид 371
Кулонометрия 874, 886сл

Л

Лакмус 83, 416
Лактат 578, 734, 750
Лактатдегидрогеназа 225
Лантан 495, 878
Лантана соединения 495, 496, 878

Лантаноиды 299, 495, 496, 643
Лиганд(ы) 309, 310, 312, 313, 317, 319–326, 355, 400, 412, 419, 466, 497, 536, 545, 649–652, 655, 666, 669, 671, 672, 674, 675, 679, 730–732, 737, 741, 742, 746, 879
– амбидентатные 325
– бидентатные 314, 315, 663
– макроциклические 342, 343, 359
– монодентатные 313, 314
– мостиковые 315, 378, 497, 506, 667, 668
– полидентатные 314, 315, 343
Лизин 523, 552, 652, 657, 852
Лизоцим 225, 853
Липосомы 845, 846
Литий 22, 24, 28, 30, 33, 335, 336, 339сл, 369, 372, 409, 878
Лития амид 341
– бензоат 345
– гидроксид 81
– ион 29, 33, 263, 312, 327, 335, 342, 345, 878
– карбонат 342, 345
– нитрид 341, 370, 371, 410
– оксибутират 345
– оксид 341
– ортофосфат 342
– сульфид 340
– фторид 33, 34
– хлорид 832
– цитрат 345
Литонит 345

**М**

Магневист 496, 679
Магний 25, 26, 28–31, 35, 296, 297, 300, 301, 303, 307, 311, 335, 351сл, 358сл, 376, 422, 425, 460, 665, 673, 691
Магния бромид 244
– германид 371
– гидроксид 81, 354
– гидросульфит 461
– ион 30, 31, 263, 313, 327, 330, 335, 355, 356, 360–364, 461, 517, 636, 639, 664, 691
– карбид 353
– карбонат 359, 362, 392, 626
– основной (белая магнезия) 362, 487, 512, 612
– комплексы 360, 361, 651, 652
– оксалат 626
– оксид 354, 362, 570, 612, 788
– ортофосфат 355, 626, 636
– силикат (оливин) 395
– силицид 370, 371
– стеарат 487
– сульфат 284, 285, 359, 362, 457, 643
– сульфит 626
– фторид 626
– хлорид 345, 359, 362
Магния–марганца пирофосфат 640
Малат-ион 734
Манганат(VI)-ион и манганаты 83, 515, 516, 703, 733
Манганоз 518, 670
Марганец 17, 27, 93, 94, 297, 300–304, 307, 311, 491–494, 512–514, 517–519, 550, 563, 662, 669, 670, 691, 715, 746
Марганца(II) гидроксид 141, 514
– ион 137, 138, 263, 327, 330, 400, 513, 514, 517, 640, 664, 666, 668, 691, 703, 733, 746
– карбонат 512, 516
– комплексы 651, 652, 703
– метагидроксид 751
– нитрат 516
– оксид 514
– сульфат 95, 517
– сульфид 514, 625
– хлорид 514, 516
Марганца(III) соединения 142, 514, 515, 651, 664, 666, 703
Марганца(II,III) оксид 514

Марганца(IV) соединения 94, 137, 138, 223, 447, 478, 480, 512, 514–516, 703, 733, 751
Марганца(V) и марганца (VI) соединения 515
Марганца(VII) оксид 516
Масса молярная средневзвешенная 251
Меди(I) иодид 541, 743, 745
– ион 324, 325, 466, 552, 664, 691, 703, 713, 742–744, 748, 889
– комплексы 544–546, 650–652, 703
– оксид 540, 544, 545, 547
– сульфат 545
– сульфид 539, 545, 546, 549, 626
– фосфид 717
– хлорид 545
Меди(II) арсенит-ацетат 440
– арсенит основной 440
– гидроксид 546, 547, 552
– ион 30, 87, 263, 315, 324, 325, 327, 329, 330, 552, 555, 564, 664, 672, 673, 689, 691, 693, 694, 703, 713, 742, 743, 745, 748, 874, 879, 887
– карбонат основной 541
– комплексы 314, 326, 546, 548, 650–652, 703, 732
– нитрат 547
– оксид 338, 540, 546, 547, 555
– сульфат 65, 427, 465, 547, 671, 688, 689, 693, 717, 743
– сульфид 460, 539, 546, 626, 641
– фторид 541
– хлорид 547
Меди(III) и меди(IV) соединения 550
Медь 27, 30, 93, 297, 300–304, 306–308, 311, 316, 345, 348, 379, 384, 398, 422, 491, 493, 497, 511, 519, 530, 531, 539сл, 561, 563, 564, 567, 579, 641, 662, 663, 667, 669–671, 675, 676, 688, 689, 691, 693, 695, 696, 712, 715, 717, 743, 749, 874
Мембрана 277, 282, 361, 363, 431, 432, 449, 511, 523, 531, 675, 715, 732, 762, 765, 768, 774–776, 797, 800, 804, 805, 807, 836, 845, 846, 860, 861, 876–879, 884–886
Меркапто-группа 401, 467, 528, 553, 554, 564, 568, 671, 716, 786
Меркурометрия 124, 143
Металлоцены 317, 318, 680
Металлотионеин 401, 552, 564, 567, 667
Металлоферменты 509, 511, 517, 524, 662, 666
Металлы 36, 312, 336, 352, 369, 384, 404, 414, 422, 438, 442, 452, 458, 474, 491, 495, 497, 514, 533, 541, 557, 687–691, 694–696, 700, 788, 789, 800, 802, 814, 824, 846
– щелочноземельные 26, 312, 335, 338, 351сл, 400, 445, 460, 461, 495, 546, 625, 875
– щелочные 26, 29, 92, 312, 314, 335, 336, 338сл, 352, 355, 396, 400, 408, 445, 455, 460, 461, 463, 465, 480, 495, 498, 546, 594, 741, 875, 878
Метан 40, 42, 44, 55, 98, 253, 531
Метанол 55, 98, 226, 244, 245, 550, 610, 764, 807
Метгемоглобин 713, 715, 748, 750
Метафосфат-ион 82, 430
Метиламин 81, 254, 311, 579, 882
Метиленовый синий 712, 750
Метиловый красный 130, 593
Метилоранж (метиловый оранжевый) 129–132, 134, 135, 593
Метилртути соединения 569, 570, 676

