# Модуль 1-2 «Общая и неорганическая химия»

**1.2.**

**Строение вещества и химическая связь.**

Одной из центральных проблем в химии является установление причин различия в составе, свойствах устойчивости и реакционной способности веществ, а также выяснения природы сил, связывающих атомы в более сложные частицы. Ответить на данные вопросы позволило создание теории химической связи.

**Уровни организации вещества.**

1. **Субатомный уровень** представлен элементарными частицами, основными из которых являются протоны, нейтроны и электроны. Изучением этих частиц занимается атомная и ядерная физика.
2. **Атомный уровень** объединяет частицы химической организации вещества – атомы, атомные ионы и радикалы. **Атом** электронейтральная частица, состоящая из ядра и электрон­ной оболочки, и являющаяся носите­лем свойств химического элемента, (Н, S, Ne и др.). **Атомные ион и радикал** - хими­ческие частицы, образующиеся в ре­зультате отдачи или приобретения атомом электронов (ионы) или име­ющие неспаренные электроны (ра­дикалы), обладающие высокой реак­ционной способностью (Н+, S2-, Cl-, и др.). Свойства атомных частиц опре­деляются зарядом ядра атома, осо­бенностями строения электронной оболочки, которые объясняет кван­тово-механическая теория.
3. **Молекулярный уровень** представ­лен молекулами, молекулярными ионами и радикалами. Молекула – электронейтральная частица вещества постоянного со­става, состоящая из атомов одного или нескольких химических элементов, соединенных посредством меж­атомных химических связей. Моле­кула представляет единую Динами­ческую систему атомных ядер и общей электронной оболочки (SO2-, НNО3, PCl3 и др.). Ядра атомов, со­ставляющих молекулу, совершают колебательные движения относи­тельно своих равновесных положе­ний. Состояние каждого электрона в молекуле определяется положением всех атомных ядер и состояниями всех остальных электронов. **Молекулярные ион и радикал** - ­химические частицы, состоящие из группы атомов и имеющие заряд или неспаренные электроны обра­зуются в ходе химической реакции. Для объяснения и возможно прогнозирования физических и химических свойств молекулярных частиц на основе их строения единой теории не существует. В настоящее время для объяснения образования химической связи наиболее широко используются метод валентных свя­зей и метод молекулярных орбита­лей, каждый из которых имеет свои сильные и слабые стороны, а в целом они дополняют друг другу.
4. **Надмолекулярный уровень** вклю­чает ассоциаты и агрегаты, которые образуются из молекул за счет водо­родной связи или межмолекулярных взаимодействий (к ассоциации склонны фтороводородная кислота, вода, аммиак, гидразин, пероксид водорода, серная кислота и др.), а также кристалл имеющие атомную, ме­таллическую, ионную или молеку­лярную структуру (алмаз, металлы, оксиды и галогениды щелочных ме­таллов, комплексные соединения, ромбическая и моноклинная сера, белый фосфор, иод и др.). Физические и химические свой­ства вещества обусловлены его со­ставом и структурой и проявляются на молекулярном и надмолекуляр­ном уровнях организации. Свойства вещества не являются суммой свойств отдельных атомов. В результате объединения атомов возникает новая система (молекула, кристалл), свойства которой обус­ловлены не только природой частиц, но и их взаимным влиянием, т.е. воз­никновение той или иной структуры вещества зависит от типа химичес­кой связи между атомами, определяе­мого их электронным строением. Основным звеном в этой цепочке, определяющим свойства вещества, является образование того или иного типа связи между атомами.

**Под химической связью** понимает­ся взаимодействие двух или нескольких атомов, приводящее к перестройке их электронных оболочек и образованию единой системы (моле­кулы, ионного соединения, кристал­ла), состоящей из атомных ядер и об­щей электронной оболочки и обла­дающей меньшим запасом потенци­альной энергии, чем исходные ато­мы. Мерой любого взаимодействия частиц является сила, поэтому хими­ческая связь - это, по существу, сила электростатического притяжения, возникающая между атомами.

Впервые гипотезу об электронной природе химической связи практи­чески одновременно (в 1916 году) и независимо выдвинули американ­ский ученый Г. Льюис и немецкий фи­зик В. Коссель. Согласно их представ­лениям, основной причиной образо­вания связи является стремление атомов приобрести устойчивую кон­фигурацию внешней электронной оболочки последующего благород­ного газа. Достижение устойчивого состояния, по Косселю, возможно при полной передаче электронов од­ного атома другому. По Льюису, химическая связь возникает при обоб­ществлении неспаренных электро­нов атомов-партнеров, образующих общие электронные пары. Образова­ние химической связи, по Льюису, схематично изображается следую­щим образом:



Пару электронов впоследствии стали изображать валентной чертой: F-F.

Эти представления об образова­нии связи за счет взаимодействий электронных оболочек атомов были количественно подтверждены **кван­тово-механической теорией**.

**Квантово-механические представления о химической связи.**

В 1927 году немецкие ученые В. Гейтлер и Ф. Лондон привели кван­тово-механический расчет парамет­ров простейшей молекулы - водо­рода. Они нашли для нее приближен­ное решение уравнения Шрёдингера, теоретически обосновав наличие электронных пар Льюиса.

При сближении двух атомов водо­рода НА и НВ между ними возникают электростатические взаимодействия двух типов: притяжение между ядра­ми и электронными оболочками, взаимное отталкивание их электронных оболочек и ядер. Молекула Н2 образуется, если силы притяжения преобладают над силами отталкивания. Таким образом, при взаимодействии атомных орбиталей вероят­ность пребывания электронов меж­ду ядрами существенно возрастает, между ними создается более высо­кая электронная плотность. Это приводит к стягиванию ядер, обра­зованию области связывания, что сопровождается понижением пол­ной энергии системы взаимодействующих атомов. Полная энергия молекулы склады­вается из потенциальной и кинетической энергии, причем потенциаль­ная энергия в два раза больше кине­тической.

Кинетическая энергия определя­ется движением электронов (движе­ния ядер и самой молекулы учиты­ваются). При воз­никновении химической связи кине­тическая энергия электронов увели­чивается вследствие сжатия орбита­лей. Тем самым электроны приобре­тают возможность ближе подходить к ядрам, стягивая их, что ведет к по­нижению потенциальной энергии молекулы. Поскольку изменение по­тенциальной энергии вдвое больше, чем кинетической, суммарным эф­фектом будет понижение энергии системы.

Как показывают расчеты, для образования связи между атома­ми необходимо, чтобы их электро­ны имели противоположные по зна­ку спины. На рис. 1 показано измене­ние потенциальной энергии систе­мы двух сближающихся атомов во­дорода. Когда расстояние между ато­мами велико и силы взаимодействия между ними отсутствуют, энергия та­кой системы равна сумме энергий отдельных атомов. Сближение ато­мов с разными спинами приводит к уменьшению потенциальной энер­гии (рис. 1).

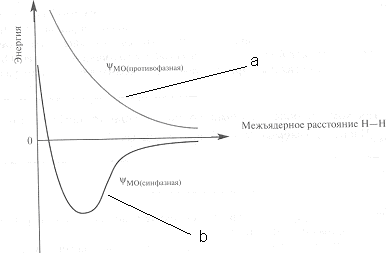


Рис. 1. Зависимость энергии взаимодействующих атомов от расстояния между ними

а – с противоположно направленными спинами, б – с одинаково направленными спинами.

Минимум на кривой зависимости потенциальной энергии молекулы Н2 от межъядерного расстояния (рис. 1) соответствует образо­ванию химической связи между ато­мами. Дальнейшее сближение атомов приводит к превалированию сил от­талкивания между одноименно заря­женными частями атомов, резкому возрастанию энергии системы и, как следствие, к расталкиванию атомов.

При сближении двух атомов водо­рода с одинаково направленными спинами (рис. 1) волновая функ­ция такой системы будет представ­лять собой разность волновых функ­ций электронов. Это означает, что электронная плотность между ядра­ми уменьшится, энергия системы по­высится и молекула не образуется.

Вычисленные по методу Гейтле­ра - Лондона значения энергии и длины связи Н - Н составили: Е = 414,0 кДж/моль, r = 0,086 нм. Хорошее совпадение их со значениями, полу­ченными экспериментально (Е = 457,7 кДж/моль, r= 0,074 нм), явилось до­казательством применимости кван­тово-механического подхода для трактовки химической связи и для других частиц.

Впоследствии этот подход. был развит в трудах Д. Слэтера и Л. Полин­га и получил название метода ва­лентных связей.

Таким образом, химическая связь­ имеет электронную природу; обра­зование молекулы как новой систе­мы ядер и электронной оболочки возможно потому, что эта система энергетически более стабильна, чем изолированные атомы.

В зависимости от распределения электронной плотности в области связывания атомов различают три основных типа межатомных связей: ковалентная, ионная и металлическая. Наиболее часто реализуется ко­валентная связь. Ее можно считать универсальным типом химической связи. Поскольку ионная и металли­ческая связи, имеющие место в веще­ствах немолекулярного строения, по своей природе аналогичны, хотя имеют некоторые особенности.

**Основные характеристики химической связи.**

**Длина связи** - это расстояние между ядрами химически связанных атомов. Длины связей характеризуют среднее расстояние между частицами, совершающими в молекулах или кристаллах постоянные колебательные движения, как правило, они составляют десятые доли нанометров.

Поскольку длины связей находят­ся в соответствии с размерами ато­мов, входящих в состав соединения, для их сравнения можно использо­вать данные об атомных и ионных радиусах.

В рядах однотипных соединений длина связи увеличивается с возрастанием размеров частиц. Это хорошо подтверждается на при­мере ряда галогеноводородов:

HF НCI НВг НI

Длина связи, нм 0,100 0,127 0,141 0,162

Однако эти данные дают лишь оценочные характеристики, по­скольку значения радиусов частиц не являются абсолютными, они меня­ются в зависимости от партнера по взаимодействию, а квантово-механи­ческий расчет позволяет судить о них лишь с определенной вероятно­стью.

**Энергия связи** - энергия, затра­чиваемая на разрыв химической свя­зи или выделяемая при ее образова­нии. Эта величина является мерой прочности связи, она варьирует в до­вольно широких пределах: для моле­кулы F2 она составляет 151 кДж, дляН2 - 435 кДж, для N2 - 940 кДж. Энергия связи характеризует устой­чивость и реакционную способность частицы.

В рядах однотипных соединений энергии связи уменьшаются с воз­растанием их длины. Так, в ряду во­дородных соединений элементов 15 группы длины и энергии связей Э-Н имеют следующие значения:

NН3 РН3 AsН3 SЬН3

Длина связи, нм 0,101 0,142 0,152 0,170

Энергия связи, кДж 380 323 281 256

Связи в кристаллах всегда проч­нее, чем в соответствующих молекулах веществ. Это обусловлено тем, что при образовании кристалла фор­мируется строго упорядоченная структура, что сопровождается до­полнительным выигрышем энергии. Например, энергия связи Nа-Cl в молекуле NaCl, существующей в газо­образном состоянии, составляет 414 кДж, а в кристалле она равна 644 кДж.

**Прочность межатомных связей является одним из факторов, опре­деляющих реакционную способность вещества. Чем выше энергия связи и меньше ее длина, тем - менее химически активно соединение.**

Для иллюстрации этого достаточ­но сравнить уникальную химическую активность фтора, в атмосфере кото­рого в стандартных условиях горят практически все вещества (ЕF~F = 159 кДж), и инертность азота, спо­собного к химическому взаимодей­ствию только под действием электри­ческого разряда, повышенной темпе­ратуры и в присутствии катализатора (ЕN- N = 940 кДж). С увеличением дли­ны и уменьшением энергии связи у галогеноводородов усиливаются кис­лотные свойства их растворов и вос­становительные свойства.

Ковалентная связь, кроме пере­численных характеристик, имеет свои характерные свойства. К ним относятся **направленность, насы­щаемость и полярность.**

**Направленность** – способность валентных электронов перекрываться под определенным углом для максимального перекрывания (вода 104,50, т.к. общие пары электронов кислорода отталкиваются друг от друга, гибридизация).

**Насыщаемость** - свойство атомов образовывать определенное число связей.

**Полярность ковалентность связи** – связь образована между атомами с различным значением электроотрицательности. Полярная связь ведет к образованию на различных частях молекулы частичных положительных и отрицательных зарядов, т.е. связь обладает постоянным дипольным моментом (μ=q⋅r где q – заряд, r – расстояние между ними). Еще одно свойство ковалентной полярной связи – поляризуемость – под воздействием внешнего электромагнитного моля молекулы ориентируются по направлению поля. Дипольный момент называется индуцированным (μинд =α⋅Н где α –полярность связи, Н – напряжение поля).

Длины и энергии химических связей определяются экспериментально физическими методами ис­следования, среди которых наибо­лее широко применяются спектро­скопия, рентгеноструктурный ана­лиз, электронография. Анализ экс­периментальных и расчетных дан­ных позволил сделать некоторые обобщения и создать теории хими­ческой связи, на основе которых можно не только объяснить, но и предсказать свойства тех или иных частиц. Наиболее простым и нагляд­ным в объяснении особенностей ковалентной связи является метод валентных связей.

**Задача описания электронов в молекулах.**

Ранее мы с вами уже говорили о том, что для описания динамического поведения электрона в атоме применяется уравнение Шредингера, которое имеет решение только для водородоподобных частиц, содержащих 1 электрон и 1 ядро. Для более сложных частиц невозможно получить точное решение данного уравнения. Вследствие означенных сложностей были разработаны два способа приближенного нахождения молекулярных волновых функций – метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

**Метод валентных связей. Образование ковалентной связи.**

Основные положения метода ва­лентных связей следующие

1. Ковалентная связь образуется между двумя атомами посредством общей пары электронов, имеющих противоположно направленные спины. При этом происходят увели­чение электронной плотности в межъядерной области, стягивание ядер, что приводит к уменьшению энергии системы.
2. Связь располагается в направле­нии, в котором возможность пере­крывания электронных облаков вза­имодействующих атомов наиболь­шая. Чем больше степень перекрыва­ния электронных облаков, тем проч­нее связь.

Рассмотрим подробнее первое положение теории. Известно три ме­ханизма образования ковалентной связи: **обменный, донорно-акцеп­торный и дативный.** **Обменный механизм** реализует­ся при образовании молекул из ато­мов, предоставляющих по одному не спаренному электрону. Однако не следует понимать, что у атомов про­исходит реальный обмен электрона­ми, электронные облака только пере­крываются, проникают друг в друга, их движение в области связывания атомов приобретает более скорректированный характер.

**Донорно-акцепторный меха­низм** заключается в том, что при об­разовании химической связи один из атомов-партнеров по взаимодей­ствию - донор – предоставляет атомную орбиталь с электронной парой, а другой партнер - акцептop - свободную орбиталь, на кото­рую переходит электронная пара. В результате такого смещения элек­тронов между ядрами взаимодей­ствующих частиц образуется об­ласть повышенной электронной плотности, что приводит к их стяги­ванию.

По донорно-акцепторному механизму образуются ковалентные связи комплексах, эти связи являются причиной полимеризации неоргани­ческих молекул, гидратации ионов.

Так, образование комплексного иона аммония [NH4]+ при растворе­нии аммиака в кислотах происходит благодаря тому, что атом азота, предоставивший три р-орбитали для образования связей по обменному механизму с атомами водорода, «отдает» электронную пару s-орбитали катиону Н+, имеющему незаполненную ls-орбиталь (рис. 4). Возникаю­щая таким образом четвертая связь совершенно равноценна уже имеющимся ковалентным связям в молекулу аммиака, несмотря на различие в механизмах их образования. Ее образование стабилизирует состояние реакционноспособной молекулы аммиака.

Молекулы А1Сl3 в парообразном стоянии образуют димеры A12Cl6 за счет ковалентной связи между атома­ми хлора и акцептирующими элек­тронные пары атомами алюминия. В димерах ковалентные свя­зи 1- 3 образованы по обменному механизму, а связь 4 - по донорно­-акцепторному.

Атомы, имеющие только s- и р­- атомные орбитали, при образовании химической связи могут выполнять роль либо акцептора, либо донора электронных пар. Атомы, в электронной оболочке которых есть непол­ностью заселенные d-орбитали, спо­собны принимать и отдавать элек­тронную пару одновременно. Такой механизм образования ковалентной связи, приводящий к несколько дру­гому смещению электронной плот­ности, называется **дативным.**

Онимеет место, например, при образо­вании молекулы хлора. Тот факт, что связь в молекуле C12 в полтора раза прочнее, чем связь между атомами фтора в молекуле F2 (ЕCl-Cl = 242,8 кДж, EF-F = 159,1 кДж), объясняется дополнительным свя­зыванием между атомами хлора. При образовании молекулы C12 одна связь формируется по обменному механизму (1), кроме этого, каждый атом хлора предоставляет партнеру свою электронную пару с 3р-орби­тали и вакантную 3d-орбиталь, выполняя одновременно функции до­нора и акцептора. Поскольку наряду с силами притяжения дей­ствуют силы межэлектронного отталкивания, происходит лишь час­тичный перенос электронной плот­ности на d-орбитали, и связь упроч­няется только в полтора раза. Метод валентных связей, первое его положение, позволяет понять физический смысл валентности ­одного из важных понятий в химии.

