

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Государственный аграрный университет Северного Зауралья»

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Государственный аграрный университет Северного Зауралья»
Агротехнологический институт
Кафедра общей химии им. И. Д. Комиссарова

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Текстовое (символьное) электронное издание

Редакционно-издательский отдел ГАУ Северного Зауралья

Тюмень 2024

© И. В. Грехова, составление, 2024

© ФГБОУ ВО ГАУ Северного Зауралья, 2024

ISBN 978-5-98346-186-4

УДК 547:543
ББК 24.1:24.4

Рецензенты:

профессор, Высшая нефтяная школа, ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», доктор биологических наук М. П. Сартаков;
доцент кафедры общей биологии, ФГБОУ ВО ГАУ Северного Зауралья,
кандидат сельскохозяйственных наук К. В. Моисеева

Неорганическая и аналитическая химия : учебно-методическое пособие / автор-составитель И. В. Грехова. – Тюмень : ГАУ Северного Зауралья, 2024. – 196 с. – URL: <https://www.gausz.ru/nauka/setevye-izdaniya/2024/grehova.pdf>. – Текст : электронный.

Учебно-методическое пособие разработано в рамках курса «Химия» для студентов направлений подготовки 35.03.04 Агрономия, 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции, 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение, 35.03.05. Садоводство, 35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура, 36.03.01 Ветеринарно-санитарная экспертиза, 36.03.02 Зоотехния, 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья, 05.03.06. Экология и природопользование, 06.03.01. Биология, 35.03.01 Лесное дело, 20.03.02 Природообустройство и водопользование и специалитета 36.05.01 Ветеринария.

Учебно-методическое пособие рекомендовано к изданию методической комиссией Агротехнологического института ГАУ Северного Зауралья (протокол № 2 от 23 октября 2024 г.).

Текстовое (символьное) электронное издание

© И. В. Грехова, составление, 2024
© ФГБОУ ВО ГАУ Северного Зауралья, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	5
1	ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ, СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА	7
1.1	Основные понятия химии	7
1.2	Основные законы химических превращений	9
1.3	Строение атома	16
1.4	Периодический закон Д.И. Менделеева	23
1.5	Структура периодической системы	26
1.6	s-p-d-f-элементы	30
2	ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	36
2.1	Природа химической связи	36
2.2	Типы химической связи	38
2.3	Классы неорганических соединений	47
3	КИНЕТИКА, РАВНОВЕСИЕ И КАТАЛИЗ	51
3.1	Скорость химических реакций	51
3.2	Химическое равновесие	57
3.3	Принцип Ле Шателье	59
4	РАСТВОРЫ	63
4.1	Природа истинных растворов	63
4.2	Тепловой эффект растворения	68
4.3	Растворимость веществ	70
4.4	Способы выражения концентрации растворов	71
5	ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ И ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	79
5.1	Теория электролитической диссоциации	79
5.2	Степень и константа диссоциации	83
5.3	Ионное произведение воды и водородный показатель	85
5.4	Гидролиз солей	89
5.5	Степень и значение гидролиза	95
6	ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	99
6.1	Электроотрицательность и степень окисления	99
6.2	Механизм окислительно-восстановительных реакций	101
6.3	Влияние реакции среды на окислительно-восстановительные реакции и эквивалент окислителя и восстановителя	104
6.4	Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций	106
6.5	Классификация и значение окислительно-восстановительных реакций	109
7	КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	111
7.1	Основные понятия координационной теории	111
7.2	Номенклатура комплексных соединений	118