Метионин 299, 467, 664
Механизм образования связи дативный 317, 536
– донорно-акцепторный 40, 45, 64, 309, 312, 317, 318, 389, 403, 556, 665, 732
– обменный 40, 45, 389, 403, 664
Микроэлементы 302, 306, 518, 563, 668–672
Микроэлементозы эндемические 305, 365, 396, 439, 471, 486, 510, 528, 566
Минерал(ы) алюминия 377
– бериллия 357
– железа 519
– кальция 362
– кремния 395
– лития 344
– магния 359
– марганца 512
– меди 539
– силикатные 346
– серы 457
– фосфора 425
Минимум открываемый 329
Миоглобин 420, 444, 523, 524, 657, 658, 661
Мицеллы 820, 821, 825, 830, 842, 843
Молибден 27, 297, 300–303, 306, 307, 379, 397, 412, 438, 472, 492, 493, 504, 507, 508, 510, 511, 513, 523, 563, 642, 662, 664, 669, 674, 680, 712
Молибдена соединения 141, 321, 504, 505, 507–509, 511, 512, 703
Молибденодефицит 511
Молибденоз 670
Моноксигеназы 711, 713
Мостик солевой 695, 696
Мультиплетность 23, 25, 323
Мышьяк 28, 29, 31, 36, 303, 369–371, 403сл, 437–441, 671, 676
Мышьяка(III) оксид 407, 408, 437, 440
– сульфид 810, 828, 832
– хлорид 407, 408
Мышьяка(V) оксид 405, 406
– сульфид 371

**Н**

Набухание ВМС 855–857, 867
Направление редокс-процессов 707
Натрий 25, 28, 30, 31, 35, 92, 296, 297, 300, 301, 303, 307, 335, 338сл, 353, 456
Натрия арсенат 440
– ацетат 86, 571, 596
– бензоат 140
– бромид 485
– висмутат 518
– гексагидроксостибат(V) 342
– гексафтороалюминат 482
– гидрид 92, 338, 341
– гидрокарбонат 132, 610–612
– гидроксид 81, 134, 136, 562, 585, 592, 883
– гидросульфит 461, 462
– гидрофосфат 630
– гипофосфит 428
– гипохлорит 485
– дигидрофосфат 437
– димеркаптосукцинат 676
– иодат 481
– иодид 65, 487
– ион 29, 31, 263, 267, 327, 330, 335, 343–351, 361, 465, 484, 639, 828, 876, 878, 879, 881, 883
– карбонат 65, 128, 131, 132, 345, 362
– лактат 611
– нитрат 409
– нитрит 142, 419
– оксалат 137, 139
– оксид 37, 444
– олеат 841

– ортофосфат 451, 636
– перборат 376
– пероксид 92, 141, 341
– полисульфиды 460
– селенид 371
– селенит 306, 455, 471
– силикат 346, 876
– сульфат 71, 285, 345, 457, 465, 785
– сульфид 460, 572, 588
– сульфит 462, 588
– теллурит 455, 472
– тетраборат 128, 374–376
– тетрагидроборат 375
– тетратионат 141
– тетратиофосфат(V) 312
– тиосульфат (гипосульфит) 139–141, 438, 461, 716
– трифосфат 437
– ураты 432, 639
– феноксид 592
– фосфит 429
– фторид 74, 483, 588
– хлорат 484
– хлорид 37, 63, 71, 248, 278, 345, 346, 350, 351, 484, 487, 561, 571, 669, 801, 865
– цианид 543
– этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) 143, 314, 677
Натрия–антимонила тартрат 441
Натрия–свинца гексанитрокупрат(II) 344
Натяжение поверхностное 762–765, 768–770, 773, 844
Нафталин 272
Начало термодинамики второе 167сл, 246, 299, 624, 628, 692, 768, 770, 809
– нулевое 155
– первое 156сл, 246,
– третье 171
Нейротоксикоз алюминиевый 379
Нейтрон 16, 17, 336, 339, 372, 513
Неон 24, 33, 53, 369, 445
Нептуний 299
Нефелометрия 813
Неэлектролиты 73, 245, 272, 276, 784, 834, 858, 859
Ниаламид 673
Никель 27, 302, 307, 311, 365, 474, 491–493, 497, 518, 519, 530–532, 550, 666, 691
Никеля(II) гидроксид 327, 522, 532, 625
– ион 327, 328, 520, 656, 662, 668, 691, 887
– комплексы 312, 320, 328, 650–652, 656
– нитрат 519
– оксид 519, 530
– сульфат 530
– фторид 474
Никеля(III) метагидроксид 521, 532
– оксид 530
Никотинамидадениндинуклеотид (НАД) 433, 434, 712
Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ) 433, 434, 712, 716, 734
Ниобий 28, 303, 492, 499, 500, 502, 503, 513, 680
Нитрат-ион и нитраты 37, 46, 82, 263, 327, 331, 412, 422, 423, 425, 494, 511, 704, 734, 821, 857
Нитрит-ион и нитриты 82, 138, 311, 323, 325, 327, 330, 331, 412, 419, 423, 425, 511, 651, 700, 704, 730, 734, 749
Нитробензол 275, 888
Нитрогеназа 412, 417, 423, 511
Нитрозил 311
Нитрозогемоглобин 749, 750
Нитрофенолы 593
Нуклеозиддифосфаты (АДФ, ГДФ и др) 360, 361, 435, 438

Нуклеозидтрифосфаты (АТФ, ГТФ и др) 177, 347, 360, 361, 365, 409, 411, 415, 435, 438, 517