**Валентность** - это число хими­ческих связей, образованных атомом в данном соединении. Валентность атома - величина переменная, зави­сящая от условий химического взаимодействия, и далеко не всегда она равна номеру группы периодичес­кой системы, в которой находится элемент.

На примере серы рассмотрим, как определяются валентные возможно­сти атома с использованием метода валентных связей. Атом серы в раз­личных соединениях может образо­вывать две (Н2S), четыре (S02) и шесть (S03) химических связей. Со­гласно методу валентных связей это возможно благодаря тому, что при химическом взаимодействии атом серы находится в основном состоя­нии или переходит в одно из возбуж­денных состояний, предоставляя для образования связей 2,4 и 6 неспарен­ных электронов.

Перевод электрона на более высо­кий энергетический подуровень или уровень требует определенных энер­гетических затрат, которые в боль­шинстве случаев компенсируются при образовании новых связей. Од­нако это возможно не всегда. Напри­мер, для возбуждения 1 моль атомов гелия, связанного с переходом элек­трона с 1s на 2s-подуровень, необхо­димо затратить энергию в 2000 кДж, что не может компенсироваться энергией какой-либо химической связи гелия с другим атомом. Поэто­му атом гелия химически инертен и не образует связей.

Поскольку ковалентные связи мо­гут возникать по разным механиз­мам, валентные возможности атомов определяются не числом неспарен­ных электронов, а числом валент­ных орбиталей, которые могут со­держать один - два электрона или быть свободными от электронов.

Для s- и р-элементов валентными являются ns- и nр-орбитали, т.е. ор­битали внешнего энергетического уровня; для d-элементов – внешние ns-, пр-, nd- орбитали или предпо­следние (n - 1 )d-орбитали; для f-эле­ментов - ns- и (n - 2)f-орбитали.

Отсюда понятно, что теоретически максимально возможная валент­ность элементов первого периода, атомы которых имеют только одну валентную орбиталь 1s, равна 1. Ато­мы элементов второго периода с ва­лентными 2s- и 2р-орбиталями мо­гут проявлять валентность IV. Одна­ко не для всех элементов второго периода существуют соединения с высшей валентностью. Для лития известны соединения с максималь­ной валентностью II (Li2Si, Li2F2), фтор во всех соеди­нениях одновален­тен, поскольку его электронная конфи­гурация 1s22s22p5 по­зволяет образовать только одну кова­лентную связь, а не­ он с завершенной электронной оболочкой вообще не образует химических связей. Ос­тальные элементы этого периода проявляют валентности от II до IV. Бериллий может образовывать две связи по обменному и еще две по донорно-акцепторному механизмам.

При высоких температурах суще­ствуют молекулы галогенидов двух­валентного бериллия ВеГ2, а его че­тырехвалентность реализуется в многочисленных комплексных сое­динениях ([Be(OH)2-, [ВеF4]2- и т.д.) и в устойчивых при стандартных ус­ловиях полимерных галогенидах (BeC12)n. Бор, несмотря на наличие неспа­ренного электрона в 2р-подуровне, в большинстве своих соединений проявляет валентность, равную трем (В2О3, ВСl3, BN, В(ОН)3 и т.д.) , по­скольку возбуждение атома не требу­ет больших энергетических затрат, которые полностью окупаются обра­зованием дополнительной связи.

Существует довольно много ком­плексных соединений четырехва­лентного бора ([ВР4]-, [В(ОН)4]-, [В(S04)2]- и т.д.). Углерод может проявлять валент­ность III. Так, в молекуле СО две связи образуются по обменному механиз­му, а третья - за счет акцептирова­ния электронной пары партнера.

Но в большинстве своих соедине­ний углерод четырехвалентен (С02, СН4, СаС2), потому что переход элек­трона на более высокоэнергетичес­кий уровень осуществляется доволь­но легко и впоследствии компенси­руется.

Для атома азота наиболее харак­терны валентности III (NH3, NH2OH, N2О3, N02) и IV (N205, НNО3) при об­разовании трех связей по обменному механизму и четвертой - по донор­но-акцепторному.

Возбуждение атома азота связано с очень большими энергетическими затратами для перехода электрона на новый энергетический уровень, по­ этому он не может образовывать бо­лее четырех связей и нс бывает пяти­валентным.

Для элементов третьего периода, атомы которых имеют свободный 3d-подуровень, валентные возмож­ности значительно расширяются, те­оретически они могут образовать де­вять связей. Дополнительные связи могут образовываться по обменному механизму при переходе электронов с 3р- и 3s-подуровней и по донорно-акцепторному за счет предоставле­ния атомом свободных d-орбиталей. Наибольшим числом возможных валентных состояний обладают ато­мы галогенов, способные образовать от 1 до 7 ковалентных связей по об­менному механизму и теоретически еще две связи по донорно-акцептор­ному. Однако соединения с максималь­но возможной валентностью девять пока не получены.

Таким образом, состав молекул и молекулярных ионов определяется валентными возможностями ато­мов, зависящими от их электронной структуры, а также от атома ­партнера и условий взаимодействия с ним

Второе положение метода валент­ных связей определяет расположе­ние химических связей в простран­стве. Поскольку валентные атомные орбитали имеют различную ориен­тацию, расположение области их пе­рекрывания также может быть раз­личным. Если связь образуется при пере­крывании электронных облаков вдоль линии, соединяющей ядра ато­мов, она называется σ-связыо. Эту связь образуют атомные орбитали, расположенные в этой же плоскости, для которых магнитное квантовое число равно нулю. Отсюда ясно, что между двумя атомами может возникать только од­на σ-связыо. Эти связи строго ориентированы в пространстве и в зависимо­сти от состава молекулы расположе­ны относительно друг друга под оп­ределенным углом.

Если взаимодействующие атомы имеют по несколько валентных ор­биталей, между ними могут возник­нуть двойные или тройные химичес­кие связи, называемые в общем слу­чае **- кратными.** Кратность связи определяется числом общих элек­тронных пар между атомами. Двой­ные или тройные связи включают в себя, помимо σ-связи, одну или две π-связи.

π-связь образуется при перекры­вании атомных орбиталей с магнит­ным квантовым числом, не равным нулю, т.е. орбиталях расположенных в плос­костях, перпендикулярных к плоско­сти σ-связи. Эта связь имеет две обла­сти повышенной электронной плот­ности: над и под плоскостью σ-связи, тем не менее перекрывание облаков слабее, и прочность π-связи меньше, чем σ-связи.

В отличие от σ-связи π-связь не направлена в пространстве.

Способностью к образованию кратных связей обладают атомы сравнительно немногих элементов, имеющие достаточное число неспа­ренных электронов, в частности это C,N,O.

Рассмотрим образование тройной связи в молекуле монооксида углеро­да. Перекрывание рz-электронных облаков атомов дает σ-связь (1). Две π-связи (2 и 3), несмотря на то, что они образуются по разным механиз­мам, равноценны и расположены вшюскостях, перпендикулярных плос­кости σ-связи.

Кроме σ- и π-связей, в неоргани­ческих соединениях встречаются, хотя и довольно редко, так называе­мые δ-связи (дельта). Они возника­ют при перекрывании всех четырех лепестков d-орбиталей, располо­женных в параллельных плоскостях (рис. 2). Для образования δ-связей необходимо точное расположение d-орбиталей относительно друг дру­га, даже небольшое смещение вызы­вает ослабления или полный разрыв δ-связи.

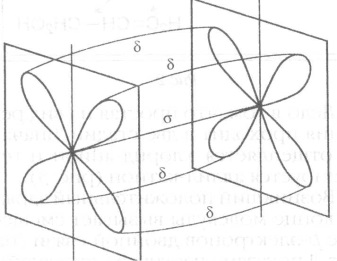


Рис. 2. Схема образования δ-связи

Наличие δ-связи в молекуле или ионе увеличивает общую кратность связи до четырех: σ-, 2π- и δ-связи. Та­кие связи реализуются в комплекс­ных соединениях d-элементов.

Увеличение кратности межатом­ной связи ведет к уменьшению ее длины, возрастанию энергии, а зна­чит, и прочности. Эта тенденция хо­рошо прослеживается на примере характеристик связей углерода:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Энергия связи, кДж | 378 | 777 | 1075,2 | 331,5 | 587,3 | 822,2 |
| Длина связи, нм | 0,140 | 0,116 | 0,113 | 0,154 | 0,134 | 0,121 |

Легко заметить, что рост длины и энергии связи не пропорционален увеличению ее кратности. Несколько меньшее увеличение этих характе­ристик объясняется тем, что с рос­том сил межатомного притяжения при образовании кратных связей су­щественное влияние начинают ока­зывать и силы межэлектронного от­талкивания, препятствующие даль­нейшему сближению атомов.

**Метод молекулярных орбиталей.**

Основным отличием данного метода от метода валентных связей является принцип, что любая молекула рассматривается как единый объект, где каждый электрон движется в поле других электров и всех ядер. Второй принцип данного метода гласит, что молекулярная орбиталь является линейной комбинацией атомной орбитали атома. Основной задачей метода МО является определение относительной энергии орбиталей молекулы и установление характера распределения электронов на них.

Простейшим объектом метода МО является Н2+, где один электрон движется в поле двух ядер. Рассматриваются две атомные орбитали – 1s орбитали каждого атома водорода, имеющие сферическую форму. Если волновые функции имеют одинаковый знак, то образуется связывающая орбиталь, если волновые функции имеют разные знаки, то образуется разрыхляющая МО.

Порядок заполнения МО подчиняется принципу Паули и правилу Хунда, сначала заполняются по два электрона на орбитали связывающие, затем по два электрона на орбитали разрыхляющие (характеризуемые более высокой энергией). Например, распределим 4 электрона на двух МО в частицах Н2+, Н2, Н2-, Не2.

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**Н2+**

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**Н2**

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**Н2-**

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**Не2**

Для молекулы Н2 наблюдается максимальный выигрыш энергии, поскольку два электрона находятся на связывающей орбитали, а разрыхляющая вакантна. Нулевой выигрыш энергии наблюдается у гипотетической молекулы Не2. Вследствие этого у данной молекулы связь не прочна и молекула не существует при н.у. Для оценки прочности связи вводится понятие о порядке или кратности связи. Порядок связи равен полуразности числа электронов находящихся на связывающих орбиталях и разрыхляющих: N = (nb – n­a)/2; N (Н2+) = N (Н2-) = 0,5 N (Н2) = 1 N (Не2) = 0. Для определения возможности существования молекулы необходимо принимать во внимание только валентные электроны.

При использовании данного метода описания молекулы можно выявить магнитные свойства вещества. Частица диамагнитная если у нее нет неспаренных электронов, частица парамагнитна, если она имеет неспаренные электроны.

При рассмотрении двухатомных молекул следует помнить о существовании р-орбиталей, имеющих три ячейки pх, py, pz. Пир перекрывании вдоль оси Z pz орбитали образуют σ связь, в то время как pх, py перекрываются над и под поверхностью оси и образуют π связь. Для каждой из перечисленных атомных орбиталей наблюдается образование связывающей и разрыхляющей орбитали. Рассмотрим рисунок:

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**π\*разр**

**2Рх 2Рy**

**πсв**

**2Рх 2Рy**

**2 px py pz**

**2 px py pz**

Особенностью диаграмм с р-орбиталями является то, что наблюдается смешивание МО и происходит перераспределение энергии в диаграмме. Вследствие этого σсв (образованная из 2рz) перемещается выше πсв (образованных из 2рх 2рy). Т.е. диаграмма приобретает вид:

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**π\*разр**

**2Рх 2Рy**

**πсв**

**2Рх 2Рy**

**2 px py pz**

**2 px py pz**

**Ионная связь.** Фактически это ковалентная полярная связь в крайнем ее случае, когда связь образуется при сближении наиболее рахличных по электроотрицательности атомов. Образование связи сопровождается передачей электрона от атома к атому с образованием аниона и катиона:

Na -  = Na+ Cl +  = Cl-

Na+

Cl-

Na+

Cl-

Na+

Cl-

Na+

Cl-

Na+

В результате противоположно заряженные ионы приобретают электронную конфигурацию инертных газов, т.е. замкнутые оболочки. Для ионов характерно симметричное распределение зарядов (почти сферическое).

Вследствие такого строения частиц ионная связь обладает свойством **ненаправленности**.

**Металлическая связь.** Характерна для металлов. Большинство металлов имеет кристаллическое строение с большим количеством соседей (железо 14, медь 12). Естественно что для связи такого числа соседей не хватит никаких валентных электронов, поэтому происходит делокализация имеющегося небольшого числа валентных электронов в «электронный газ». Электроны не закреплены у отдельных атомов и их подвижность велика, что и обуславливает свойства металлов, например, электропроводность.

Fe

Fe

Fe

Fe

Fe

Fe

Fe

Fe

Fe

e

e

e

e

Поэтому в узлах данной решетки находятся не атомы и не ионы элемента, а гибрид «атомы-ионы», объединенные посредством обобществленных электронов в электронном газе. Чем больше валентных электронов, тем выше плотность электронного газа, тем большие значения имеют плотность металла, прочность кристаллической решетки, а следовательно и значения температур кипения и плавления.

Еще два вида взаимодействия относятся к химической связи – **это водородная связь и силы межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовые силы).**

**Силы** **Ван-дер-Ваальса** подразделяются на три составляющих:

1. электростатическое взаимодействие (диполь - дипольное) – образуется постоянными диполями (ионные кристаллы)
2. индукционное взаимодействие (дипольный момент индуцирует поляризацию связи в неполярной молекуле (например, растворителя) и укрепляет ее).
3. Дисперсионное взаимодействие (силы Лондона). Природу этого взаимодействия можно понять только с точки зрения квантовой механики. Движение электрона хаотично, следовательно, направление диполя меняется в молекуле, причем с частотой флуктуаций 1015 циклов в секунду. Однако при сближении двух атомов мгновенные диполи ориентируются друг относительно друга, и их направление начинает изменяться в такт. Особенность дисперсионного взаимодействия – всеобщность, т.к. движущиеся электроны есть во всех молекулах.

Диполь-дипольное

+++

−

+++

−

Индукционное

+

−

+

+

−

−

Дисперсионное

+++

−

+++

−

−

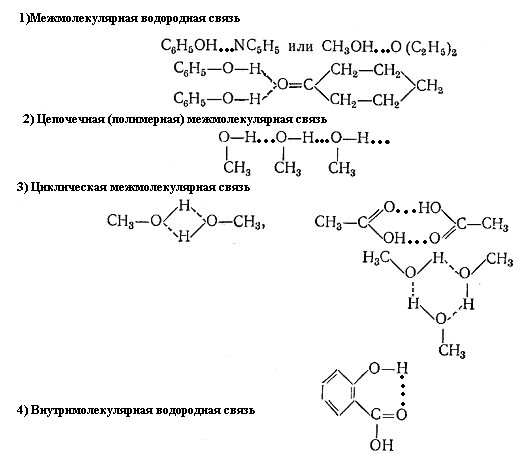
+

−

+

Данные виды взаимодействия слабее ковалентной связи в 10 раз, но все же оказывают сильное влияние на свойства структуру химических веществ.

**Водородная связь** подразделяется на несколько типов:



**Учение о направлении химического процесса.**

Процессы жизнедеятельности на Земле обусловлены в значительной мере накоплением солнечной энергии в биогенных веществах – белках, жирах, углеводах и последующими превращениями этих веществ в живых организмах с выделением энергии.

Термодинамика это наука о взаимопревращениях энергии и теплоты. Термодинамический метод основан на ряде понятий: «система», «состояние системы», «внутренняя энергия системы», «функция состояния системы».

Термодинамической системой называют любой объект природы, состоящий из большого числа молекул (структурных единиц) и отделенный от других объектов природы реальной или воображаемой границей раздела. Объекты природы не входящие в систему называются средой.

Наиболее общими характеристиками систем являются масса вещества, содержащегося в системе, и внутренняя энергия системы. Масса вещества системы определяется совокупностью масс молекул, из которых она состоит. Внутренняя энергия системы представляет собой сумму энергии теплового движения молекул и энергии взаимодействия между ними.

Системы по характеру обмена веществом и энергией с окружающей средой подразделяются на три типа:

Открытые системы – системы, которые могут обмениваться со средой и веществом и энергией (; ).

Закрытые системы – системы, которые могут обмениваться со средой энергией, но не веществом (; ). Обмен энергией может совершаться передачей теплоты или выполнением работы.

Изолированные системы – системы, которые не могут обмениваться со средой ни энергией, ни веществом (; ). Важнейшим примером открытой системы является живая клетка.