О
Обмен ионный 594, 785, 788, 896, 897
Оболочки гидратные 342, 364, 586, 803, 824, 826, 827
Обращение фаз 841
Озон 201, 330, 427, 444, 445, 447–449, 451, 463, 475, 540, 544, 704, 715, 716
Окисление липидов пероксидное 715
Окислители 94, 137, 330, 338, 394, 400, 414, 416, 418, 419, 422, 427, 433, 446, 450, 451, 453–456, 458, 461, 466, 476–481, 493, 500, 502, 507, 513, 515, 516, 518, 521, 534–536, 544, 545, 547–550, 560, 687, 694, 699, 706, 707, 711, 713, 716, 717, 743, 744
Окружение лигандное атома 527, 733, 746
Оксалат-ион, оксалаты 311, 314, 323, 356, 481, 581, 625, 651, 745, 801
Оксалоацетат-ион 517, 734
Оксалоз 641
Оксигенация гипербарическая 254, 446, 715
Оксидазы 522, 528, 553, 664, 711, 712, 879
Оксид-ион 313, 378, 444, 497, 506, 668, 704, 875
Оксиды амфотерные 327, 354, 373, 385, 400, 407, 443, 470, 494, 498, 500–502, 505, 515, 534, 558
– кислотные 373, 385, 405–407, 443, 462, 478, 494, 500, 507, 546, 549
– основные 374, 407, 443, 494, 500, 505, 534, 543, 544, 559
Оксигемоглобин 579, 606–608, 661, 733, 836, 853
Оксигемоглобинат-ион 579
Олова(II) иодид 399
– ион 399, 461, 691, 704
– оксид 385
– хлорид 42
Олова(IV) оксид 385, 398
– хлорид 398
Олово 28, 302, 304, 305, 311, 369, 370, 381сл, 398, 399, 550, 567, 643, 691, 704
Опалесценция 76, 812, 814
Орбиталь 18–21
– вакантная 22, 24, 25, 318, 383
– гибридная 41, 42, 44, 45, 319, 426
– молекулярная 46сл
– связывающая 47сл
– разрыхляющая 47сл
– *d* 19–21, 25, 26, 43, 317–323, 335, 403, 404, 493, 537
– *f* 27
– *s* 19, 20, 26, 27, 40–42, 44, 47, 317–320, 335, 371, 493
– *p* 19–21, 26, 40–43, 44, 45, 48–50, 317–320, 371, 383, 422, 426, 493
Органогены 299, 300
Ортофосфат-ион (фосфат-ион) и ортофосфаты (фосфаты) 82, 87, 327, 330, 331, 358, 361, 401, 430, 436–438, 481, 523, 579, 610, 636, 639, 641, 642, 668, 717, 790, 801
Осаждение дробное 636
Осмий 492, 493, 533сл
Осмия соединения 534–536, 538
Осмос 269, 277сл, 807, 836
Осмоляльность и осмолярность 282–284
Основания 80сл, 405, 408, 412, 413, 419, 575сл, 665, 736, 852, 884

– буферные 609
– Льюиса 310
– нуклеиновые 361, 387, 409, 538
–– пиримидиновые (тимин, урацил, цитозин) 388, 420
–– пуриновые (аденин, гуанин) 388, 510, 531, 641, 642
Отталкивание электростатическое 732, 824–827, 834, 835, 864, 870
Ошибка абсолютная 112, 113
– грубая 111, 112
– индивидуальная 111
– инструментальная 110, 111
– метода 111
– относительная 112, 113
– систематическая 111, 112
– случайная 111

П
Палладий 27, 337, 491, 492, 533сл, 540, 875
Палладия соединения 534–537
Пара кислотно-основная сопряженная 575, 577, 582, 585, 586, 728
Параметр интенсивный 152, 172
– экстенсивный 152, 158, 172
Парацетамол 673
Пасты 800, 839
Патология лигандная 675
Пена 446, 799
Пеницилламин 676
Пенициллин 469
Пентакарбонилжелезо 311
Пентан 764
Пентацин 677, 679
Пентаэритрита тетранитрат 421
Пепсин 226, 227, 442, 484, 604, 833, 853
Пептизация 802, 833–836
Пергидроль 451
Перезарядка коллоидных частиц 820
Период полупревращения 207сл
– полураспада изотопов 207, 208, 496, 499, 513, 555, 642
Перманганат-ион и перманганаты 83, 94, 327, 339, 400, 461, 516, 518, 703, 733, 785
Перманганатометрия 124, 137сл
Перкарбиды 371
Пернитриды 371
Пероксиацетилнитрат (ПАН) 451
Пероксидаза 523, 711–713
Пероксиды 92, 444
Персульфиды 371, 460
Перфтордекалин 445
Перхлорат-ион и перхлораты 37, 82, 479, 480, 487
Пиридин 311, 323, 413, 548, 579, 730, 764, 889
Пиридоксальфосфат 433
Пирокатехин 375, 376, 666, 732
Пирофосфат-ион (дифосфат-ион) 639
Пиррол 413
Пируват 517, 578, 734
Платина 225, 337, 414, 451, 458, 474, 475, 492, 533сл, 679, 697, 698, 700, 701, 875, 882, 889
Платины соединения 311, 319, 326, 534–537, 746
Пленка оксидная 352, 373, 374, 383, 497, 504, 557, 778
Плутоний 299, 677
Поверхность раздела фаз 760, 761, 770, 802, 823
Поверхность удельная 761, 762, 776, 778, 779, 781, 798, 824
Повышение температуры кипения раствора 273, 274
Подвижность белков электрофоретическая 853
– электрическая 258, 263, 883
Показатель водородный pH 129, 226, 227, 328, 435, 463, 484, 502, 576, 580–582, 587, 589, 590, 593сл, 608, 609, 611, 638, 641, 661, 703, 704, 726–729,

731, 732, 734, 736, 790, 807, 853, 854, 856, 857, 867, 876–879
– методы определения 592, 593, 699, 876–878
Полиамфолиты 852, 853, 857
Полимеры 375, 377, 378, 385, 388, 394–396, 405, 406, 408, 409, 426, 428–430, 453, 456, 458, 497, 502, 506, 852, 855–857, 868
Полинуклеотиды (ДНК, РНК) 53, 299, 361, 398, 420, 432, 447, 472, 510, 531, 538, 563, 564, 568, 641, 668, 805, 823, 852
Полисахариды 53, 801, 852
Полисульфиды 460
Полифенолы 375, 523
Полоний 36, 298, 370, 443, 452
Полуэлемент (гальванический) 694, 696, 700
Поляризация электрода 882, 890, 891
Полярность молекулы 44, 45, 312
–связи 44, 45, 479
Полярограмма 891–893
Понижение температуры замерзания раствора 269, 273, 274
Порог коагуляции 827–829, 834, 867
Порфин 316, 317, 523
Порфирины 355, 503, 656, 662
Постоянная Авогадро 110, 215, 773, 809, 810
– газовая универсальная 110, 154
– Фарадея 690, 887
Потенциал асимметрии 877
– диффузионный 695, 696
– контактный 695, 696
– полуволны 893
– протекания 816, 817
– седиментации 817
– химический 179сл, 269
– электродный 688, 690, 695, 697, 702, 887
– стандартный 691, 697
– электрокинетический (ξ-потенциал) 819, 820, 822, 823, 827, 830, 831, 834
– электротермодинамический 819, 820
Потенциометрия 745, 874сл, 890
Правило Вант-Гоффа 212, 226
– Гунда 23, 46
– Панета–Фаянса 785, 821
– Ребиндера (выравнивания полярностей) 782, 835
– Траубе 766, 767, 771, 784
– Шульце–Гарди 828, 831
Правильность 112
Принцип Ле Шателье 188, 595, 630, 632, 727, 779, 857
– минимума энергии 21, 23
– неопределенности Гейзенберга 18
– Паули 21, 23, 39, 46
– *транс*-влияния 537
– Франка–Кондона 711
Проба Марша 440
Провинции биогеохимические 306, 396, 669, 670
Проводимость электрическая 257, 262, 383, 404, 539, 840, 844, 881–886, 882
– молярная 261–264
– предельная 262–264, 882
– удельная 257сл, 882, 884, 885
Пролин 652
Прометий 298, 299
Протактиний 299
Протаргол 554, 836
Противоионы 786, 818–821, 824, 828, 831, 832
Проницаемость диэлектрическая 244, 267, 823
Пропионат-ион 263
Протон (элементарная частица) 16, 17
Протон (ион в реакциях) 263, 267, 310, 312, 339, 357, 453,

464, 469, 470, 476, 477, 484, 514, 519, 575, 577, 580, 581, 586, 590, 696–698, 702–704, 706, 710, 725–727, 729, 730, 733, 734, 736, 743, 786, 876, 883, 889
Процесс адиабатический 153, 158
– изобарно-изотермический 173
– изобарный 153, 157, 158
– изотермический 153, 158, 163, 168
– изохорный 153, 158
– необратимый 163сл, 710
– обратимый 163сл, 710
– экзергонический (самопроизвольный) 153, 173, 174, 177, 245, 248, 347, 348, 410, 443, 468, 710, 856
– экзотермический 158, 216, 273, 410, 778, 857
– эндергонический (несамопроизвольный, вынужденный) 153, 174, 177, 347, 360, 364, 410, 435
– эндотермический 158, 216, 252, 273, 410, 778

**Р**

Работа 154сл
– полезная 167, 174, 710
– максимальная 167, 690, 697, 710
– электрическая 690, 693, 694, 708
Равновесие Доннана 860
– седиментационное 807
– химическое 180сл, 203
Радий 92, 208, 351, 643
Радиус атомный 27, 28, 371, 383, 452, 491, 492, 533, 539, 557
– гидратированного иона 342, 352
– ионный 340, 342, 352, 366, 381
– металлический 339
Радон 36, 53, 208, 299
Разбавление предельное 329
Размерность 101сл
Рассеяние света 812–815, 830, 837
Раствор буферный 595, 599, 601
– гипертонический 278, 807
– гипотонический 278, 484
– идеальный 242, 246, 270, 272
– изотонический 278
– истинный 62, 240сл, 801, 803, 807, 808, 810–812, 823, 842, 844, 856, 857
– коллоидный (лиозоль) 799, 803–805, 897–811, 813, 814, 821, 823–827, 829, 831–837, 842, 844, 856, 867
– насыщенный 70, 624, 625, 632, 738
Растворимость молярная 625, 627–629
Реакция(и) гомогенная 202, 204, 246
– гетерогенная 202, 204, 211
– диспропорционирования 95, 140, 341, 387, 419, 420, 451, 458, 461, 475, 476, 480, 494, 506, 514–517, 545, 560, 713, 715, 716, 733
– каталитические 223
– квазимгновенные 200
– микрокристаллоскопическая 344, 356
– комплексообразования 329, 380, 419, 470, 481, 529, 555, 658, 746, 881, 889
– нейтрализации 84, 577, 585, 595,604, 606, 607, 612, 883
– необратимые (по направлению) 81, 83, 87, 180, 181, 183, 227, 408, 476, 549, 569, 590, 637, 713
– обменные 120, 501, 634, 803, 821

– обратимые (по направлению) 81, 83, 87, 180, 183, 203, 227, 391, 399, 408, 435, 475, 592, 520, 541, 542, 563, 606, 658, 711, 712, 716, 738, 749
– окислительно-восстановительные (редокс-процесс) 92, 94сл, 329–331, 399, 493, 511, 551, 553, 563, 687, 694, 699, 700, 713, 716, 717, 742, 744, 746, 748, 749, 881, 889, 893
– осаждения 329, 330, 356, 357, 466, 555, 571, 634, 643, 881, 889
– параллельные 202, 211, 224
– последовательные 184, 202, 210, 221, 584
– простая 201
– «серебряного зеркала» 544, 746
– сложная 201, 210, 224
– фосфорилирования-дефосфорилирования 348, 433
– электродная 690–692, 698, 887
Редокс-пара 699, 700, 734
Редокс-потенциал 700–704, 708, 713, 716, 734, 736, 743, 746–748
– стандартный 702, 706, 707, 734, 736, 742, 743–745, 747
– формальный (мид-пойнт) 734, 736, 748
Редокс-система 694, 700–702, 706, 708, 736, 742, 745, 747, 748
Редокс-электрод 700, 874
Рений 299, 492, 512, 513
Реография 885
Родий 492, 533, 534, 536, 537
Родия соединения 533, 534, 536
Ртути органические соединения 570
Ртути(I) иодид 143, 572
– ион 313, 330, 560, 571, 703
– нитрат 558, 560
– хлорид (каломель) 557, 568–571, 745
Ртути(II) амидохлорид 568
– бромид 559
– иодид 140, 559, 562, 570, 572
– ион 313, 327, 330, 466, 560, 562, 568–570, 572, 628, 662, 691, 703, 879
– комплексы 562, 572, 650, 651
– нитрат 399, 559, 560, 562, 569
– оксид 557, 558, 562, 568
– оксицианид 568
– сульфат 569
– сульфид 458, 556, 562, 569, 572, 628, 831, 832
– фторид 562
– хлорид (сулема) 557, 559, 568–570, 572, 675, 807
– цианид 559, 570
Ртуть 31, 303, 305, 307, 308, 311, 399, 425, 493, 556–562, 565, 567сл, 667, 671, 676, 691, 745, 764, 890, 891
Рубидий 303, 304, 340
Рубидия гидроксид 81
– ион(ы) 312, 351
Рутений 492, 493, 533–536
Рутения соединения 534–536
Ряд лиотропный (Гофмейстера) 857

С
Салицилат-ион 311, 651, 807
Сатурнизм 305
Сахароза 248, 249, 765, 810
Свинец 28, 303–308, 311, 369, 370, 381сл, 399–402, 405, 495, 565, 567, 643, 665, 667, 671, 676, 677, 691, 725, 890
Свинца(II) аскорбат 643
– ацетат 402
– бромид 626
– гидроарсенат 440
– гидроксид 400
– иодид 402, 626, 838