Системы в термодинамике также подразделяются на гомогенные и гетерогенные. В зависимости от того, к какой группе система относится, химический процесс в ней протекает по-разному. Гомогенные системы – системы, состоящие из веществ находящихся в одном агрегатном состоянии. В них отсутствует резкое изменение физических и химических свойств при переходе от одних областей системы к другим. Гетерогенные системы – системы, состоящие из двух и более гомогенных частей.

**Первое начало термодинамики** представляет собой строгую количественную основу для анализа энергетики различных систем. Для его формулировки нам необходимо ввести ряд новых понятий, характеризующих систему.

***Состояние системы*** определяется совокупностью ее свойств и характеризуется ***термодинамическими параметрами***, к числу которых относятся температура, давление и объем. Для большинства систем при термодинамическом описании используются ***функции состояния***, которые могут быть однозначно определены через температуру, давление и объем. ***Функция состояния***- это функция, значение которой зависит от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути процесса ().

Одной из основных функций состояния является полная энергия Е, которая представляет собой сумму трех составляющих: кинетической энергии К, потенциальной энергии П, внутренней энергии U.

Изменение внутренней энергии U обусловлено работой А, которая совершается при взаимодействии системы со средой, и передачей теплоты Q между средой и системой. Соотношение между этими величинами составляет первый закон термодинамики .

В биологических системах теплота обычно отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии. Поэтому математическая запись первого закона термодинамики удобно представить в виде . Все величины приведенные в формулах измеряются в джоулях. Первое начало термодинамики относится к фундаментальному закону неуничтожимости материи и ее движения.

В зависимости от условий протекания процесса в системе используются различные функции состояния, которые выводятся из первого закона термодинамики.

1) Изменение состояния системы при постоянном объеме (изохорный процесс).

⇒ А=0, вследствие этого равенства.

Внутренняя энергия – функция состояния, изменение которой равно теплоте, полученной системой в изохорном процессе.

2) Изменение состояния системы при постоянном давлении (изобарный процесс).

Работа расширения А = −*р*, вследствие этого равенства .



Величина  – функция состояния, обозначаемая через Н и называемая энтальпией; изменение данной функции равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе.

**Термохимия.**

Раздел термодинамики, изучающий изменение энергии при химической реакции, называемый ***термохимией***. Уравнения реакций, для которых указываются соответствующие этой реакции функции состояния, называются ***термохимическими***.

При химическом взаимодействии тепло может выделяться (экзотермические реакции) и поглощаться (эндотермические реакции). Поэтому тепловой эффект процесса необходимо характеризовать не только величиной, но и знаком. В термодинамике принято, что экзотермические реакции это (-), а эндотермические реакции это (+).

Для расчетов в термодинамике применяют шкалу ***стандартных энтальпий образования веществ*** – это изменение энтальпии при получении одного моля этого вещества из простых веществ, взятых в агрегатном состоянии, обычном для них в стандартных условиях (стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю). «Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы» - закон Г.И. Гесса. Математическая запись данного закона . Закон Гесса прямое следствие первого закона термодинамики.

**Втрое начало термодинамики.** Первый закон термодинамики позволяет рассчитать энергетический баланс химического процесса. Однако он ни чего не говорит о том, будет ли этот процесс протекать самопроизвольно (без воздействия внешних сил) и в каком направлении.

Попыткой воспользоваться первым законом термодинамики для оценки направленности процессов явилось правило Бертло – Томсона, согласно которому реакция самопроизвольно протекает в строну выделения теплоты, т.е. уменьшения энтальпии (экзотермический процесс). Во многих случаях правило подтверждается, но существуют процессы, протекающие самопроизвольно с поглощением тепла (например, растворение в воде поваренной соли).

Для прогнозирования направления и возможности протекания самопроизвольного процесса необходимо ввести еще одну функцию состояния. Таким критерием направленности процесса может служить степень неупорядоченности системы - ***энтропия***, так как большинство самопроизвольных процессов протекают с увеличением беспорядка в системе.

Второй закон термодинамики гласит, что всякий самопроизвольный процесс в изолированной системе идет с возрастанием энтропии. Таким образом, если >0 процесс термодинамически возможен, если <0 процесс термодинамически невозможен. В обратимом процессе =0.

Стандартные энтропии образования веществ также используются в термодинамических расчетах, по уравнению .

Устойчивость любой системы определяется соотношением энтальпийного и энтропийного факторов. Энтальпийный фактор характеризует стремление системы к упорядочению, т.к. этот процесс сопровождается уменьшением внутренней энергии. Энтропийный фактор характеризует стремление системы к разупорядочению, поскольку такое состояние наиболее вероятно. Вследствие этого целесообразно ввести функцию состояний учитывающую эти два составляющих: . Это функция называется ***свободной энергией Гиббса***.

По знаку функции вычисляемой аналогично предыдущим функциям состояний, по уравнении ; если >0 процесс термодинамически невозможен, если <0 процесс термодинамически возможен. Для систем находящихся в равновесии =0.

Химическая термодинамика позволяет предсказать направление самопроизвольного протекания процесса и глубину превращения в зависимости от условий, одна она ни чего не говорит о скорости с которой протекает процесс. В этом проявляется ограниченность термодинамического подхода. На вопрос о скорости химической реакции отвечает ***химическая кинетика***.

Характер протекания процесса зависит как от гомогенности или гетерогенности системы, так и от механизма реакции. Гомогенные реакции – реакции, протекающие между веществами находящимися в одной фазе.

H2 (г) + I2(г) = 2HI(г)

Гетерогенные реакции – реакции, протекающие между веществами находящимися в разных фазах.

AgNO3(p) + NaCl(p) = AgCl(p) + NaNO3(p)

По механизму реакции подразделяются на простые и сложные. Простые реакции, это если продукт образуется в результате непосредственного взаимодействия молекул реагентов.

Сложные реакции – конечный продукт получается в результате осуществления двух и более простых реакций с образованием промежуточных продуктов.

Любая химическая реакция характеризуется ***скоростью протекания(V)*** – это число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени. Обычно скорость реакции измеряется изменением молярной концентрации исходных веществ или продуктов реакции за секунду (моль/л⋅с).

, изменение концентрации имеет знак положительный для продуктов, отрицательный для реагентов.

Скорость химической реакции зависит от нескольких факторов: концентрации реагентов, их физического состояния, поверхности реагирующих веществ (если реакция идет в гетерогенной среде), давления температуры и катализатора.

Реакция может происходить только в результате контакта между молекулами – их столкновения между собой. Так как число столкновений зависит от концентрации, то с ее ростом должна расти скорость реакции.

Для схематичной реакции аА + bB + cC +...→...

V = k⋅…, где α, β, γ - показатели степени, определяемые опытным путем; k – константа скорости реакции, не зависящая от концентрации.

Константа скорости реакции – фундаментальный кинетический параметр, численно равный скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ равных 1 моль/л. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и наличия в реакционной смеси катализатора.

Число молекул, участвующих в отдельных стадиях реакции характеризуют *молекулярность* процесса.

**Влияние концентрации реагентов на скорость реакции.** Скорость реакции уменьшается вследствие уменьшения концентрации исходных веществ со временем. Функциональную зависимость концентрации участвующих в реакции веществ от времени С (t): , где С – концентрация веществ, k1 – константа скорости реакции, t – время.

Данная зависимость позволяет заранее рассчитать концентрацию реагентов в любой момент времени, если известны С0, k1.

Важной кинетической характеристикой протекания реакции во времени является время полупревращения t1/2 реагента. Это промежуток времени, в течении которого начальная концентрация С0 уменьшается в ходе химической реакции в 2 раза: t = t1/2 ⋅C = C0/2.

**Влияние температуры на скорость реакции.** Скорость реакции возрастает с увеличением температуры. Данный тип температурной зависимости называется нормальным. Функциональная зависимость отражается следующим уравнением Аррениуса: , где А – предэкспоненециальный множитель, Еа – энергия активации, эти две постоянные не зависящие от температуры величины, R – постоянная газовая 8,314 Дж/(моль⋅К), Т – абсолютная температура.

Энергия активации – избыточная энергия необходимая для вступления реагирующих веществ в реакцию при их столкновении по сравнению со средней энергией, которой обладают молекулы. Обычно значение энергии активации составляет от 40 до 200 кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель А отражает долю эффективных соударений в общем числе соударений, его значение находится в интервале от 0 до 1 (при А=1 все соударения оказываются эффективными). Его истинное значение обычно меньше единицы, так как не все соударения молекул ведут к протеканию реакции, так как они могут быть ориентированы в пространстве не должным образом. Вероятность реакции может снижаться еще и по причине перераспределения энергии внутри молекулы без ее химических превращений.

Еще одной зависимостью отражающей влияние температуры на скорость реакции является эмпирическое правило Вант-Гоффа: с ростом температуры на каждые 10 0С скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза. Математическая запись данного правила: .

Объяснение роста скорости с температурой, заключается в том, что не всякое столкновение приводит к реакции, для осуществления реакции необходимо, чтобы молекула обладала избыточной энергией, достаточной для расшатывания тех связей, которые перестраиваются в ходе реакции.

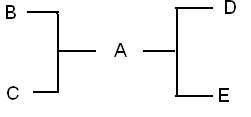
**Механизм химических реакций.** Для изучения реакций протекающих в природе, предсказания возможности их протекания, направления скорости и зависимости скорости от температуры необходимо знать кинетический механизм данных реакций. В основном все они являются сложными многостадийными процессами. Выделяют два больших класса : последовательные и параллельные реакции.

* Последовательные реакции (А→В→С→…) идут через несколько различных промежуточных стадий, следующих одна за другой. Вещество образовавшееся в промежуточной стадии называется интермедиатом. Например, реакция получения галогензамещенного метана СН4 + Сl2→ СН3Сl + НСl складывается из стадий

1. диссоциация СН4 →СН3+ + Н-;

2. присоединение нового заместителя СН3++ Сl-→ СН3Сl. Частным случаем последовательных реакций являются цепные радикальные реакции.

* Параллельные реакции протекают одновременно в нескольких направлениях, т.е. превращение вещества осуществляется через различные промежуточные стадии:



Например, при нагревании бертолетовой соли одновременно идут два превращения: КCl + 3KClO4←4KClO3→ 4КCl + 6O2.

Помимо двух основных классов встречаются смешанные классы, например сопряженные реакции, изучение которых является важнейшей задачей современной физико-химической биологии.

Лекция 4. **Катализ и катализаторы.**

Многие реакции можно вызвать действием различных инициаторов – излучения, механического воздействия и других. Важнейшим регулятором химических превращений являются катализаторы. *Катализаторы* – это вещества, изменяющие скорость химической реакции в результате их многократного взаимодействия с компонентами реакции в промежуточных стадиях, сохраняющие при этом свой состав. Роль катализатора заключается в понижении энергии активации данной реакции за счет того, что он создает новый путь ее протекания.

На рисунке 3 изображена энергетическая диаграмма действия катализатора. В ходе реакции с катализатором образуется промежуточное соединение АК, что требует меньшей величины энергии активации. Далее комплекс АК реагирует с компонентом В: АК + В = АВ + К. Эта реакция также характеризуется с меньшим значением энергии активации. В результате образовался продукт реакции и катализатор возвратился из реакции без изменений.

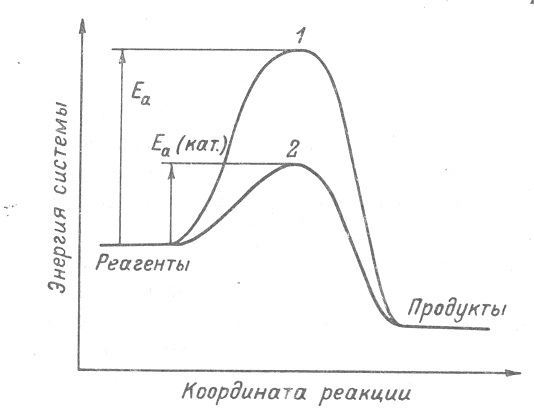


Рис. 1. Энергетическая схема реакции без катализатора – 1

и в присутствии катализатора – 2.

Из уравнения Аррениуса видно, что даже малое уменьшение величины энергии активации приводит к сильному возрастанию скорости процесса.

Различают катализ положительный (скорость реакции увеличивается) и катализ отрицательный (скорость реакции уменьшается). В последнем случае катализ называется ингибированием. Именно ингибиторы применяются в качестве антиоксидантов, консервантов и др. В том случае когда продукты реакции влияют на катализ, имеет место автокатализ. Примером автокаталитической реакции является окисление под действием перманганата калия, скорость которого возрастает под действием образующегося катиона Mn2+.

Катализ бывает гомогенный и гетерогенный. Гомогенный катализ осуществляется катализатором, который образует однородную систему с реагирующими веществами (СО→СО2 в присутствии водяного пара). Гетерогенный катализ идет в присутствии катализатора, образующего самостоятельную фазу, отделенную от реагирующей системы границей раздела. Например, реакция гидрирования непредельных углеводородов в присутствии никеля. Теория гетерогенного катализа сложна и не до конца изучена.

Особое место занимает микрогетерогенный катализ, при котором катализатор находится в коллоидном или высокомолекулярном состоянии. Примером служат ферментативные процессы протекающие в живых организмах.

**Химическое равновесие.** Химические реакции также могут подразделяться на обратимые и необратимые. Обратимыми по направлению химическими реакциями называются такие реакции, которые при данных условиях могут самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Если при определенных условиях прямая и обратная реакции текут, а количество реагентов остается неизменным в системе, следовательно, в системе установилось состояние химического равновесия.

Реакции необратимые в одних условиях становятся обратимыми при изменении условий.

Величиной характеризующей состояние химического равновесия является константа химического равновесия Кравн.. Для систем в положении равновесия в 1867 году Гульдбергом и Вааге была выведена зависимость известная в литературе как закон действующих масс: частное от деления произведения равновесных концентраций продуктов реакции на произведение равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной, именуемой константа химического равновесия Кравн.. Для схематичной реакции аА + bB + ... dD + eE + ...

, где[А], [В], …. – равновесные концентрации компонентов в моль/л; a, b, d,... – стехиометрические коэффициенты.

Константа равновесия является функцией состояния системы, зависит от природы реагирующих веществ, а следовательно, от величин энтропий и энтальпий. Отсюда видно, что константу равновесия можно рассчитать по табличным данным с использованием формулы: .

***Смещение химического равновесия.*** Величина Кравн существенна для характеристики химического процесса. Ее значение дает возможность судить о направлении и глубине процесса в данных условиях, а так же подбирать такие условия, когда выход целевого продукта будет максимальным.

Изменение концентраций (давлений для реакций протекающих в газовой фазе) исходных веществ и продуктов реакции позволяет смещать положение химического равновесия.

В реакции N2 + 3H2 2NH3 при увеличении концентрации (давления) азота происходит смещение химического равновесия в сторону продуктов, вследствие этого увеличивается концентрация (давление) аммиака.

Изменение давления влияет на положение равновесия в реакциях идущих с изменением объема. Например, в ваше приведенной реакции синтеза аммиака увеличение давления увеличит концентрации исходных веществ в большей степени, чем продуктов, т.е. увеличение давления смещает химическое равновесие в сторону продукта реакции (в сторону меньшего объема), и наоборот уменьшение давления смещает химическое равновесие в сторону исходных веществ (в сторону большего объема).

Влияние температуры на положение равновесия следует из преобразований формулы , , но .

Следовательно, , при значениях Т1 и Т2 .

Отсюда при экзотермическом процессе и при Т1 > Т2, К1<К2, т.е. при понижении температуры будет происходить увеличение концентраций продуктов реакции (смещение равновесия вправо). При эндотермическом процессе и при Т1<Т2, К1>К2, т.е. при понижении температуры будет происходить увеличение концентраций продуктов реакции (смещение равновесия влево).

Суммарно влияние условий (концентрации, давления, температуры) на химическое равновесие можно выразить ***принципом Ле Шателье***: если на равновесную систему оказать какое-либо внешнее воздействие, то в системе происходит процесс, ослабляющий данное воздействие. Принцип Ле Шателье позволяет управлять большинством химических реакций, в том числе такими, которые осуществляются в промышленных масштабах.

Очевидно, что равновесие будет смещаться в одном направлении, если какой-либо из продуктов покидает сферу реакции. Существует простое правило Бертло, гласящее, что химическое взаимодействие в растворах становится почти необратимым, если один из продуктов выпадает в осадок, является газообразным или представляет собой мало диссоциированное соединение.

**Фазовые состояния веществ и фазовые равновесия.**

По ощущениям производимым на органы чувств человека веществами, они могут быть разделены на три группы: газообразный, жидкие, твердые (кристаллические). Каждая из этих групп указывает на определенное фазовое состояние вещества.

Под фазой понимается часть системы, которая во всех точках имеет один и тот же состав и обладает одинаковыми термодинамическими свойствами. Таким образом, представляет собой термодинамическое состояние вещества – фазовое состояние. Переход из одного фазового состояния в другой – фазовый переход – сопровождается скачкообразным изменением свойств вещества.