– ион 142, 313, 327, 330, 401, 402, 466, 470, 579, 691, 878, 879, 887, 893
– карбонат 400, 626
– основной 400
– комплексы 327, 650, 651
– нитрат 330
– оксалат 626
– оксид 385, 470
– ортофосфат 626
– сульфат 330, 384, 399, 400, 450, 626
– сульфид 330, 399, 450, 457, 460, 466, 626, 643, 725, 727
– хлорид 330, 384, 400, 401, 626
– хромат 400, 504, 626
Свинца(IV) оксид 385, 399, 400, 402, 518
Свинца(II,IV) оксид (сурик) 400
Связи длина 38–40, 43, 49, 318, 405, 445, 449, 453, 457, 464, 473, 477, 538, 548
– кратность 47
– порядок 47–49, 51
– энергия 38, 39, 43, 54, 318
Связь 22, 32
– водородная 53сл, 64, 244, 665, 764, 896
– макроэргическая 178
– двойная 34, 43, 404, 413, 445, 464, 665
– ионная 37, 64, 374
– ковалентная 309, 312, 318, 374, 569, 664, 665, 675
– неполярная 34
– полярная 34, 64
– одинарная 33, 43, 445, 464
– тройная 34, 43, 51, 389, 409, 411
– π 42, 312, 317, 389, 403, 664
– σ 42, 313, 314, 389, 403, 426, 556
– τ 426
Седиментация 811, 812, 837
Селен 31, 32, 36, 93, 297, 302–307, 369–371, 379, 443, 452сл, 471, 472, 567, 669
Селена(IV) оксид 453–455, 472
– сульфид 472
Селена(VI) оксид 371, 455
Селенид-ион 32, 82, 453
Селеноводород 55, 452, 453, 472
Селенопротеины 471
Сенсоры кальциевые 364
Сера 25, 28, 31, 32, 34–37, 45, 46,93, 140, 162, 297, 299, 300, 303, 307, 315, 325, 331, 338, 340, 345, 353, 369–371, 387, 400, 411, 443, 446, 452сл, 475, 514, 516, 523, 540, 557, 558, 569, 663, 664, 671, 672, 704, 728, 797, 808
Серебра(I) бромид 482, 543, 551, 626, 738, 745, 878
– иодид 482, 543, 551, 626, 738, 745, 821, 828, 838
– ион 142, 143, 263, 318, 327, 330, 461, 466, 543, 555, 556, 874, 878
– карбонат 626
– комплексы 318, 544, 546, 551, 650, 651, 702, 737
– нитрат 142, 143, 244, 470, 481, 482, 543, 544, 551, 554, 821
– оксалат 626, 745
– оксид 94, 338,543, 544
– ортофосфат 551, 625, 626
– сульфатиазол 554, 679
– сульфат 625, 626
– сульфид 470, 539, 543, 545, 549, 551, 626, 878
– сульфит 626
– тиосульфат 470
– тиоцианат 626
– фторид 551
– хлорид 482, 543, 551, 556, 625, 626, 641, 738, 745, 797, 875, 876, 878
– хромат 142, 551

Серебра (I,III) оксид 544, 550, 551
Серебра(II) соединения 548, 889
Серебро 93, 305, 311, 318, 384, 451, 493, 496, 539сл, 548, 550, 551, 553, 554, 567, 570, 641, 679, 691, 702, 745, 811, 836, 874–876
Серин 388, 390, 431, 433, 652, 667
Сероводород 55, 119, 162, 253, 330, 338, 446, 452–454, 459, 460, 462, 468, 472, 541, 550, 571, 572, 588, 674, 704, 717, 725, 882
Серы(IV) оксид 162, 205, 254, 446, 453–456, 458, 459, 461–463, 465, 466, 468, 579, 588, 704, 728, 780, 838, 882
– строение молекулы 45, 46
Серы(VI) оксид 94, 455, 463, 465
– фторид 33, 34, 371
Сидерохромы 666
Силан(ы) 55, 394
Силикагель 397
Силикаты 394, 396, 462, 728
Силикоз 397
Синерезис 868
Система(ы) гетерогенная 62, 76, 151
– гомогенная 62, 151
– грубодисперсные 76, 798, 799, 824, 837сл
– дисперсные 76, 77, 797сл
– коллоидно-дисперсные (золи) 76, 77, 798, 800сл, 865
– кристаллографические 635
– термодинамическая 151сл
– закрытая 152, 173
– изолированная 152, 168, 241, 245, 269
– открытая 152, 189
Скандий 303, 491, 495, 496
Скольжения граница (поверхность) 819, 820
Скорость химической реакции 200, 201, 203сл
Слой адсорбционный (Штерна) 819, 820, 830
– двойной электрический 687, 688, 784, 817, 818, 820, 834, 837–839
– диффузионный (Гуи) 819–821, 824–827, 830–832, 834
– мономолекулярный 760, 773–775, 779
– поверхностный 760, 773
Смог 77, 462, 837, 838
– фотохимический 449
Соединения комплексные (координационные) 65, 309сл, 649сл, 807
Солидозоли 798, 814
Сольват 65
Сольватация 63, 269
Солюбилизация 844, 845
Сопряжение энергетическое 177, 178, 347–349, 360, 415, 435
Сорбция 777, 895, 899
Состояние стационарное 189, 200, 300, 639, 671
Спирогермания гидрохлорид 680
Спирты 226, 245, 375, 512, 529, 563, 663, 765, 778, 801, 803, 840
Сплавы 63, 359, 362, 365, 399, 441, 442, 472, 496, 498, 503, 508, 526, 530, 537, 538, 550, 551, 557, 561, 562
Способность коагулирующая 827, 828
Среда дисперсионная 76, 798–801, 807, 808, 811, 813, 816–819, 822, 824, 827, 835–840
Стабилизаторы 801, 802, 810, 839, 840, 842
Стандартное отклонение 113
Станнан 55, 399
Степень ассоциации 244
– гидролиза 587, 590