Фазовые переходы подразделяются на два класса.

*Фазовые переходы первого рода*: испарение, возгонка, плавление, полиморфные переходы и другие. Эти переходы сопровождаются выделение или поглощением теплоты и изменением объема фазы.

*Фазовые переходы второго рода* не обладают этими качествами, например переход железа из ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние (из α-Fe в β-Fe при 7690С), переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние.

Существование вещества в том или ином состоянии зависит от температуры и давления. Повышение температуры приводит к переходу кристалл – жидкость – газ и росту степеней беспорядка. Увеличение давления оказывает на вещество обратное действие.

Переход газа в жидкое состояние и кристаллическое называется конденсацией. Иногда переход газа в жидкое состояние называется сжижением, в кристалл – десублимацией. Переход из жидкого или кристаллического состояния в газообразное называют парообразованием. Пар - газообразное состояние вещества в условиях равновесия с жидкой или кристаллической фазами того же вещества. ***Найдите на этой же диаграмме еще фазовые процессы не названные нами.*** Испарение вещества – процесс парообразования, совершающийся на поверхности жидкости (кипение) или кристалла (сублимация или возгонка). Переход жидкости в кристалл – кристаллизация или отвердевание, протекающий при низких температурах - процесс замерзания. Обратный процесс перехода из кристалла в жидкость - процесс плавления.

Фазовые переходы сопровождаются выделение или поглощением теплоты и значительным изменение энтропии. Если фазовый переход совершается при повышении температуры (возгонка, плавление и т.д.), то он сопровождается поглощением теплоты и увеличением значений энтальпии и энтропии вещества. Если фазовый переход совершается при понижении температуры (конденсация, сжижение и т.д.), то он сопровождается выделением теплоты и уменьшение значений энтальпии и энтропии вещества.

Скорость перехода из одного состояния в другое зависит от скорости отвода и подвода тепла. Однако в некоторых условиях кинетически переход может быть заторможен, и получаются перегретые и переохлажденные жидкости и пересыщенные растворы. Состояние переохлажденного пара и перегретого кристалла не наблюдается.

Термодинамически неустойчивое состояние вещества при данных условиях, которое может длительное время существовать из-за кинетической неосуществимости процесса перехода, называется метастабильным.

***Условия фазовых равновесий*.** Возможность перехода из одного фазового состояния в другое определяется правилом фаз Гиббса. Правило фаз Гиббса является выражением второго закона термодинамики в приложении к фазовым равновесиям.

Что такое система и термодинамическая система мы с вами уже рассматривали. Свойства системы можно разделить на две группы по характеру их зависимости от количества вещества. Экстенсивные свойства – это свойства, которые суммируются при соединении тел (длина, объем, энтропия и т.д.). Если масса увеличивается в n раз, то и свойство увеличивается в n раз (свойства пропорциональны массе системы).

Интенсивные свойства – это свойства, не зависящие от массы системы (температура, давление и т.д.). Если значение экстенсивного свойства выражается на единицу массы или количества вещества, то оно становится интенсивным (мольная масса, энтропия и т.д.).

Системы бывают гомогенные (не имеет поверхности раздела фаз, сплошная однородная система) и гетерогенные (имеет поверхности раздела фаз). Фаза – совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по свойствам и ограниченных от других частей системы поверхностью раздела.

Компоненты системы – это те составные части системы, равновесные концентрации которых можно изменять произвольно (в некоторых пределах), не вызывая изменения числа и вида фаз в системе. Их еще называют независимыми компонентами. Число независимых компонентов – это наименьшее число составных частей системы минус наименьшее число равновесий, характеризующих все химические взаимодействия в рассматриваемой системе, и минус число уравнений, необходимых для расчета концентраций всех веществ в системе.

Например: 2Н2(г) + 2О2(г) = 2Н2О(г) число составных частей три, а компонентов всего два, так как имеет место равновесие.

По числу независимых компонентов системы подразделяются на однокомпонентные, двухкомпонентные и т.д. (многокомпонентные). Равновесие любой системы зависит от условий ее существования, условия же существования -температура, давление и т.д. – называются числом степеней свободы системы.

Например: жидкая вода и водяной пар могут находиться в равновесии при некоторых температурах и давлениях, но каждому значению давления соответствует строго определенное значение температуры и наоборот. Следовательно, равновесная однокомпонентная система жидкость газ имеет одну степень свободы.

По числу степеней свободы системы подразделяются на: безвариантные (С = 0), одновариантные (С = 1), двухвариантные (С = 2) и т.д. (многовариантные). Число степеней свободы определяет число факторов, которые могут изменяться независимо друг от друга и которые можно изменять в известных пределах, не меняя числа и вида фаз. Число степеней свободы равновесной термодинамической системы определяется по формуле: С = К – Ф + n, где К - число независимых компонентов, Ф – число фаз, n – число внешних факторы, влияющих на равновесие системы.

**Это правило фаз Гиббса: число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно числу независимых компонентов минус число фаз плюс число внешних факторы, влияющих на равновесие системы.**

Правило фаз позволяет предсказать поведение системы при изменении одного, двух или более внешних условий (при сохраннее остальных параметров постоянными) и вычислять максимально число фаз, которые могут находиться в равновесии при данных условиях. Число степеней свободы равновесной системы возрастает с ростом числа независимых компонентов и понижается с увеличением числа фаз.

**Диаграмма состояния однокомпонентной системы.** Самые простые системы это однокомпонентные системы, состоящие из двух фаз, могут быть трех типов: кристалл – жидкость, кристалл – пар, пар – жидкость. Число степеней свободы 1-2+2 = 1. Это означает, что при изменении температуры меняется и давление и наоборот.

Равновесие между фазами записывается:

кристалл – жидкость зависимостью температуры плавления вещества и давления и изображается кривой плавкости (рис. 4).

кристалл – пар математически уравнением зависимости давления насыщенного пара над кристаллом от температуры, а графически изображается кривой давления насыщенного пара над кристаллом (рис. 4).

пар – жидкость математически уравнением зависимости давления насыщенного пара над жидкостью от температуры, а графически изображается кривой давления насыщенного пара над жидкостью (рис. 4).

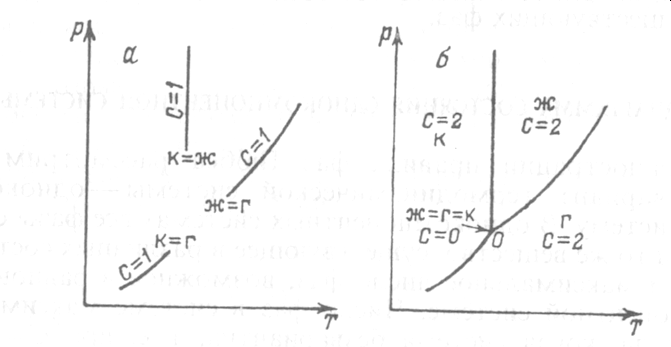


Рис. 4. Кривые фазовых равновесий (а) и диаграмма

состояния однокомпонентной системы (б).

Символами к, ж, г, обозначены соответственно кристаллическая, жидкая и газообразная фаза.

Точка пересечения этих кривых отвечает значениям температуры и давления, при которых существуют все три фазы – **тройная точка**. Область, заключенная между кривыми, называется **полем**, характеризующим совокупность значений температур и давлений, при которых устойчива эта фаза. При любых значениях температуры и давления внутри поля система однофазна и имеет две степени свободы. Данная диаграмма называется **диаграммой состояния или фазовой диаграммой.** На рисунке 5 изображена условная диаграмма состояния однокомпонентной системы

Рис. 5. Графическое определение температур фазовых

переходов в однокомпонентной системе при повышении температуры (Р=const).

При нагревании системы при давлении р1 осуществляется перемещение по прямой К1П1И1Г1. На участке К1П1 подводимое тепло поглощается кристаллической решеткой вещества. В точке П1 прямая пересекает кривую зависимости температуры плавления от давления и данная точка соответствует точке начала плавления кристалла. В точке П1 тепло расходуется на плавление вещества, т.е. количество подводимой теплоты равно энтальпии процесса плавления. После того как вся кристаллическая фаза превратится в жидкость, дальнейшее подведение теплоты идет на повышение кинетической энергии молекул жидкости.

В точке И1 прямая пересекает кривую зависимости температуры кипения от давления и данная точка соответствует точке начала испарения жидкости. В точке И1 тепло расходуется на испарение вещества, т.е. количество подводимой теплоты равно энтальпии процесса испарения. После того как вся жидкая фаза превратится в пар, дальнейшее подведение теплоты идет на повышение кинетической энергии молекул пара. Таким образом, воспользовавшись диаграммой состояния, можно предсказать поведение системы при нагревании.

Существуют и другие диаграммы состояния – кривые нагревания, охлаждения и т.д. При очень высоких температурах и давлении свойства жидкости и пара все более сближаются, и наступает критическое состояние. Достижение данного состояния системы отображается на кривой критической точкой, которой отвечают строго определенные критические давление и температура.

Из данных диаграмм состояния можно получить сведения о фазовом переходе. Из экспериментально найденных значений температур фазового перехода и изменения энтальпии Н легко рассчитать изменение энтропии S при фазовом переходе. Изобарные потенциалы G веществ фаз, находящихся в равновесии, равны. Поэтому при равновесии: G = 0 и Н – ТS =0, откуда S =H/T. Данные по изменению энтропии в фазовом переходе позволяют судить о характере превращения веществ и их строения.

Примеры:

1. Определите число фаз в системе, состоящей из а) ненасыщенного раствора дихромата калия в воде и насыщенного водяного пара над ним; б) насыщенного раствора сульфата натрия (кристаллы вещества и раствор) и водяного пара; в) насыщенного раствора нитрата калия, льда, твердой соли и насыщенного водяного пара над ним; г) смеси твердых веществ Fe2O3 + Fe3O4 и газообразный кислород.

А) система двух фазная: жидкая и газовая фаза; б) система трехфазная: жидкая, твердая и газовая фаза; в) система четырехфазная: жидкая, 2 твердых и газовая фаза; г) система трехфазная: жидкая, 2 твердых фазы.

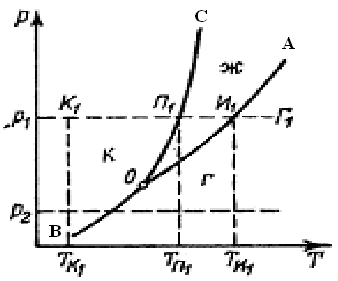
1. определите число компонентов в выше перечисленных системах:

а) два компонента – вода и дихромат калия; б) два компонента – вода и сульфат натрия; в) два компонента – вода и нитрат калия; г) в системе три вещества, но для определения фаз достаточно и необходимо лишь два, так как три химических вещества минус одно химическое уравнение, связывающее эти вещества равно два компонента. Выбор компонентов произволен. Это может быть и оксиды, и любой оксид и кислород.

1. Определите можно ли произвольно менять температуру и концентрацию так, чтобы не менялось число фаз (т.е. определите число степеней свободы) в выше перечисленных системах:

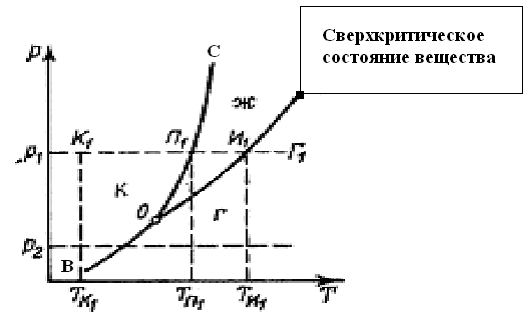
а)в системе два компонента, две фазы, следовательно С=К+2-Ф=2+2-2=2 – это значит, что можно независимо менять в некоторых пределах и Т и концентрацию так, что бы раствор дихромата калия так и остался ненасыщенным; б) в системе два компонента, три фазы, С=К+2-Ф=2+2-3=1 – независимо можно менять лишь один параметр; в) в системе два компонента, четыре фазы, С=К+2-Ф=2+2-4=0 – такое состояние системы возможно лишь при определенном значении температуры и определенной концентрации, изменения никакие невозможно без изменения системы; г) б) в системе два компонента, три фазы, С=К+2-Ф=2+2-3=1 – независимо можно менять лишь один параметр.

1. определите, какие фазовые равновесия можно наблюдать в однокомпонентной системе (Н2О). Объясните как определить условия (Р, Т) фазовых равновесий.



В данной системе возможны три двухфазных и одно трехфазное равновесие. Двухфазные: 1) испарение жидкости Н2О(ж) Н2О(г) конденсация пара, графически процесс представлен линией ОА, кривая заканчивается в критической точке когда различия между жидкостью и паром исчезают (Р = 218 атм., Т = 3740). 2) сублимация Н2О(тв) Н2О(г), графически процесс представлен линией ВО, кривая заканчивается в критической точке О. 3) кристаллизация Н2О(тв) Н2О(ж), графически процесс представлен линией ОС. 4) Н2О(тв) Н2О(ж) Н2О(г), графически процесс представлен точкой О.

Мы с Вами говорили о трех общеизвестных агрегатных состояниях вещества. Существует и четвертое состояние открытое французским биохимиком Каньяр де ла Тур в 1822 г. Он изучил процессы происходящие с жидкостями, нагреваемыми в герметично закрытом сосуде. При определенных значениях температуры и давления (критических) возникает четвертое состояние вещества – сверхкритический флюид.



Для каждой жидкости или газа соответствует своя критическая температура и свое критическое давление. Данное состояние вещества обладает необычными свойствами:

1. растворяющая способность, т.е. способность при растворять мало растворимые соединения в сверхкритическом состоянии а при изменении значений давления и температуры сразу же разделятся с растворенным веществом. Например, сверхкритический СО2 оказался прекрасным растворителем многих органических соединений. Применяется фармакологии для извлечения кофеина из зерен кофе. Сверхкритический СО2 при давлении 73 атм. Растворяет кофеин и сливается из автоклава, попадая в область атмосферного давления, где сразу же испаряется, а экстрагированный кофеин остается в чистом виде. Аналогично извлекаются вкусовые и ароматические компоненты из пищевого сырья в пищевой промышленности, эфирные масла, витамины алкалоиды и растительного и животного сырья в парфюмерии.
2. СКФ создает атмосферу для комплексообразования в области радиохимии. Радиоактивные элементы в сверхкритической среде легко образуют комплексы со многими органическими соединениями. Данные комплексы удаляются из рабочей среды или массы объекта.

**Газовые химические системы.**

Газовая химическая система – это система, характеризующаяся отсутствием собственного объема и собственной формы. Для изучения газовых систем используется модель идеального газа. Идеальный газ – это газ в котором молекулы вещества приняты за материальные точки, размеры которых несоизмеримо малы по сравнению с расстоянием между ними. Средняя кинетическая энергия молекул газа вполне достаточно велика, чтобы совершить работу по преодолению сил молекулярного притяжения.

Характерными свойствами любого газа являются стремление занять возможно больший объем и сильная зависимость объема от давления и температуры. Все же, несмотря на эту зависимость, при работе с газами измерение количества газа, сравнение количеств разных газов гораздо удобнее вести, измеряя их объемы, чем, определяя массы взвешиванием.

Опытным путем было установлено, что объем любого газа зависит от трех параметров: температуры Т, давления Р и числа молекул N. Бы­ли найдены законы, описывающие зависимость объема от каждого из трех параметров при постоянстве двух других.

1. Закон Бойля - Мариотта: при постоянной температуре объ­ем данной массы газа обратно пропорционален давлению

V = const/P или PV = const (Т; N = соnst).

2. Закон Гей-Люссака - Шарля: при постоянном давлении объ­ем данной массы газа прямо пропорционален абсолютной темпера­туре

V = const⋅Т или V/Т = const (Р; N = соnst).

3. Закон Авогадро: при постоянных температуре и давлении в равных объемах газов содержится одинаковое число молекул (или объем газа прямо пропорционален числу молекул)

V = const⋅ N (P, Т = const).

Все три закона можно объединить в один и получить, что отношение PV/Т для одного моля любого газа есть величина постоянная.

PV/Т = const

Данное уравнение носит название уравнение Клайперона. Наиболее общая формула уравнения идеального газа имеет вид:

PV = mRT/M

В такой форме уравнение состояния идеального газа впервые было записано великим русским ученым Д.И. Менделеевым. Поэтому данное уравнение называют *уравнением Менделеева-Клайперона*. В этом уравнении R – универсальная постоянная газовая, равная 8,314 Дж/моль⋅К.

По мере того как возрастала точность измерений и расширялся диа­пазон изменяемых параметров - температуры и особенно давления, ста­новилось все более ясно, что газовые законы носят приближенный харак­тер и соблюдаются тем лучше, чем выше температура и ниже давление. Вещества, находящиеся на 100-200 градусов выше своей температуры кипения и при давлении ниже атмосферного, почти точно подчиняются газовым законам. Почти, но не совсем точно. Во время столкновения молекул они некоторое время находятся в силовом поле друг друга, т. е. возникает некоторое дополнительное взаимодействие, которое, строго говоря, никогда не равно нулю и зависит от природы газа.