– ионизации 74, 128, 255, 256, 259, 264, 587, 593, 731, 864
–– кажущаяся 264
– дисперсности 798, 802, 803, 811, 814, 823
– набухания 855, 857
– окисления 82, 92сл, 309, 311, 312, 323, 335, 341, 342, 351, 354, 370, 374, 375, 385, 387, 388, 400, 405, 408, 431, 444, 465, 473, 474, 481, 493–495, 497, 500, 501, 504, 505, 513, 515, 516, 518, 519, 527, 533–536, 540, 543, 544, 546, 549–551, 556, 558, 563, 657, 700, 707, 710, 712, 715, 748
– разделения $R_f$ 898
Стибил-ион 407, 441
Стибин 55, 405, 441
Стрептоцид 469
Стронций 208, 303, 306, 351, 365, 366, 643
Стронция гидроксид 81, 354
– ион 142, 312, 327, 330, 354, 365, 636, 642, 785, 828
– карбид 353
– карбонат 365, 626
– нитрат 365, 785
– оксалат 355, 625, 626
– оксид 354, 366
– ортофосфат 355, 626, 636
– ранелат 642
– сульфат 355, 365, 626
– сульфит 625, 626
– фторид 365
– хлорид 832
– хромат 357, 365
Структура энтатическая 663
– надмолекулярная 855–857, 862, 868, 870
Структурообразование 800, 868
Сублимация (возгонка) 240, 473
Сукцинат-ион, сукцинаты 578, 734
Сульфаны 460
Сульфат-ион и сульфаты 46, 82, 140, 141, 263, 325, 327, 330, 331, 463–465, 468, 469, 481, 494, 511, 579, 610, 636, 693, 704, 857
Сульфид-ион и сульфиды 32, 82, 87, 94, 311, 313, 314, 327, 330, 331, 453, 469, 470, 494, 579, 588, 667, 704, 725, 878
Сульфит-ион и сульфиты 82, 87, 140, 311, 314, 327, 330, 331, 454, 461, 463, 468–470, 481, 511, 579, 588, 651, 706
Супероксид-ион 49, 51, 517, 715
Супероксиддисмутаза 225, 517, 551, 552, 715
Сурьма 28, 36, 303, 370, 403сл, 441, 442
Сурьмы(III) оксид 407, 408, 441
– сульфат 441
– сульфид 441, 442, 814
– хлорид 408, 441
Сурьмы(V) оксид 406, 441
– сульфид 441, 442
Суспензии 76, 799, 838, 839
Схема Кольрауша 881, 882
– Поггендорфа 880

## Т

Таллий 307, 369, 370, 372–374, 380–381, 405, 691
Таллия(I) ион 313, 381, 691, 836, 878, 889
– соединения 374, 381, 626, 651
Таллотоксикоз 381
Тантал 28, 299, 492, 499, 500, 502, 503, 680
Тартрат-ион 311, 400, 578, 651
Теллур 32, 93, 303, 370, 443, 452сл, 472
Теллура оксиды 453–456
Теллурид-ион 32, 82, 453
Теллуроводород 55, 452, 453, 472
Теория активных соударений 221
– ДЛФО 825, 827, 828

– поля лигандов 321сл
– протолитическая 80, 575сл
– электролитической диссоциации 80, 279
– электронная (кислот и оснований) 80
Терапия адсорбционная 788
Теплота 154сл, 710
Тетацин-кальций 676, 677, 679
Тетраамминкальция хлорид 312
Тетраборат-ион 330, 331
Тетракарбонилникель 312, 532
Тетрациклин 673, 674
Тетраэтилолово 399
Тетраэтилсвинец 400, 401
Технеций 298, 492, 512, 513, 679
Тиаминдифосфат 433, 467
Тиксотропия 800
Тиндаля конус 76, 77, 812, 837, 839
Тиокомплексы 543, 549, 572
Тиомолибдаты 511
Тиосульфат-ион 140, 142, 311, 314, 327, 330, 331, 465, 466, 468, 470, 545, 650, 706
Тиоцианат-ион и тиоцинаты (роданиды) 143, 311, 323, 325, 327, 330, 331, 389, 466, 487, 545, 650, 857, 889
Тирозин 486, 552, 664
Титан 26, 28, 297, 298, 303, 306, 491, 496–500, 680
Титана соединения 496, 497, 889
Титрование 119, 122сл
– кислотно-основное 124, 128сл
– комплексометрическое 124, 143
– кондуктометрическое 882–884
– косвенное 125
– обратное 125, 143
– окислительно-восстановительное 124, 137сл
– осадительное 124, 142,143
– потенциометрическое 881
– прямое 124
Ток диффузионный 892
Торий 496
Торможение релаксационное 260
– электрофоретическое 260
Точка изоэлектрическая (ИЭТ) 852–854, 857, 864, 882
– конца титрования 128
– эквивалентности 119, 128–132, 134, 136, 138, 881, 883, 884, 889
Транспорт через мембрану 249, 250, 347, 607
Трансферрин 509, 523–525, 666, 746
Треонин 388, 664
Триметиларсин 438
Триметилселеноний-ион 472
Трипсин 225, 226, 604
Триптофан 523
Трисамин 611
Тритий 17, 336
Трифосфаты 355, 430
Туман 77, 799, 837
Турбидиметрия 813

У

Углерод 23, 24, 28, 30, 31, 35, 36, 40, 93, 208, 296–300, 303, 360, 370, 371, 381сл, 413, 436, 454, 541, 664, 665, 710, 742, 838
– аллотропные модификации 381, 382, 385, 386
Углерода(II) оксид (угарный газ) 43, 253, 323, 385, 389, 390, 445, 519, 538, 551, 662, 674, 778
– строение молекулы 51
Углерода(IV) бромид 387
– иодид 387
– оксид (углекислый газ) 98, 162, 229, 253–255, 298, 313, 329,340, 341, 353, 360, 383, 387, 389–393, 415, 468, 477, 511, 517, 530, 541, 543, 578, 605–611, 661, 663, 665, 710, 728, 733, 734, 842, 882

– строение молекулы 44
– сульфид (сероуглерод) 249, 387, 427
– фторид 387
– хлорид 249, 371, 387, 427, 473
Уголь активированный 778, 779, 781, 788, 790
Ультрамикроскоп 798, 814, 815
Ультрафильтрация 805, 806, 859
Унитиол 676, 807
Уравнение Аррениуса 213сл
– буферной системы 595
– Галлера 858
– Гельмгольца–Смолуховского 822
– Гендерсона–Гассельбальха 605, 606
– Гиббса 770
– Дебая–Хюккеля 267, 268
– изобары химической реакции 186–188, 273
– изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа) 182, 184, 188, 273, 631, 632, 690
– Ильковича 892
– кинетическое 205сл, 227, 228, 658
–– порядок 205сл, 227, 228
– Клапейрона–Менделеева 153, 158
– Клаузиуса–Клапейрона 242
– Ленгмюра 771, 772, 779, 783
– Михаэлиса–Ментен 228
– Нернста 690–692, 698, 702, 734, 736, 743, 747
– Оствальда 256, 580, 581, 587
– состояния 153
– Фика 248, 808
– Шредингера 18, 46
– Штаудингера 863
– Эйнштейна–Смолуховского 248, 809
Уран 306, 496, 513, 643, 676, 889
Уранила–цинка ацетат 344
Уровень энергетический 18, 19
Устойчивость дисперсных систем 801, 823, 825, 827, 831
– агрегативная 823–825, 828, 839, 840, 865, 866
– седиментационная 823–826, 828, 839, 840