В процессе разработки молекулярно-кинетической теории газов для понимания общих законов ученые и придумали гипотетический газ, кото­рый строго подчиняется газовым законам при любых температурах и давлениях. - идеальный газ: для 1 моль идеального газа PV/T=const=R при условиях: Т=00С = 273 К и Р= 101 кПа = 1,01⋅ 105 Па. В этих условияхVo = 22,4л.

***Идеальная смесь газов.*** В идеальном газе считается, что столкновения молекул идеально упруги, т. е. кроме передачи кинетической энергии никаких других взаи­модействий между молекулами идеального газа не существует. Поэтому смешение двух разных идеальных газов, находящихся при одинаковых условиях (Р и Т) , не приводит к изменению общего объема.

Отсюда возникает два следствия:

1. Смесь идеальных газов ведет себя как идеальный газ.

2. В смеси идеальных газов каждый газ имеет такое давление, какое он имел бы, если бы один занимал весь объем.

Второе следствие известно как закон Дальтона, который предложил называть собственное давление газа в смеси парциальным давлением. Парциальное давление данного газа пропорционально доле его моле­кул в общем числе молекул смеси, или его молярной доле. Молярная доля есть отношение числа молей данного вещества (или определенного вида частиц) к общему числу молей веществ (или частиц), находящихся в системе. Молярную долю можно относить либо ко всей системе, либо к ка­кой-то фазе. В этом случае берется отношение числа молей данного вещества в этой фазе к общему числу молей веществ, образующих данную фа­зу. Сумма молярных долей всех веществ, образующих систему (или фа­зу), равна единице.

***Реальные газы.*** В отличие от бесконечно малых молекул идеального газа, молеку­лы реальных газов имеют вполне определенные размеры. Очевидно, что свойства реального газа будут приближаться к свойствам идеального, если расстояния между молекулами существенно больше, чем размеры молекул.

При обычных условиях расстояния между молекулами газа примерно в 10 раз больше диаметра молекул, поэтому собственный объ­ем молекул составляет  10-3 от общего объема газа. При таких рас­стояниях свойства реального газа близки к свойствам идеального газа.

По мере увеличения давления расстояния между молекулами уменьшаются, и общий объем газа приближается к собственному объему молекул. В этих услови­ях межмолекулярное взаимодействие становится заметным, и пренебречь им уже нельзя. Существуют многочисленные уравнения, описывающие поведение реальных га­зов при высоких давлениях. Одним из первых и наиболее употребительных являет­ся уравнение Ван-дер-Ваалъса: (P+a/V2) (V - b) = nRТ.

Поправка a/V2 учитывает межмолекулярное взаимодействие - если бы этого взаимодействия не было, то идеальное давление было бы больше, чем измеренное, на величину поправки. Поправка b учитывает собственный объем молекул в общем объеме газа. Так как объем молекул идеального газа равен нулю, то измеренный объем реального газа оказывается несколько больше. Постоянные а и b зависят от природы газа и меняются в довольно широких пределах.

Расчет показывает, что при давлениях, близких к атмосферному, от­клонение в поведении реального газа от поведения идеального не превышает 1 %. Для более легких двухатомных газов это отклонение будет мень­ше, для многоатомных несколько больше, но в большинстве практических расчетов при давлении 101 кПа и ниже газы можно считать идеальными.

***Определение молекулярных масс газов***. На основании закона Авогадро появилась возможность определения истинных (а не предполагаемых) молярных масс тех веществ, которые могут быть переведены в газообразное состояние. Поскольку молярные массы численно равны относительным молекулярным массам, то обычно говорят, что таким путем определяются молекулярные массы веществ. В основе метода лежит определение массы и объема некоторого ко­личества газа.

Дальше возможны три пути.

1. Сравнение масс равных объемов двух газов при одинаковых усло­виях. Этот путь удобен в том случае, когда экспериментатор имеет сосуд, точно откалиброванный по объему. Его заполняют известным газом, на­пример водородом, и взвешивают, а затем заполняют неизвестным га­зом Х и вновь взвешивают. Если давление и температура в обоих случаях одинаковы, то по закону Авогадро число молекул обоих газов в данном объеме одинаково. Следовательно, измеренные массы газов (в г) отно­сятся так же, как молекулярные или молярные массы (в г/моль):

mх/mН2=МХ/МН2 = Мх/2,02.

Отношение масс равных объемов двух газов называют плотностью данного газа по второму и обозначают D.

2. Сравнение измеренного объема, приведенного к нормальным ус­овиям (V0), с молярным объемом газа 22,4 л. Так как масса газа определена:

mх/V0=МХ/22,4, то МХ = 22,4⋅ mх/V0

З. Непосредственное вычисление МХ из данных опыта, в котором оп­ределяются масса, объем, температура и давление неизвестного газа. Из уравнения:

МХ = RTmх/РV

На этом пути можно провести измерения при нескольких значениях дав­ления и экстраполировать результат на Р = 0, т. е. на состояние идеально­го газа.

**Жидкие химические системы.**

**Жидкие химические системы –** это системы, характеризующиеся отсутствием собственной формы при наличием собственного объема. В жидком состоянии расстояние между частицами меньше, чем в газах, поэтому между ними возникают Ван-дер-ваальсовые взаимодействия. Эти взаимодействия удерживают молекулы около друг друга и приводят к некоторому упорядочению или объединению частиц. Степень упорядоченности повышается с увеличением полярности молекул, так как при этом растут Ван-дер-ваальсовые силы. У жидкостей с водородными связями между молекулами проявляются аномальные свойства.

Непрерывное хаотическое движение частиц в жидкости получило название броуновского движения. Вследствие непрерывного движения отдельные молекулы, обладающие высокой энергией, могут вырываться из жидкости и переходить в газообразное состояние. Этот процесс называется испарением. Склонность жидкости к испарению называется летучестью. Чем меньше силы Ван-дер-ваальсового взаимодействия, тем выше летучесть жидкости. Вследствие испарения растет парциальное давление пара данной жидкости в газовой фазе над жидкостью, что провоцирует протекание обратного процесса – захвата молекул газа жидкостью – конденсация. При некотором парциальном давлении скорости испарения и конденсации становятся равными. Такое давление называется давлением насыщенного пара. Давление насыщенного пара растет с увеличением абсолютной температуры по экспоненциальному закону.

**Свойства жидкостей.** Жидкости обладают **текучестью**. Сопротивление жидкости текучести получило название **вязкости**. Вязкость растет с увеличением энергии взаимодействия частиц и зависит от структуры молекул. С увеличением температуры вязкость уменьшается. Силы межмолекулярного взаимодействия молекул, находящихся на поверхности, не уравновешены, так как со стороны газа отсутствуют молекулы данной жидкости. Поэтому результирующая сила направлена в глубь. Под действием этой силы жидкость стремится к сокращению поверхности, свернуться в сферу. Для образования новой поверхности требуется дополнительная энергия, которая получила название **поверхностного натяжения σ,** она выражается в Дж/м2. Поверхностное натяжение возрастает с увеличением сил межмолекулярного взаимодействия и уменьшается с увеличением температуры.

**Диффузия**. При соприкосновении двух и более различных веществ в месте контакта начинается процесс проникновения одного вещества в другое. Взаимное проникновение называется диффузией. Она проходит из-за теплового движения частиц и теоретически не совершается только при 0 К. Диффузия протекает в направлении понижения концентрации диффундирующего компонента и прекращается при установлении равновесия.

Если диффузия протекает без изменения энергетического состояния системы, S>0. Такая диффузия называется физической или идеальной. При физической диффузии, когда значение энтропии больше нуля, а изменение теплового эффекта не наблюдается, образуются идеальные растворы. В идеальных растворах силы межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя и растворенных веществ одинаковы. Этим идеальные растворы отличаются от реальных.

Раствор – это гомогенная система образованная двумя и более веществами, которые подразделяются на растворитель и растворенное вещество. Способность вещества переходить в раствор называется растворимостью. Растворимость бывает ограниченная и неограниченная. Неограниченная характерна для жидкостей находящихся в одинаковых фазах (кислота и вода). Если растворитель и растворенного вещество находится в различных фазах **растворимость ограниченная до определенного предела**. При достижении предела наступает равновесие, образовавшийся раствор называется **насыщенным**.

Раствор, в котором при данных условиях предел не достигнут, называется ненасыщенным.

Для характеристики содержания растворенного вещества существуют различные способы выражения концентрации:

1. Молярная концентрация – основной способ выражения концентрации растворов в соответствии с требовании Международной системы измерений (СИ). Это отношение количества молей вещества к объему раствора в литрах.
2. Нормальная концентрация – это содержание количества эквивалентов вещества в 1 л раствора.
3. Эквивалентом вещества называется некая реальная или условная частица, которая может образовывать связь с 1 атомом водорода или 1 электроном (в окислительно-восстановительных реакциях).

**Растворение и растворимость.** Растворимость веществ количественно характеризуется коэффициентом растворимости = массой безводного вещества, растворяющегося при данных условиях в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора.

Процесс растворения сопровождается взаимодействием частиц растворенного вещества и частиц растворителя и называется сольватацией (если вода – гидратацией). На механизм сольватации оказывает влияние природа растворенного вещества и растворителя. Существует правило: подобное растворяется в подобном.

Немаловажное влияние оказывает также температура и давление. При повышении температуры растворимость возрастает для твердых систем, жидкостей в газах, жидкостей в жидкостях, но растворимость газов в жидкостях уменьшается. Давление мало влияет твердые системы, жидкости в газах, жидкости в жидкостях, но на растворимость газов в жидкостях сильно влияет.

Вообще растворимость газов в жидкостях является особым вопросом растворимости и растворов. Растворение газов в жидкостях всегда сопровождается выделением теплоты. Следовательно, растворимость газов при повышении температуры уменьшается. Газ не растворяется в жидкости беспредельно.

**Закон Генри:** количество газа, растворенного при данной температуре в определенном объеме жидкости, при равновесии прямо пропорционально давлению газа С(х) = Кг(х)•р(х), где С(х) – концентрация газа в насыщенном растворе, р(х) – давление газа над раствором, Па; Кг(х) – постоянная генри для газа, моль/(л•Па). Кг зависит от природы газа, растворителя, температуры. Закон Генри справедлив лишь для разбавленных растворов, при невысоких давлениях, отсутствии химического взаимодействия между молекулами растворителя и газа. Он является частным случаем.

**Закон Дальтона:** растворимость каждого из компонентов смеси при Т постоянной пропорциональна парциальному давления компонента над жидкостью и не зависит от общего давления смеси и индивидуальности других компонентов рi = робщ •х(хi), где рi – парциальное давление; робщ – общее давление; х(хi)мольная доля компонента. Пример: воздух 78% азота, 21% кислорода 1% инертного газа. Определить концентрацию азота в воде при 298К, кг = 6,13•10-9 моль/(л•Па). По объему азота 78% парциальное давление азота в воздухе составляет рN2 = робщ •0,78 = 79033,5 Па. С(N2) = 6,13•10-9•79033,5 = 4,84•10-4 моль/л.

**Закон Сеченова:** растворимость газов в присутствии электролитов понижается, происходит высаливаение газов С(х) = Со(х)•е-Кс•Сэ, где С(х) – растворимость газа в присутствии электролита, Со(х) – растворимость газа в чистом растворителе; Кс – константа Сеченова, зависит от природы газа, электролита, температуры.; Сэ – концентрация электролита.

Биологическое значение вышеперечисленных законов: 1) кессонная болезнь. При большом давлении растворимость азота в крови больше чем на поверхности моря. Если поднимается водолаз слишком быстро, то растворимость уменьшается и наблюдается выделение газа в виде пузырьков, которые закупоривают мелкие сосуды. 2) при открывании шампанского или газированной воды. 3)не только электролиты, но и белки, липиды оказывают существенное влияние на растворимость газов крови.

**Коллигативные (коллективные) свойства разбавленных растворов.**

Коллигативные (коллективные) свойства, т.е. связанные друг с другом поскольку обусловлены общими принципами и зависят главным образом от числа растворенных частиц: 1) повышение температуры кипения, 2) понижение температуры замерзания, 3)понижение давления пара, 4)осмотическое давление.

Изменения связаны с характером взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества.

**Закон Рауля:** давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя р = Кр• х(хi), где р – давление пара над раствором, х(хi) – молярная доля растворителя n(хi)/ n(хi)+ n(хj); Кр – постоянная Рауля.

**Повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания** являются следствием понижения давления пара над раствором.

Ткип – температура, при которой давление ее паров равно внешнему давлению. Тзам - температура, при которой давление ее паров равно давлению над твердой фазой. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально моляльной концентрации раствора

; , где в(х) – моляльная концентрация, Кэ и Кз – константы пропорциональности (эбуллиоскопическая и криоскопическая). Для 1 молярных растворов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания равны константам пропорциональности (эбуллиоскопическая и криоскопическая).

Одностороннее проникновение молекул через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией, называется осмосом. В результате увеличения объема раствора в сосуде возникает дополнительное гидростатическое давление называемое осмотическим. Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества и температуры. Так при увеличении концентрации сахарозы в воде в 2 раза осмотическое давление увеличивается примерно в 2 раза. При повышении температуры на 10С осмотическое давление возрастает на 1/273 часть первоначального значения, на 100С – повышается давление на 10/273 часть первоначального значения. Объединив две эти зависимости Вант-Гофф вывел закон: π = СRТ, где π - осмотическое давление, С – молярная концентрация, R – постоянная газовая = 8300 Па⋅л/К⋅моль, Т – температура в К. **Осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы, находилось в газовом состоянии при той же температуре, оно занимало тот же объем, который занимает раствор.** Раствор, осмотическое давление которого можно описать уравнением Вант-Гоффа называется идеальным раствором.

Примеры осмоса: корни растений потребляют питательные элементы, но обратно не пропускают. Марлю, смоченную 10% раствором хлорида натрия, помещают в рану, происходит отток жидкости из раны, рана очищается от гноя.

Метод извлечения одного из компонентов раствора с помощью растворителя, несмешивающегося с раствором, называется экстракцией. Характеристикой равновесия процесса является коэффициент распределения – это отношение концентраций (или активностей) вещества в органической фазе к его концентрации в водной фазе:

Ет = Со/Св. Чем больше значение Е (Е>1), тем больше вещества из водной фазы переходит в органическую и, наоборот.

**Теория электролитической диссоциации.**

Изучение свойств и природы растворов, проведенное еще в XIX в., показало, что электрическая проводимость определяется в большей мере природой растворенного вещества, чем растворителя. Вещества стали делить на электролиты, растворы которых проводят электрический ток, и неэлектролиты, связывая электрическую проводимость растворов с наличием в них заряженных частиц – ионов.

Объяснение существования подвижных ионов в растворах электролитов дает теория электролитической диссоциации, сформулированная шведским ученым С. Аррениусом в первом варианте в 1883 г. после проведения количественного экспериментального исследования электропроводимости растворов.

Окончательный вариант теории Аррениуса (1887 г.) содержал три основных положения:

1. В растворах электролитов происходит самопроизвольный распад – диссоциация – молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводящим. Степень диссоциации α, различная для разных электролитов, определяет молярную электропроводимость.
2. Осмотическое давление, температуры плавления и кипения растворов электролитов зависят не только от аналитической концентрации электролита, но и от степени его диссоциации.
3. Для одного и того же растворенного вещества степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора.

В науку было введено понятие о степени диссоциации растворенного вещества. Степень диссоциации α равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества.

Введенное Аррениусом понятие степени электролитической диссоциации дало возможность разделить электролиты на сильные и слабые, правда, эта классификация несколько условна, так как степень диссоциации зависит от концентрации. Условно принято относить к слабым электролиты с α= 3-5%, сильным – с α>30%; если 5%<α<30%, то это – электролит средней силы.

К сильным электролитам принадлежат соединения, образующие ионные кристаллы (большинство солей, гидроксиды щелочных металлов), а также некоторые соединения, состоящие из молекул с полярной ковалентной связью, – сильные неорганические кислоты типа HCl, HNO3, HСlO4, в ходе растворения которых под воздействием растворителя образуются ионы.

К слабым электролитам относятся органические кислоты (HCOOH, CH3COOH и т. д.), некоторые неорганические кислоты (например, HCN) и многие гидроксиды (Zn(OH)2 и др.). Существуют также немногочисленные электролиты промежуточного типа, например азотистая кислота HNO2 и некоторые галогениды переходных металлов – ZnCl2, CdCl2 и т. п.

Процесс диссоциации слабых электролитов имеет свои особенности. Взаимосвязь между степенью диссоциации и концентрацией электролита (третье положение теории Аррениуса) была раскрыта в 1888г. В. Оствальдом. Он описал процесс диссоциации как химическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Например, в растворах уксусной и синильной кислот устанавливаются равновесия:

HOOCCH3 (водн) Н+ (водн) + ООССН3– (водн);

NCN (водн) Н+ (водн) + СN – (водн).