Ф
Фаза 152, 687, 695, 760, 761, 763, 768, 769, 773, 782, 785, 803, 841
– дисперсная 76, 798–801, 804, 807, 808, 810–819, 821–824, 826, 827, 835–839, 856
Фактор стерический 217
– эквивалентности 120
– энтальпийный 175сл, 246, 252, 410, 856
– энтропийный 175сл, 246, 247, 410, 824, 856
Фенол 71, 249, 468, 578, 592, 889
Фенолфталеин 83, 129–132, 134, 135, 593
Ферменты 225, 301, 347–349, 351, 358, 360, 471, 472, 483, 517, 528, 530, 551, 552, 563, 674, 675, 713, 746, 768, 805, 841, 879, 897
– активный центр 226, 228, 361, 401, 438, 511, 522, 553, 563
– специфичность 225, 226
– эффективность (молярная активность) 225–227
Феррат(VI)-ион, ферраты 522, 703
Ферредоксин 472, 748
Ферритин 524, 668, 678
Ферроцерон 317, 318, 525, 679
Флавинадениндинуклеотид (ФАД) 433, 434, 712, 734
Флавопротеины 715, 734
Флуороз 483

Формальдегид (метаналь) 98, 547, 550
Формиат-ион и формиаты 578, 734
Формула Кэмпбелла 226
Фосген 390, 391
Фосфин 55, 405, 428, 445
Фосфоаденозинфосфосульфат (ФАФС) 468
Фосфолипиды 431, 432, 732, 775, 845
Фосфор 25, 28, 29, 31, 34–36, 93, 299–301, 303, 307, 369–371, 376, 397, 400, 403–408, 425сл, 445, 717, 742
Фосфора(III) оксид 406, 407, 427, 429
– фторид 403
– хлорид 408
Фосфора(V) бромид 371
– оксид 405, 406, 427–430
– хлорид 33, 34
– фторид 403
Фотометрия 894, 895
Фракционирование белков 867, 868
Франций 299
Фреоны 387, 448
Фтор 24, 28, 31–36, 54, 92, 302, 304, 306, 307, 337, 369–371, 374, 387, 411, 444, 473–475, 477, 478, 482, 483, 534, 540, 541, 669, 703
Фторид-ион, фториды 24, 32, 33, 82, 263, 311, 312, 323, 327, 355, 425, 474, 481–483, 579, 650, 703, 731, 732, 878
Фтороводород 33, 34, 38, 40, 55, 74, 477, 480, 483 (см. также кислота фтороводородная)
Фторорганические соединения 483
Фумарат 734
Функция состояния 153, 157, 168, 173, 174

X
Хелатотерапия 553, 675, 677
Хемосорбция 777, 778
Хлор 17, 25, 28, 31, 32, 35, 36, 93, 297, 300, 301, 303, 307, 330, 337, 369–371, 390, 398, 445, 456, 473сл, 521, 532, 534, 540, 542, 557, 561, 562, 568, 569, 702, 706, 707, 716, 717, 733, 875
Хлора оксиды 37, 371, 445, 478, 479
Хлорат-ион, хлораты 82, 479–481, 484, 702
Хлорид-ион 32, 82, 142, 263, 311, 323, 325–327, 330, 331, 378, 425, 455, 476, 481, 484, 537, 538, 607, 608, 639, 650, 680, 696, 702, 745, 806, 832, 857, 875, 878, 881
Хлорин 316, 317
Хлорит-ион и хлориты 82, 479, 480
Хлороводород 38, 55, 64, 73, 128, 249, 250, 370, 371, 408, 456, 476, 477, 542, 696 (см. также кислота хлороводородная)
Хлорофилл 316, 359, 360, 517
Хлороформ 65, 140, 482, 571
Хондроитинсульфаты 467, 869
Хром 26, 208, 302, 307, 317, 424, 491–494, 504, 505, 508, 509, 530, 669, 670, 676, 691, 746, 875
Хрома(II) гидроксид 494, 505
– ион 493, 504, 505, 691, 703, 889
– комплексы 703
– оксид 505
Хрома(III) аспарагинат 510
– бромид 65
– гидроксид 494, 505, 506, 703
– ион 65, 327, 330, 465, 494, 504, 506, 509, 510, 512, 579, 691, 703

– комплексы 327, 510, 651, 666, 703
– метагидроксид 506
– оксид 505
– хлорид 325
Хрома(IV) оксид 505, 506, 508
Хрома(VI) оксид 500, 505, 506, 507, 717
– оксид-дипероксид 224, 512
Хромат-ион, хроматы 83, 142, 327, 494, 506, 507, 510, 512, 703
Хроматография 250, 788, 895сл

Ц
Цезий 208, 303, 339, 340, 878
Цезия гидроксид 81
– ион 312, 342, 343, 351, 878
– октафтороксенат 312
Цепь электронотранспортная 552, 748, 749
Церий 208, 299, 495, 676, 677
Церулоплазмин 551–553
Циана галогенпроизводные 389
Цианат-ион 389
Цианид-ион, цианиды 82, 263, 311, 313, 323, 327, 388–390, 466, 526, 545, 582, 650, 656, 674, 702, 730, 747, 749, 750
Цианоацетилен 388
Циановодород 387–389, 459
Цианокобаламин 316, 526, 529
Цикл Кребса 438, 523
– орнитиновый 415, 418
Циклогексан 275
Циклопентадиенил-ион 317, 680
Цинк 27, 29, 31, 92, 300–305, 307, 309, 311, 325, 337, 425, 440, 454, 491, 495, 512, 524, 531, 550, 551, 556сл, 563, 564, 570, 606, 610, 662, 663, 665–667, 669–671, 677, 679, 688, 689, 691, 693–696, 704, 715, 749, 751, 874, 890
Цинка арсенат 561
– арсенид 370, 371
– аспартат 564, 679
– ацетат 561, 565
– борат 561
– гидроксид 558, 559, 571, 737
– глюконат 564
– дитионат454
– ион 87, 327, 330, 358, 401, 559, 560, 563, 567, 571, 579, 656, 662, 664, 673, 676, 689, 691, 696, 712, 749, 874, 893
– карбонат основной 556
– комплексы 309–311, 319, 327, 561, 650–652, 656, 704, 751
– нитрат 561
– оксид 557–559, 561, 562, 564, 565
– селенид 561
– силикат 561
– стеарат 562
– сульфат 551, 562, 564, 688, 689, 696
– сульфид 460, 556, 561, 727
– теллурид 564
– формиат 561
– фосфид 562
– фторид 561
– хлорид 561
– хромат 561
Цинкдефицит 670, 679
Цирконий 28, 208, 303, 306, 496–498
Циркония(IV) оксид 497
Цисплатин 538, 679
Цистеин 299, 315, 400, 467, 523, 652, 663, 664, 667, 676, 716
Цитохромоксидаза 459, 528, 551, 552
Цитохромы 472, 523, 678, 712, 748–750
Цитрат-ион 311, 400, 651, 742
Цитруллин 418
Цифры значащие 105сл