Обе эти кислоты, как отмечено выше, относятся к слабым электролитам, поэтому константы этих равновесий малы, для первого К298 = 1,8 ⋅ 10-5, для второго К298 = 4,0 ⋅ 10-10.

Для расчета степени диссоциации α слабой кислоты в простейшем случае

НА Н+ + А- введем следующие обозначения:

С – аналитическая концентрация слабой кислоты; [Н+], [А-], [НА] – равновесные концентрации соответствующих частиц. Учитывая уравнение диссоциации, можем записать: [НА] = (1-α)С; [Н+] = [А-] = αС.

Константа равновесия, или константа кислотной диссоциации Ка (а – от англ. acid – кислота), имеет вид Ка = [Н+][А-]/[НА].

Следовательно, Ка = α2С2/((1-α)С) = α2С/(1-α). Поскольку для слабых электролитов α<<1, то можно принять 1-α≈1. Отсюда Ка≈α2С и α≈(Ка/С)1/2, т.е. степень диссоциации обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации. Эта зависимость известна как закон разбавления Оствальда. Такое же выражение получается для слабого основания, константу диссоциации которого принято обозначать Кb (base – основание).

***Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабого электролита.***

Из сказанного очевидно, что добавление одноименных ионов Н+ или Ас- сдвинет положение равновесия

НАс Н+ + Ас- влево, т.е. будет подавлять диссоциацию. Например, в 0,1 моль/л растворе уксусная кислота диссоциирована на ≈1,3% (α=(1,8⋅10-5/0,1)1/2 ≈1,3⋅10-2). Если к 900 мл такого раствора добавить 100 мл HCl или другой сильной кислоты концентрацией 0,1 моль/л, то концентрация водородных ионов будет равна 0,01 моль/л (нетрудно убедиться, что вклад от диссоциации НАс будет много меньше). Следовательно, степень диссоциации НАс понизится до значения, определяемого равновесными концентрациями: [НАс] ≈ 0,09; [Н+] ≈ 0,01 и [Ас-] ≈ 0,09 α. Отсюда 0,01 ⋅ 0,09 α / 0,09 = 1,8 ⋅ 10-5 и α ≈ 1,8 ⋅ 10-3, т. е. степень диссоциации слабого электролита – уксусной кислоты понизится примерно в 7 раз при добавлении к ней меньшего количества другой, сильной, кислоты. Точно такой же эффект произведет эквивалентная добавка соли уксусной кислоты, например ацетат натрия.

Крайне важным свойством раствора, содержащего такую смесь, является его малая чувствительность к добавлению кислоты или щелочи. Дело в том, что в системе присутствует избыток ионов Ас- по отношению к ионам Н+. Добавление ионов Н+ поэтому приведет к дополнительной их ассоциации с ионами Ас-, в результате чего рН почти не изменится. Добавление ионов ОН- усилит диссоциацию уксусной кислоты с тем же эффектом. Разбавление раствора в целом также мало повлияет на кислотность, так как диссоциация уксусной кислоты в большей степени определяется избытком ионов Ас-, чем концентрацией кислоты. Действительно, для раствора содержащего НАс и NaAc, концентрация Ск и Сс, соответственно, равновесные концентрации будут [HAc] ≈ Ск, [Ac-] ≈ Cc и Сс[H+]/Cк = К, т. е. [H+] = (Cк/Сс) К, и если Сс и Ск достаточно велики, то их небольшие изменения практически не сказываются на [H+].

# Буферные растворы. Буферным раствором или просто буфером называют такой раствор, рН которого не претерпевает значительных изменений при добавлении небольших количеств кислоты либо основания.

Буферные растворы можно подразделить на четыре типа.

Первый тип - буферные растворы, содержащие сильную кислоту. Всякая сильная кислота, например азотная, может использоваться как буфер с низким значением рН. Сильные кислоты полностью диссоциированы в водных растворах, и поэтому их растворы характеризуются высокой концентрацией ионов гидроксония. Добавление небольшого количества кислоты или основания к сильной кислоте оказывает поэтому лишь незначительное влияние на рН раствора сильной кислоты.

Например, если к 100 см3 раствора азотной кислоты с концентрацией 0,01 моль/дм3 добавить 1 см3 соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм3, то рН уменьшится от 2,00 до 1,96. Изменение рН на 0,04 может считаться пренебрежимо малым. Чтобы проверить указанные выше значения рН раствора до и после добавления соляной кислоты, следует воспользоваться уравнением рН = - lg (1/ [H3O+]). Сопоставим теперь указанное пренебрежимо малое уменьшение рН с результатом добавления 1 см3 раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/дм3 к 100 см3 чистой воды. В этом случае рН резко уменьшается от 7,00 до 4,00. Очевидно, чистая вода не действует как буферный раствор, поскольку она не поддерживает рН приблизительно на прежнем уровне. Концентрации буферных растворов соответствуют пологим частям кривых титрования. Эти части кривых титрования называют буферными областями. В буферной области значения рН нечувствительны к небольшим изменениям концентрации кислоты или основания.

Второй тип - буферные растворы, содержащие сильное основание. Всякое сильное основание может использоваться в качестве буфера с высоким значением рН. Добавление к такому буферу небольшого количества кислоты либо основания оказывает пренебрежимо малое влияние на рН. Например, при добавлении 1см3 раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм3 к 100 см3 раствора NaOH с концентрацией 0,01 моль/дм3 происходит изменение рН от 12,00 до 11,96. Изменение рН в этом случае составляет всего 0,04. Проверить этот результат можно с помощью указанного уравнения и соотношения рН + рОН = 14.

Третий тип - буферные растворы, содержащие слабую кислоту. Примером кислотного буфера может служить ацетатный буферный раствор, содержащий смесь уксусной кислоты и ацетата натрия (CH3COOH + CH3COONa). При добавлении к такому раствору кислоты она взаимодействует с солью и вытесняет эквивалентное количество слабой кислоты:

CH3COONa + HCl CH3COOH + NaCl

В растворе вместо сильной кислоты образуется слабая, и поэтому величина рН уменьшается незначительно.

Если к этому буферному раствору добавить щелочь, она нейтрализуется слабой кислотой, и в растворе образуется эквивалентное количество соли:

CH3COOH + NaOH CH3COONa + H2O

В результате рН почти не увеличивается.

Для расчета рН в буферном растворе на примере ацетатного буфера рассмотрим процессы, в нем протекающие, и их влияние друг на друга.

Ацетат натрия практически полностью диссоциирует на ионы, ацетат-ион подвергается гидролизу, как ион слабой кислоты:

CH3COONa Na+ + CH3COO-

CH3COO- + НОН CH3COOH + ОН-

Уксусная кислота, также входящая в буфер, диссоциирует лишь в незначительной степени:

CH3COOH CH3COO- + H+

Слабая диссоциация CH3COOH еще более подавляется в присутствии CH3COONa, поэтому концентрацию недиссоциированной уксусной кислоты принимаем практически равной ее начальной концентрации:

[CH3COOH] = Ck.

С другой стороны, гидролиз соли также подавлен наличием в растворе кислоты. Поэтому можно считать, что концентрация ацетат-ионов в буферной смеси практически равна исходной концентрации соли без учета концентрации ацетат-ионов, образующихся в результате диссоциации кислоты:

[CH3COO-] = Cс.

Согласно закону действующих масс, равновесие между продуктами диссоциации уксусной кислоты и недиссоциированными молекулами подчиняется уравнению

Ка = [H+][CH3COO-] / [CH3COOH]

Подставив общую концентрацию кислоты и соли в уравнение константы диссоциации, получим:

[H+] = Ка ⋅ Ск / Сс

рН = рКа + lg (Сс/Ск).

Это уравнение называют уравнением буферного раствора (уравнением Гендерсона – Хассельбаха).

Четвертый тип - буферные растворы содержащие слабое основание. Примером может служить аммонийный буферный раствор, содержащий аммиак и хлорид аммония (NH3 + NH4Cl). При добавлении к этой смеси сильной кислоты она будет нейтрализована присутствующим основанием:

NH3 + HCl NH4Cl.

Если же к этому раствору добавить щелочь, то она взаимодействует с солью и в результате вместо сильного основания в растворе образуется эквивалентное количество слабого основания:

NH4Cl + NaOH NH3 + H2O + NaCl.

В итоге величина рН в обоих случаях меняется незначительно. Концентрация гидроксильных ионов и рН в растворах основных буферов вычисляются по формулам, которые выводятся аналогично формулам кислотного буфера:

[ОH-] = Кb ⋅ Сосн / Сс

рОН = рКb - lg (Сосн/Сс)

рН = 14 - рКb + lg (Сосн/Сс).

Количественной мерой устойчивости буферных систем является буферная емкость. Буферной емкостью (В) называется количество сильной кислоты или сильного основания, которое нужно прибавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу. Она выражается в моль/л и определяется по формуле:

В = (С⋅V) / (ΔpH⋅VБ), где В – буферная емкость; С – концентрация сильной кислоты или сильного основания (моль/л); V – объем добавленного сильного электролита (л); VБ – объем буферного раствора (л); ΔpH – изменение рН.

Наибольшая величина буферной емкости буферной смеси достигается при равенстве концентраций обоих компонентов, когда рН = рК. Поэтому применение любой буферной смеси ограничено определенной областью рН (областью буферирования), а именно:

рН = рК ± 1.

Следовательно, при использовании кислотных буферных растворов для обеспечения наибольшей буферной емкости надо выбирать такие кислоты, у которых значения рК наиболее близко к заданному значению рН. При работе с основными буферными растворами нужно сравнивать требуемое значение рН с величиной «14-рКb».

Биологические жидкости характеризуются определенной величиной рН, отклонения от которой ограничены. Сохранение постоянства кислотности жидких сред имеет для жизнедеятельности человеческого организма первостепенное значение, потому что, во-первых, ионы водорода оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения; во-вторых, ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в строго определенном интервале значений рН; в-третьих, даже небольшие изменения концентрации ионов водорода в крови и межтканевых жидкостях ощутимо влияют на величину осмотического давления в этих жидкостях. Решающую роль в регулировании рН играют буферные системы. Из буферных систем организма наибольшей емкостью характеризуются буферные системы крови, которые неравномерно распределены между эритроцитами и плазмой крови. И в плазме, и в эритроцитах находятся гидрокарбонатная (бикарбонатная) буферная система и буферные пары неорганических фосфатов. Только в плазме локализуется буферная система плазменных белков (альбуминов, глобулинов и др.). Гемоглобиновая буферная система и буферные пары органических фосфатов находятся в эритроцитах.Из кишечника и тканей в кровь при обмене веществ постоянно поступают различные кислоты (угольная, молочная, масляная и др.) и в меньшей степени основания (аммиак, креатин). В организме человека в спокойном состоянии ежесуточно образуется количество кислоты, эквивалентное ≈ 2,5 л концентрированной соляной кислоты. Тем не менее, благодаря наличию вышеперечисленных буферных систем, рН крови остается постоянным (7,4 ± 0,04).

**Теории кислот и оснований.**

На основании теории электролитической диссоциации Аррениус сформулировал определение кислоты и основания. Основание – это электролит дающий при диссоциации ОН- группу, кислота – это электролит дающий при диссоциации ион Н+, амфолит - это электролит дающий при диссоциации и ОН- группу и ион Н+).

Но в природе существуют вещества не содержащие групп ОН-, но обладающие основными свойствами, например NH3. Согласно теории Бренстеда и Лоури основание – вещество, молекулярные части которого способны принимать (акцептор) Н+ группу, кислота - вещество, молекулярные части которого способны отдавать (донор) – ионы Н+. По данной теории, кислота отдавая протон превращается в сопряженное основание.

Также имеют место быть вещества, не содержащие групп Н+, но обладающие кислотными свойствами, например АlCl3, SiCl4, BF3. По теории Льюиса основание – вещества, отдающие (доноры) пару электронов; кислота – вещества, принимающие пару электронов (акцепторы). (СН3)3N + BCl3 = (СН3)3N-BCl3

**Водородный показатель.** Вода как любой электролит, хотя достаточно слабый, также подвергается электролитической диссоциации, или данный процесс еще называют самоионизацией воды.

Н2О + Н2О = Н3О+ + ОН-

К = [Н3О+][ОН-]/[Н2О] = 1,8⋅10-16 моль/л

Степень диссоциации очень мала, т.к. молекулы воды присутствуют в большом избытке, то ее концентрация может считаться постоянной соnst = 55,6 моль/л. Следовательно К [Н2О]= [Н3О+][ОН-] = 10-14 моль2/л2 К [Н2О] – ионное произведение воды при постоянной температуре. [Н3О+] = [ОН-] = ; рН+рОН=14, где рН = -lg[H+], рОН = -lg[ОН-]. С помощью данного показателя определяют реакцию среды в растворах.

**Гидролиз.** Энергетическое и пространственное взаимодействие между ионами растворенного вещества и растворителем приводит к тому, что каждый из ионов окружается слоем более или менее прочно связанных с ним молекул растворителя. Это явление называется ***сольватацией (гидратацией).*** Количество молекул растворителя, которое находит­ся в значительном взаимодействии с ионом или молекулой, называют ***числом сольватации (гидратации)****.* Более удаленные молекулы растворителя также влияют на растворенную частицу, так что кроме внутренней сольватации появляется дополнительно внешняя сольватация, которой сильно мешает тепловое движение.

Сольватированные ионы называют сольватокомплексами, так как в них образуется донорно-акцепторная, или координационная связь, характерная для комплексных соединений.

Самым распространенным примером сольватации является гидролиз солей образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, слабыми кислотами и сильными основаниями, слабыми кислотами и слабыми основаниями.

Способность солей вступать в данные реакции описывается степенью сольватации hs (для воды hs) равной отношению концентрации сольволизированной части к ее общей концентрации: hг= Сs/Со.

Чем меньше константа ионизации слабого электролита, образующегося при сольватации, тем выше ее степень.

**Реакции осаждения и растворения. Произведение растворимости.**

Реакции осаждения – это реакции, идущие с выделением осадка. Реакции растворения – это реакции, идущие с растворением осадка.

При образовании в растворе осадка труднорастворимого силь­ного электролита между осадком и раствором устанавливается хи­мическое равновесие. Небольшая часть молекул вещества посто­янно переходит из осадка в раствор, распадаясь на ионы. При этом одновременно из раствора в осадок переходят другие аналогичные молекулы. Эти равновесные процессы характеризуют константой образования осадка. Например, осадок сульфата свинца находится в равновесном состоянии с раствором:

PbS04 (т) Рb2+ +SO42-­

если принять концентрацию осадка постоянной, концентрационной константой равновесия (ионизации осадка), называемой концентрационным произведением растворимости ПРС:

ПРс=[А] [В].

Часто в аналитической химии для упрощения расчетов используют обратный логарифм произведения растворимости - показатель про­изведения растворимости рПР = -lg ПР.

Произведение растворимости - важнейшая аналитическая кон­станта, характеризующая основную закономерность равновесного состояния в системе осадок - раствор: в растворе над осадком произведением концентраций ионов является величиной постоянной при данных условиях (температура, растворитель).

Под **растворимостью** понимают способность ве­ществ образовывать гомогенную систему с растворителем. Растворимость осад­ков - важная величина, позволяющая определить концентрацию вещества в насыщенном растворе, рассчитать возможность образо­вания осадка при данной его концентрации.

1. Если в растворе произведение концентраций ионов или ион­ное произведение ИП, образующих осадок, меньше произведения растворимости (ИП < ПР), раствор ненасыщен, и осадок не образуется молекулы осадка сразу же распадаются на ионы, так как их концентрация ниже равновесной. Система стремится к равно­весию, и осадок не выпадает.

2. Если ионное произведение ИП больше произведения растворимости (ИП > ПР), раствор пересыщен, и осадок образуется. Обра­зование осадка будет продолжаться до наступления равенства ИП = ПР и превращения раствора из пересыщенного в насыщен­ный. Тогда наступает равновесие, и дальнейшее образование осадка прекращается.

3. При равенстве ИП = ПР раствор насыщен, в нем наступает подвижное равновесие, и осадок не выпадает.

**Твердые химические системы.**

В повседневной практике твердое состояние вещества - это такое состояние, в котором вещество имеет собственный объем и собственную форму. Изменение этой формы требует определенных усилий - иногда небольших, иногда значительных. В определенном смысле твердое состояние представляет собой прямую противоположность газообразному. В газах изменение внешнего дав­ления в 2 раза вдвое меняет объем, а силы взаимодействия между моле­кулами настолько малы, что чаще всего ими можно пренебречь. В твер­дых телах изменение давления в тысячи раз приводит к изменению объ­ема всего на доли процента, а силы взаимодействия между частицами на­столько велики, что чаще всего нашими воздействиями на твердое веще­ство можно пренебречь. Различия в свойствах газов и твердых тел определяются, прежде всего, различной степенью заполнения пространства веществом. Если в газе объем вещества (молекул) составляет 0,001 от общего объема, то в твер­дом теле частицы «упакованы» с максимальной плотностью. Если в газе молекулы «не чувствуют» друг друга, то в твердом теле каж­дая частица обязательно взаимодействует с большим числом соседей. Сле­дует подчеркнуть, что термин "твердое тело", отличающий состояние ве­щества от жидкости и газа, весьма неопределенен, поскольку одно веще­ство может образовывать несколько, порой весьма различных твердых тел. Наиболее характерные и известные примеры - графит и алмаз - два твер­дых тела, образуемых углеродом, красный и белый фосфор.

Диоксид кремния SiО2 образует несколько кристаллических тел (модифика­ций) и кварцевое стекло - аморфное твердое тело. Практически все ве­щества существуют в виде нескольких твердых тел. Реакционная способ­ность и другие их свойства, как правило, различны и всегда необходимо указывать, какое именно твердое тело имеется в виду в каждом кон­кретном случае. В обыденной жизни знание модификации твердого тела не имеет значения (если, конечно, исключить графит и алмаз).

Точно так же и при написании химических реакций конкретное состояние во многих случаях несущественно, и мы будем широко применять индекс (тв), отличая им твердое вещество от жидкости, газа и раствора.

В науке, подобно тому как идеальному газообразному состоянию соответствует гипотетический идеальный газ, так идеальному твердому состоянию соответствует гипотетический идеальный кристалл.

Между любыми материальными частицами, будь то атомы, молеку­лы, ионы или элементарные частицы, действуют два типа сил взаимодей­ствия - силы притяжения и силы отталкивания. Чем меньше расстояния между частицами, тем больше эти силы. После знакомства со строением атомов, молекул и ионов должно быть очевидно, что на очень маленьких расстояниях, сравнимых с размерами электронных оболочек атомов и молекул, с уменьшением расстояния силы отталкивания, связанные с соприкосновением и сжатием электронных облаков, должны преобла­дать над силами притяжения. Это и обусловливает возможность сущест­вования отдельных атомов и молекул в твердых телах: атомов в крис­таллах благородных газов, молекул - в большинстве твердых органи­ческих веществ.

При низких температурах, когда кинетическая энергия частиц доста­точно мала, силы притяжения удерживают молекулы вместе на таких расстояниях друг от друга, при которых силы отталкивания равны си­лам притяжения, существует идеальный кристалл, описанный в третьем законе термодинамики.

Характерная черта кристаллического состояния, отличающая его от жидкого и газообразного состояний, заключается в наличии *анизотропии*, т.е. зависимости ряда физических свойств (механических, тепловых, электрических, оптических) от направ­ления.

Тела, свойства которых одинаковы по всем направлениям, на­зываются *изотропными*. Изотропны, кроме газов и, за отдель­ными исключениями, всех жидкостей, также аморфные твердые тела. Последние представляют собой переохлажденные жидкости.

Причиной анизотропии кристаллов служит упорядоченное распо­ложение частиц (атомов или молекул), из которых они построены. Упорядоченное расположение частиц проявляется в правильной внешней огранке кристаллов. Кристаллы ограничены плоскими гранями, пересекающимися под некоторыми, определенными для каждого данного рода кристаллов, углами. Раскалывание кристал­лов легче происходит по определенным плоскостям, называемым плоскостями спайности.

Правильность геометрической формы и анизотропия кристаллов обычно не проявляются по той причине, что кристаллические тела встречаются, как правило, в виде *поликристаллов*, т. е. конгломератов множества сросшихся между собой, беспорядочно ориентированных мелких кристалликов. В поликристаллах анизо­тропия наблюдается только в пределах каждого отдельно взятого кристаллика, тело же в целом вследствие беспорядочной ориента­ции кристалликов анизотропии не обнаруживает. Создав специаль­ные условия кристаллизации из расплава или раствора, можно получить большие одиночные кристаллы - *монокристаллы* любого вещества. Монокристаллы некоторых минералов встречаются в природе в естественном состоянии,

Упорядоченность расположения атомов кристалла заключается в том, что атомы (или молекулы) размещаются в узлах геометрически правильной пространственной *кристаллической решетки*. Весь кристалл может быть получен путем многократного повторения в трех различных направ­лениях одного и того же структурного элемента, называемого элементарной кристаллической ячейкой

*Кристаллическая ячейка*, включающая наимень­шее число атомов, характеризующих химический состав кри­сталлического вещества (например, один атом кислорода и два атома водорода для кристалла льда), называется примитивной ячейкой.

***Типы кристаллических решеток и виды химической связи.*** В зависимости от природы частиц, помещающихся в узлах кри­сталлической решетки, и от характера сил взаимодействия между частицами различают четыре типа кристаллических решеток и соот­ветственно четыре типа кристаллов: ионные, атомные, металличе­ские и молекулярные.

1. *Ионные кристаллы*. В узлах кристаллической ре­шетки помещаются ионы разных знаков. Силы взаимодействия между ними являются в основном электростатическими (кулоновскими).

Связь, обусловленная электростатическими силами притяжения между разноименно заряженными ионами, называется ионной.

Типичным примером ионной решетки может служить решетка каменной соли (NaCI). Эта решетка принадлежит к кубической системе. Белыми кружками изображены несущие положи­тельный заряд ионы натрия, черными круж­ками - отрицательные ионы хлора, ближайшими соседями иона данного знака будут ионы противопо­ложного знака.

В газообразном состоянии NaCI состоит из молекул, в которых объе­диняются попарно ионы натрия с ионами хлора. Образующая молекулу группировка из иона Na и иона СI утрачивает в кристалле обособленное существование. Ионный кри­сталл состоит не из молекул, а из ионов. Весь кристалл в целом можно рассматривать как одну гигантскую молекулу.

2. *Атомные кристаллы*. В узлах кристаллической решетки помещаются нейтральные атомы. Связь, объединяющая в кристалле (а также и в молекуле) нейтральные атомы, называется ковалентной. Силы взаимо­действия при ковалентной связи имеют также электрический (но не кулоновский) характер. Объяснение этих сил может быть дано только на основе квантовой механики.

Ковалентная связь осуществляется электронными парами, это означает, что в обеспечении связи между двумя атомами участ­вует по одному электрону от каждого атома. По этой причине данная связь имеет направленный характер. При ионной связи каждый ион воздействует на все достаточно близкие к нему ионы. При ковалентной связи воздействие направлено на тот атом, с которым у данного атома имеется совместная электронная пара. Ковалентная связь может осуществляться только валент­ными, т. е. наименее связанными с атомом электронами. Поскольку каждый электрон может обеспечить связь только с одним атомом, число связей, в которых может участвовать данный атом (число соседей, с которыми он может быть связан), равно его валентности.

Типичными примерами атомных кристаллов могут служить алмаз и графит. Оба эти вещества тождественны по химической природе (они построены из атомов углерода), но отличаются кристал­лическим строением. Такую же решетку, как у алмаза, имеют типичные полупроводники - германий (Gе) и кремний (Si). Для этой решетки характерно то, что каждый атом окружен четырьмя равноотстоящими от него соседями, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Каждый из четырех валентных электронов входит в электронную пару, связывающую данный атом с одним из соседей.

3. *Металлические кристаллы.*  Во всех узлах кристаллической решетки расположены положительные «атомы-ионы» ме­талла. Между ними- беспорядочно, подобно молекулам газа, дви­жутся электроны, делокализованные и составляющие собой гипотетическое облако»электронный газ». Эти электроны играют роль «цемента», удерживая вместе «атомы-ионы»; в противном случае решетка распалась бы под действием сил отталкивания между частицами, вместе с тем и электроны удерживаются ионами в пределах кристаллической решетки и не могут ее покинуть.

Большинство металлов имеет решетки одного из трех типов: кубическую объемноцентрированную, кубическую гранецентрированную и так называемую плотную гек­сагональную*.* Кубическая гранецентрированная и плотная гексагональная решетки соответ­ствуют наиболее плотной упаковке одинаковых шаров.

4. *Молекулярные кристаллы.* В узлах кристалли­ческой решетки помещаются определенным образом ориентирован­ные молекулы. Силы связи между молекулами в кристалле имеют ту же природу, что и силы притяжения между молекулами, приво­дящие к отклонению газов от идеальности. По этой причине их называют силами Ван-дер-Ваальса. Моле­кулярные решетки образуют, например, следующие вещества: Н2, N2, 02, СО2, Н2О. Таким образом, обычный лед, а также так называемый сухой лед (твердая углекислота) представляют собой молекулярные кристаллы.

***Изоморфизм***. Некоторые веществ близкой химической природы образуют одинаковые кристаллические структуры. Такие вещества называются *изоморфными*. В таких структурах частицы могут замещать друг друга. Например, изоморфными соединениями являются алюмокалиевые квасцы KAl(SO4)2⋅12H2O и хромокалиевые квасцы KCr(SO4)2⋅12H2O.

При замещении даже части ионов могут изменяться свойства веществ.

***Полиморфизм.*** Многие соединения могут существовать также в двух и более кристаллических структурах. Такое явление называется *полиморфизмом*. Полиморфные модификации есть и у простых веществ и называются *аллотропными модификациями*. В качестве примера можно назвать модификации углерода: алмаз, графит, карбин, фуллерен.

Если расплавить эквимолярную смесь изоморфных кристаллов (например, KCl и KBr) то при охлаждении образуется гомогенная фаза состава KBrxCl1-x – твердый раствор.

***Дефекты кристаллов.*** Дефектами кристаллов называют нарушения идеальной кристал­лической структуры. Такое нарушение может заключаться в отсутствии атома в узле решетки (вакансия), в замене атома данного вещества (своего атома), чужим атомом (атомом примеси), во внедрении лишнего атома (своего или чужого) в межузельное простран­ство. Они вызы­вают нарушения правильности решетки, распространяющиеся на расстояния порядка нескольких периодов.

***Магнитные свойства.*** Электроны в атомах непрерывно движутся, а движущийся заряд соз­дает электромагнитное поле. Следовательно, любой изолированный атом, как и любое состоящее из атомов материальное тело, должен взаимодей­ствовать с магнитным полем. Количественной мерой магнитных свойства атома служит его магнитный момент μ*.*

Известно несколько разновидностей магнитных свойств, из которых мы упомянем о трех: диамагнетизм, парамагнетизм и ферро­магнетизм.

Диа- и парамагнетизм - свойства атомов, молекул или ио­нов и присущи веществам независимо от их агрегатного состояния, а фер­ромагнетизм появляется только в твердых телах.

**Коллоидные химические системы.**

Коллоидная химия – наука, изучающая физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных систем и высокомолекулярных веществ в твердом состоянии и растворах.

Водные растворы, в которых моле­кулы или ионы растворенных ве­ществ образуют гомогенные смеси с молекулами растворителя, частицы которых имеют молекулярные или ионные размеры и не оседают со временем, назы­ваются истинными растворами. Если тонко измельченную глину встрях­нуть с водой и затем на некоторое время оставить, то частицы глины медленно осядут на дно сосуда. Частицы глины нерастворимы, и их можно видеть невооруженным гла­зом. Такие смеси называются сус­пензиями. Некоторые смеси нерастворимых веществ имеют частицы со столь малыми размерами, что они не осе­дают при стоянии и не видны не­вооруженным глазом. Такие вещества, частицы которых по величине промежуточные между частицами рас­твора и частицами суспензии, назы­ваются коллоидами. Термин «кол­лоид» впервые ввел в 1861 году шотландский химик Томас Грэм. Он классифицировал некоторые веще­ства и разбил их на две категории в зависимости от способности про­никать через поры мембран живот­ного и растительного происхожде­ния. Вещества, легко диффундирую­щие через мембраны и быстро кри­сталлизующиеся из раствора, Грэм назвал кристаллоидами. Примерами таких веществ могут служить хлорид натрия и сульфат меди. Такие же вещества, которые не проникают че­рез мембраны и не легко кристалли­зуются, получили название коллои­дов (от греческого слова, означаю­щего «клееподобные»). В качестве примеров коллоидов можно привести желатин и клей.

Частицы упомянутых трех типов растворов изменяются от атомных или молекулярных размеров в истин­ных растворах до больших, види­мых невооруженным глазом, в сус­пензиях. Размеры частиц в коллоидных растворах обычно лежат в пре­делах от 1 до 100 миллимикронов (ммк) В диаметре.

В коллоидной химии частицы на­зывают дисперсной фазой, а жидкость, в которой они диспергиро­ваны,- дисперсионной средой. Бо­ лее точно поэтому называть коллоид­ные растворы дисперсными систе­мами, но обычно все же применяют термин коллоидный раствор. Коллоидные растворы можно клас­сифицировать по той же системе, которая применялась для истинных растворов, только в данном случае частицы называют дисперсной, или прерывной, фазой, а растворитель, в котором они диспергированы, ­дисперсионной средой, или непре­рывной фазой. Теоретически воз­можны девять типов коллоидных растворов, но так как в системе«газ в газе» коллоиды не образуются, то ниже будут рассмотрены всего лишь восемь типов. Если дисперсная фаза твердая, коллоидный раствор называется суспензоидным, а если она жидкая - эмульсоидным. Общая классификация коллоидных систем определяется физическим со­стоянием дисперсной фазы по отно­шению к дисперсионной среде. Наиболее распространенные системы ­это золи, гели, аэрозоли и эмульсии.

Как золи, так и гели, образуются в результате диспергирования твер­дых веществ, например белков, крах­мала и мыла, в водной среде. Золь представляет собой коллоидный рас­твор, жидкий при комнатной темпе­ратуре и содержащий воду в каче­стве дисперсионной среды, а твер­дое вещество - дисперсной фазы.

Гель - также коллоидная система, но твердая при обычных температурах. Как в жидкой, так и в твердой дисперсных фазах диспергированное твердое вещество образует как бы сетчатую структуру. Аэрозоль - это коллоидная система, образованная в результате диспергирования в газе твердого вещества или жидкости.

Примером аэрозоля может служить дым, представляющий собой кол­лоидную дисперсию твердых частиц в воздухе. Эмульсия состоит из жид­кости, диспергированной в жидко­сти; эмульсией, например, является молоко, представляющее собой вод­ную дисперсию жиров и белков. Другой метод классификации кол­лоидных систем основан на учете сил взаимного притяжения между диспергированными частицами. Если это притяжение велико, система на­зывается лиофильной, если мало ­лиофобной. В обычных коллоидных системах с водой в качестве диспер­сионной среды применяются имею­щие то же значение термины «гидро­фильный» и «гидрофобный», что в переводе означает («любящий воду» и «ненавидящий воду»).

**Образование коллоидов.** Для получения веществ в коллоид­ном состоянии можно следовать дву­мя путями: либо путем образования агрегатов из частиц атомных или молекулярных размеров, либо по­средством дробления более крупных частиц. Первый процесс носит назва­ние конденсации или осаждения, а второй - диспергирования или пеп­тизации.

***Конденсационные методы.*** Для агрегирования малых частиц можно применить несколько различных ме­тодов. Золи золота, например, полу­чают восстановлением водных рас­творов солей золота до металла. Золи сульфида мышьяка готовят оса­ждением мышьяковистого ангидри­да сероводородом: Аs2О3+3Н2S=Аs2S3+3Н2О. Некоторые соли, например хлорид трехвалентного железа, образуют зо­ли при гидролизе в кипящей воде: FеСl3+ 3Н20 = 3НСI + Fе(ОН)3.

***Дисперсионные методы***. Наиболее естественный дисперсионный метод должен заключаться в механическом измельчении, например тонком дроб­лении. Существует множество кон­струкций так называемых коллоид­ных мельниц, предназначенных для дробления частиц до мельчайших размеров. Однако с помощью этих мельниц вряд ли можно получить однородные частицы коллоидных раз­меров. В одном из типов таких кол­лоидных мельниц измельчаемый ма­териал в виде влажной массы посту­пает в узкий промежуток между двумя металлическими дисками, вра­щающимися с большой скоростью в противоположных направлениях. В другом типе применяется вращаю­щийся цилиндр в имеющем слегка клиновидную форму, статоре. Не­сколько видоизмененная коллоидная мельница называется гомогенизато­ром и применяется для гомогениза­ции молока и приготовления гомо­генизатов тканей для биологических исследований. Хотя все эти мель­ницы редко дают частицы коллоид­ных размеров, они пригодны для тонкого измельчения самых различ­ных материалов и поэтому находят широкое применение в промышлен­ности.