**Ч**
Чередование зон коагуляции 831
Число координационное 65, 313, 314, 318–321, 355, 371, 375, 377, 403, 453, 456, 481, 500, 544, 548, 560

**Щ**
Щелочь 81, 327, 328, 330, 340, 353, 354, 373, 375, 378, 383, 384, 387, 391, 400, 406, 407, 416, 419, 420, 451, 454, 476, 477, 500, 501, 505, 506, 520, 521, 532, 534, 535, 544, 546, 547, 549, 555, 559, 571, 595, 601, 610, 728, 737, 788, 882, 884

**Э**
Эбулиометрия 276
Эквивалент химический 119
Экзоосмос (плазмолиз) 282
Экстракция 250, 329, 482, 512, 529
Электрод(ы) водородный 691–699
– газовые 874, 875
– индикаторные (измерительные) 694, 746, 874, 880, 881, 889
– ионно-металлический 874, 875
– ионоселективные 876, 878, 879, 881
– каломельный 880
– мембранные 874, 875–879
– ртутный капельный 891–893
– стеклянный 875–879
– сравнения 745, 874, 877–880, 888
– ферментные 879
– хлорсеребряный 745, 746, 878, 880
Электродиализ 805
Электродвижущая сила (ЭДС) 694–696, 874, 877, 880
– стандартная 696, 697, 711
Электролиты 73, 244, 255, 257, 259–265, 280, 282, 562, 624сл, 694–696, 767, 784, 804, 810, 818, 819, 827–829, 831, 832, 834, 842–844, 856, 859–861, 864, 867, 875, 878, 880–882, 892, 893
– сильные 73, 80, 84, 259–264, 422, 463, 477, 479, 481, 495, 506, 516, 580, 586, 591, 592, 594, 595, 598, 601, 630, 731, 786, 883, 884
– слабые 73, 80, 84, 255, 259, 261–264, 429, 454, 456, 477, 479, 481, 547, 559, 580, 585, 586, 591, 592, 594, 595, 598, 606, 607, 630, 731, 733, 883, 884
Электрон(ы) 15, 16, 693, 694, 697, 700, 706, 710, 711, 733, 744, 746, 748, 749, 875, 890
– валентные 22–24, 39
– внутренние 22
– неспаренные 21, 25, 26, 45, 321, 323, 403, 418, 420, 444, 546
– спаренные 21, 444
Электроосмос 816, 817, 822
Электроотрицательность 35, 36, 92, 94, 312, 336, 340, 352, 369, 374, 405, 407, 427, 443, 458, 473, 477
Электрофорез 816, 817, 822, 823, 830, 831, 854
Элементы платиновой группы 299, 492, 539
– токсичные 307, 327, 358, 366, 381, 556, 565, 567, 665, 669
– условно-эссенциальные 301сл, 394, 398, 437, 509, 511, 531, 665
– электролитного фона 301
– эссенциальные (биогенные) 299сл, 327, 359, 486, 510, 513,

516, 522, 526, 539, 556, 665, 666, 669–673
Эмболия газовая 255
Эмульгаторы 840–843
Эмульсии 76, 799, 839–842
Эндоосмос (цитолиз, гемолиз) 283, 284
Энергия активации 215сл, 223, 425, 701, 711
– внутренняя 154сл
– Гиббса 174сл, 201, 592, 624, 631, 632, 688, 690, 697, 707, 761–763, 768, 769, 776, 777, 824, 839, 843
–– стандартная образования вещества 176, 478
– реакции 176
– гидратации иона 340, 352, 687, 688
– ионизации 28–30, 36, 336, 339, 340, 352, 371, 383, 404, 491, 492, 533, 539, 557
– расщепления 323, 324
– связи иона в кристаллической решетке 687, 688
– сродства к электрону 29–31, 36, 336
Энтальпия 157сл, 222, 246, 777, 779
– адсорбции 777, 779
– растворения 246, 247
– стандартная 158, 242, 243
– образования вещества 160, 417, 455
– реакции 159
– сгорания вещества 159, 162
Энтропия 168сл, 222, 823, 867
– растворения 246
– стандартная 172
Этанол 65, 71, 73, 202, 226, 244, 248, 275, 377, 532, 547, 563, 610, 674, 715, 717, 734, 764, 867, 868
Этилацетат 764
Этилен 312, 550
Этиленгликоль 610, 764
Этилендиамин 311, 314, 323, 730
Эфир(ы) борноэтиловый 377
– диэтиловый 275, 764
– фосфорных кислот 431, 433–435
Эффект Бора 661
– инертной *s*-пары 371, 385, 405
– общего (одноименного) иона 592, 595, 630, 640
– солевой 629

**Я**

Яды тиоловые 401, 438, 671
Явления поверхностные 760сл
– электрокинетические 817

**A—Z**

*d*-сжатие 371
*d*-элементы, *d*-металлы 26, 28, 30, 34, 36, 303, 312, 324, 355, 369, 370, 451, 491сл, 534, 558, 561, 662, 665, 666, 669, 741
*f*-сжатие 372, 492
*f*-элементы 36, 369, 495
N-ацетилцистеин 716
N-ацетипенициллламин 676
$Na^+$, $K^+$–АТФаза 347–349
*p*-металлы 355
*p*-элементы 26, 36, 303, 369сл, 491, 495, 666
*s*-элементы 26, 36, 303, 335, 369–371, 491, 495