Совершенно отличный метод при­готовления коллоидных дисперсий металлов основан на применении так называемой дуги Бредига. В этом случае две металлические проволочки погружают в воду и пропускают через них сильный электрический ток. Между проволочками образуется электрическая дуга и при высокой температуре металл испаряется, а за­тем в холодной воде молекулы кон­денсируются с образованием кол­лоидных частиц. Этот метод дает хорошие результаты, например, при получении золей золота, но в боль­ших масштабах он непрактичен. В процессе пептизации частицы коллоидных размеров отщепляются от поверхности вещества или обра­зуются при измельчении вещества, а затем диспергируются в окру­жающей среде. Этот процесс может быть результатом действия на веще­ство воды, других растворителей или ионов. Агар и желатина, например, легко пептизируются водой с обра­зованием коллоидных дисперсий. Присутствие пептизирующих аген­тов в желудочно-кишечном тракте способствует перевариванию пищи. Коллоидные частицы обладают способностью адсорбировать ионы, т. е. удерживать их на своей поверх­ности. В процесс е получения неко­торых коллоидов действием ионов последние адсорбируются на их по­верхности и играют роль стабилизи­рующих агентов, удерживающих час­тицы в коллоидном состоянии.

***Свойства коллоидов***. Всякое диспергированное вещество, размеры частиц которого лежат в пределах от 1 до 100 ммк, является коллоидом. Частицы такой величины имеют сильно развитую поверхность по отношению к их малому весу. Например, если теннисный мяч разде­лить на кусочки коллоидного раз­мера и рассыпать их, они покроют поверхность равную 20 теннисным кортам. В качестве примера кол­лоида, частицы которого имеют исключительно большую поверх­ность по сравнению с собственным весом, можно привести порошко­образный древесный уголь.

*Движение****.*** Молекулы истинного раствора находятся в состоянии не­прерывного быстрого движения. Это молекулярное движение характерно для частиц как растворенного веще­ства, так и растворителя. Коллоид­ные частицы представляют собой агрегаты из большого числа моле­кул; поэтому их движение очень медленно по сравнению с движе­нием отдельных молекул. Основное движение в коллоидных дисперсиях вызывается соударениями дисперги­рованных частиц с молекулами дис­персионной среды. Это беспорядочное движение коллоидных частиц впер­вые обнаружил при помощи ультра­микроскопа Роберт Броун, и оно получило название броуновского дви­жения. Если через коллоидный раствор пропустить сильный пучок световых лучей, то в результате рассеяния света поверхностью движущихся кол­лоидных частиц в растворе обра­зуется светлый конус, хорошо вид­ный в темном помещении. Это явление, называемое *эффектом Тиндаля*, можно использовать, чтобы отличить коллоидные растворы от истинных. Подобное явление наблю­дается при проникновение яркого солнечного луча в темную запылен­ную комнату; при этом путь луча отчетливо виден в результате отра­жения света от поверхности частиц пыли. Такое рассеяние света пылью и мельчайшими частицами воды в земной атмосфере объясняет красный цвет солнца и неба при восходе и закате солнца. Если сосуд с кол­лоидным раствором установить напредметном столике микроскопа и пропустить через него сильный пучок света перпендикулярно оптическому пути, то через окуляр микроскопа можно наблюдать отражение света от движущихся коллоидных частиц.

Если же для этой цели использовать ультрамикроскоп, то отражение мож­но увидеть даже тогда, когда сами частицы различить невозможно. *Электрический заряд*. Коллоидные частицы, диспергированные в воде, несут на своей поверхности харак­терные для каждых из них электри­ческие заряды. Золь гидроокиси трехвалентного железа, например, несет положительный заряд, тогда как золи сульфида мышьяка и золота имеют отрицательный заряд. Все коллоидные частицы в золе несут одноименные заряды и поэтому от­талкиваются одна от другой, уве­личивая тем самым *устойчивость кол­лоидной дисперсии*. В процессе обра­зования коллоидной системы частицы приобретают электрический заряд в результате адсорбции ими ионов под действием статического электричества или путем ионизации самих кол­лоидных частиц. В зависимости от заряда иона, адсорбирующегося на поверхности коллоидной частицы, эта частица приобретает тот или иной заряд. Адсорбция ионов на поверх­ности частицы может ослабляться или усиливаться под действием ста­тического электричества, в резуль­тате чего за ряд может даже изме­нить свой знак. Большие коллоид­ные частицы, такие, как молекул белков, способны ионизироваться; в этом случае заряд частиц, зависит от природы дисперсионной среды. Знак заряда коллоидных частиц можно определить экспериментально, помес­тив коллоидный раствор в U-образ­ную трубку с двумя электродами. При пропускании электрического тока отрицательно заряженные час­тицы мигрируют к аноду, а поло­жительно заряженные - к катоду. Этот процесс носит название электрофо­реза. При помощи электрофореза можно разделять смеси коллоидов, частицы которых несут различные заряды. Таким образом можно раз­делять и изучать белки в: плазме крови

*Адсорбция*. Ад­сорбция коллоидами ионов на своей поверхности, и влияние электрического заряда этих ионов на коллоидные частицы, является специфическим свойством коллоидных систем; этот процесс имеет множество практиче­ских применений. Силикагель служит прекрасным адсорбентом для различных веществ, особенно для водяного пара. Сили­кагель получают обезвоживанием же­леобразной кремниевой кислоты. По­ристый сухой гель напоминает медо­вые соты с множеством тонких отвер­стий. В лабораторной и промышлен­ной практике силикагель находит широкое применение в качестве осу­шающего агента. После использова­ния его можно снова активировать нагреванием в печи для удаления адсорбированного водяного пара. Древесный уголь применяют в про­тивогазах для удержания отравляю­щих газов, а также в виде таблеток при лечении несварения желудка и в качестве противоядия для оказа­ния первой помощи при отравле­ниях. В некоторых городах древес­ный уголь используют для удаления газов и устранения не приятных за­пахов при обработке питьевой воды.

В химической лаборатории порошко­образный древесный уголь приме­няется для удаления окрашенных примесей из соединений, которые подлежат выделению и очистке. Для этой же цели химики часто приме­няют колонки из адсорбента, напри­мер Аl2О3; пропуская окрашенные вещества через такую колонку, доби­ваются разделения их, поскольку каждое из них адсорбируется в отдельном участке колонки. Этот процесс положен в основу хромато­графического анализа.

*Диализ*. Вещества, которые рас­творяются с образованием истинных растворов, часто называют кристал­лоидами в отличие от коллоидов. Кристаллоиды легко проходят через мембраны, задерживающие коллоид­ные частицы. Вообще говоря, эти мембраны можно рассматривать как молекулярные сита с отверстиями определенной величины. Если вещество, диффун­дирующее сквозь мембрану, имеет частицы меньшего размера, чем от­верстия, как это имеет место в слу­чае кристаллоидов, оно легко про­ходит; но коллоидные частицы мем­браной задерживаются. Если рас­твор, содержащий как коллоиды, так и кристаллоиды, поместить в пергаментный мешочек и подвесить последний в сосуде с дистиллиро­ванной водой, то кристаллоиды пройдут через мембрану в дистил­лированную воду, а коллоиды оста­нутся в мешочке. Такая мембрана называется *диализирующей*, а про­цесс разделения кристаллоидов и коллоидов носит название *диализа*. Приме­ром кристаллоида служит хло­рид натрия, а коллоида - крахмал. Большинство мембран животного происхождения можно рассматри­вать как диализирующие мембраны. В человеческом теле процесс всасы­вания переваренной пищи осуще­ствляется через слизистые мембраны стенок кишок. Пока пища находится в коллоидном состоянии, она не может проходить через мембрану, но при переваривании пища пре­вращается в кристаллоиды, и тогда малые органические частицы уже­ могут проходить через стенки кишок в кровь.

От прохождения веществ через мембраны зависит множество­ других процессов в животном орга­низме, как-то: дыхание, распреде­ление питательных веществ, пере­носимых кровью, и выделение про­дуктов жизнедеятельности, образо­вание мочи в почках, а также содер­жание жидкости в тканях.

***Гели***. Если добавить горячей воды к некоторым веществам, таким, как желатина или агар, последние легко образуют коллоидные растворы. При охлаждении происходит образование полутвердых систем, называемых ге­лями. В процессе образования гелей коллоидные частицы адсорбируют на своей поверхности молекулы воды и превращаются в тонкие нити, создающие сетчатую структуру. Вода при этом попадает в пустоты между нитями, в результате чего полу­чается студнеобразная структура. Та­кую структуру геля легко разру­шить разрезанием или сильным встря­хиванием, после чего образует­ся сиропообразный раствор. При вы­текании крови из небольшого пореза образуется кровяной сгусток, пред­ставляющий собой типичный гель. Через короткий промежуток време­ни из сгустка начинает выделяться желтоватая жидкость - сыворотка. Это явление называется *синерезисом* и применяется для отделения сыво­ротки от кровяных клеток при кли­ническом анализе крови. В каче­стве хорошо известных примеров ге­лей можно привести фруктовые ва­ренья и желе.

***Аэрозоли***. В последние годы зна­чительно возросло количество пре­паратов, приготовленных в виде аэрозолей. Твердые вещества и жид­кости диспергируют в воздухе или газе; в случае необходимости их разбрызгивают при помощи специ­альных распылительных устройств различных типов. Аэрозоли приобре­ли столь широкое применение, что буквально нет ни одной отрасли промышленности, занимающейся про­изводством косметических препара­тов, инсектицидов, красок, поли­тур, моющих средств, смазочных ма­сел и химикатов, которая не выпус­кала бы часть своей продукции в ви­де аэрозолей.

***Эмульсии***. Если две несмешиваю­щиеся между собой жидкости, на­пример масло и воду, встряхивать вместе, то они образуют напоми­нающий молоко раствор, называе­мый эмульсией. В такой эмульсии маленькие шарики масла в течение некоторого времени находятся в виде взвеси в воде, а затем жидкости снова разделяются. Такого рода сме­си называются временными эмуль­сиями. Примерами постоянных эмуль­сий могут служить молоко и слив­ки. Если к временной эмульсии прибавить коллоид определенного типа, он создаст оболочку вокруг шариков жира или масла и предот­вратит их объединение, стабилизи­руя тем самым эмульсию. Коллоиды, оказывающие такое действие, назы­ваются эмульгаторами. Молоко пред­ставляет собой эмульсию масла вводе с добавкой казеина в качестве эмульгатора. Майонез - это эмуль­сия масел и уксуса, к которой в качестве эмульгатора добавляется коллоид яичного желтка. *Эмульга­тор* - защитный коллоид, т. е. такой коллоид, который стабилизирует дру­гую коллоидную дисперсию. Мыло или другое моющее средство играет роль защитных коллоидов, способ­ствующих образованию постоянной эмульсии из масла и воды. Прак­тическим примером действия защит­ного коллоида является применение мыл и моющих средств в водных растворах при очистке масляных или жирных поверхностей. Мыла и мою­щие средства служат связующим звеном между водой и маслом и дают воде возможность смывать масло с очищаемой поверхности.

Знание коллоидной химии важно, как для химии, так и для физиоло­гии, поскольку дает возможность понять природу и действие таких веществ, как жиры, масла, моющие средства, крахмал, краски, лаки, резина, текстильные изделия, кожа, сливки, молоко, многие фармацев­тические препараты. Процессы вар­ки пищи, окраски тканей или очист­ки воды в той или иной мере осно­ваны на законах, изучаемых кол­.лоидной химией. В тех случаях, когда коллоиды диспергированы в воздухе в виде дыма или в загряз­ненных пылью газах химических производств, для их осаждения часто пользуются высоким электри­ческим напряжением. Степень влияния коллоидов на физиологические процессы трудно пе­реоценить. Ткани тела человека представляют собой коллоиды; по­этому многие реакции в них проте­кают с участием процессов, описы­ваемых коллоидной химией. Так, например, переваривание пищи вна­чале представляет собой коллоид­ный процесс, в котором пища обра­зует коллоидный раствор, а затем превращается в небольшие молеку­лы. Сжатие мышечных тканей вовремя движения тела связано с кол­лоидными явлениями. С коллоидны­ми процессами связаны часто также такие явления, как головные боли и некоторые другие заболевания организма.

**Литература**.

а) базовый учебник (выделить жирным шрифтом)

1. [**Ахметов, Наиль Сибгатович**](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%90%D1%85%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B2,%20%D0%9D%D0%B0%D0%B8%D0%BB%D1%8C%20%D0%A1%D0%B8%D0%B1%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87)**. Общая и неорганическая химия [Текст] : учебник для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов / Н. С. Ахметов. - 8-е изд., стер. - Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2014. - 743 с.**

б) основная литература:

1. [Росин, Игорь Владимирович](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%A0%D0%BE%D1%81%D0%B8%D0%BD,%20%D0%98%D0%B3%D0%BE%D1%80%D1%8C%20%D0%92%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия. Современный курс [Текст] : учебное пособие для бакалавров, специалистов и для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. В. Росин, Л. Д. Томина. - Москва : Юрайт, 2014. - 1338 с
2. [Павлов, Николай Николаевич](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%9F%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%BE%D0%B2,%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B9%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия [Текст] : учеб. для технологических и химико-технологических направлений подготовки бакалавров и магистров / Н. Н. Павлов. - 3-е изд., испр. и доп. - Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2011. - 495 с

в) дополнительная литература

1. [Ахметов, Наиль Сибгатович](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%90%D1%85%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B2,%20%D0%9D%D0%B0%D0%B8%D0%BB%D1%8C%20%D0%A1%D0%B8%D0%B1%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия [Текст] : учеб. для студентов химико-технолог. специальностей вузов / Н. С. Ахметов. - 7-е изд., стер. - Москва : Высш. шк., 2009. - 743 с
2. Общая и неорганическая химия [Текст] : в 3 ч. : для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 020101 - Химия / Югор. гос. ун-т. - 2-е изд., перераб. и доп. - Ханты-Мансийск : РИЦ ЮГУ, 2007 - .  
      Ч. 3 : Практикум по неорганической химии. - 2007. - 126 с.
3. Общая и неорганическая химия [Текст] : в 3 ч. : для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 020101 - Химия / Югор. гос. ун-т ; [сост. М. К. Котванова]. - 2-е изд., перераб. и доп. - Ханты-Мансийск : РИЦ ЮГУ, 2007 - .  
      Ч. 2 : Практикум по общей химии. - 2007. - 102 с
4. [Угай, Яков Александрович](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=3&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%A3%D0%B3%D0%B0%D0%B9,%20%D0%AF%D0%BA%D0%BE%D0%B2%20%D0%90%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия [Текст] : учеб. для студентов вузов, обучающихся по напр. и специальности "Химия" / Я. А . Угай. - 3-е изд., испр. - 4-е изд. стер. - Москва : Высш. шк., 2002 и 2004. - 526,с.
5. [Ахметов, Наиль Сибгатович](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%90%D1%85%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B2,%20%D0%9D%D0%B0%D0%B8%D0%BB%D1%8C%20%D0%A1%D0%B8%D0%B1%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия [Текст] : учеб. для студентов химико-технолог. специальностей вузов / Н. С. Ахметов. - Москва : Высшая шк., 1981. - 679, [1] с
6. [Павлов, Николай Николаевич](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=3&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%9F%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%BE%D0%B2,%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B9%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия [Текст] : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров и магистров "Полиграфия", "Металлургия", "Химическая технология и биотехнология", "Технология изделий текстильной и легкой промышленности", "Материаловедение и технология новых материалов", "Технология продуктов питания", "Защита окружающей среды" / Н. Н. Павлов. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : Дрофа, 2002. - 446с.
7. [Коровин, Николай Васильевич](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=3&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%9A%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%BD,%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B9%20%D0%92%D0%B0%D1%81%D0%B8%D0%BB%D1%8C%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87). Лабораторные работы по химии [Текст] : учеб. пособие для студентов техн. напр. / Н. В. Коровин, Э. И. Мингулина, Н. Г. Рыжова ; под ред. Н. В. Коровина. - 3-е испр. - Москва : Высш. шк., 2001. – 255 с.
8. [Коровин, Николай Васильевич](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=3&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%9A%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%BD,%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B9%20%D0%92%D0%B0%D1%81%D0%B8%D0%BB%D1%8C%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая химия [Текст] : учеб. для студентов вузов, обучающихся по техн. напр. и специальностям / Н. В. Коровин. - 3-е изд., испр. - Москва : Высш. шк., 2002. - 558 с

Электронные ресурсы

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Ссылка на информационный ресурс | Наименование ресурса | Доступность |
|  | <http://diss.rsl.ru> | Электронная библиотека диссертаций Российской государственной библиотеки | авторизованный доступ |
|  | <http://elibrary.ru> | Научная электронная библиотека eLibrary | авторизованный доступ |
|  | <http://nglib.ru> | Электронная библиотека "Нефть и газ" | авторизованный доступ |
|  | <http://e.lanbook.com> | ЭБС издательства «Лань» | авторизованный доступ |
|  | <http://znanium.com> | ЭБС «ZNANIUM.COM» | авторизованный доступ |
|  | <http://www.britanica.com> | Encyclopedia Britannica on-line | авторизованный доступ |
|  | <http://www2.viniti.ru> | Базы данных ВИНИТИ РАН on-line | авторизованный доступ |
|  |  | Гарант | Локальная сеть |
|  |  | Консультант + | Локальная сеть |