7.3	Изомерия и устойчивость комплексных соединений	119
7.4	Методы установления координационных формул	122
7.5	Значение комплексных соединений	123
8	РАСПРОСТРАНЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ	126
8.1	Распространение металлов в природе	126
8.2	Физические свойства металлов	126
8.3	Химические свойства металлов	129
8.4	Металлы в организме человека	131
8.5	Распространение неметаллов в природе	134
8.6	Элементы главной подгруппы VII группы	135
8.7	Элементы главной подгруппы VI группы	138
8.8	Элементы главной подгруппы V группы	141
9	ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА	146
9.1	Предмет, задачи и методы аналитической химии	146
9.2	Понятия и методы качественного анализа	148
9.3	Классификация катионов и анионов	152
9.4	Этапы химического анализа	153
10	КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	162
10.1	Химические методы и условия проведения реакций количественного анализа	162
10.2	Правильность и воспроизводимость результатов анализа	163
10.3	Ошибки количественного анализа	164
10.4	Методы гравиметрического анализа	166
10.5	Метод осаждения	168
11	ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	174
11.1	Титриметрические методы	174
11.2	Титрованные растворы	176
11.3	Виды титрования	177
11.4	Ошибки титрования	178
11.5	Кислотно-основное титрование	182
11.6	Перманганатометрическое титрование	184
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	191
	ПРИЛОЖЕНИЕ: ответы заданий для самоконтроля	193

ВВЕДЕНИЕ

Химия – одна из древнейших наук, возникла из запросов практики. Химическое производство существовало уже за 3-4 тыс. лет до нашей эры. Люди умели плавить твердую землю и получать из нее 7 металлов – золото, серебро, медь, свинец, олово, ртуть и железо. Процесс превращения руды в металл казался чудом, поэтому в Египте этим занимались только жрецы в храмах. Иногда во время богослужения опытные жрецы подкидывали на раскаленные угли курильниц серу. Сера горела, наполняя храмы ядовитым газом. В клубах дыма людям чудились демоны. Недаром в древности Египет называли «страной Хеми», что означало «черная страна». Может быть, отсюда и пошло название для таинственного «черного» искусства превращения материалов – химии.

В середине VII века химические знания египтян и греков восприняли арабы. Они переделали слово «химия» на «алхимия». Алхимики в основном занимались поисками способов превращения неблагородных металлов в золото с помощью философского камня (другие его названия – тинктура, панацея, великий эликсир). Алхимики отчаялись найти философский камень и обратились к другим теориям, которые помогли бы им составить рецепт получения золота.

В XVI-XVII веке начинает оформляться новая химия – техническая. Производство различных изделий усложнилось и требовало химической технологии. Распространению описаний способствовало изобретение книгопечатания.

С XVII века в истории химии появляется много ярких личностей, научные открытия которых мы изучаем и используем до сих пор. Конкретно с ними познакомимся в ходе изучения определенных разделов предмета.

Современная химия делится на ряд дисциплин – неорганическая и аналитическая химия, физколлоидная химия, органическая химия, биохимия, биоорганическая химия и т.д.

Неорганическая химия составляет теоретическую основу всех этих наук и, кроме того, химические знания необходимы для понимания физиологии

животных, растений, фармакологии, микробиологии, почвоведения, агрохимии и т.д. Поэтому неорганическую химию вы изучаете первой и, надеюсь, отнесетесь к ней серьезно и облегчите себе изучение других предметов.

Закончить введение хочу словами М.В. Ломоносова: **«Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие»**.

1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ, СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

1.1 Основные понятия химии

Химия – наука о веществах, их превращениях и явлениях, сопровождающих эти превращения. Она изучает строение и состав веществ, а также зависимость свойств веществ от строения и состава.

Вещество – гомогенный материал, имеющий определенный химический состав. Вещества подразделяют на элементарные вещества и соединения.

Элементарное вещество (элемент) – вещество, которое нельзя химически разложить.

Соединение – вещество, которое можно химически разложить на 2 или несколько других веществ.

Вещества состоят из частиц, обладающих определенной массой и весом.

Масса объекта – физическая величина, определяющая сопротивление объекта изменению его состояния покоя или движения. Масса объекта является постоянной характеристикой, представляет собой меру количества вещества (измеряется в кг).

Вес объекта – мера силы, с которой данный объект притягивается Землей. Эта сила зависит от массы объекта, массы Земли и положения объекта на земной поверхности. Вес любого тела не является постоянной величиной (измеряется в ньютонах).

Изменения веществ называют **явлениями**. Явления делят на две группы – физические и химические явления.

Физические явления – явления, которые можно наблюдать, не превращая данное вещество в другое, т.е. состав вещества остается неизменным.

Химические явления – явления, при которых одно вещество превращается в другое, т.е. состав вещества изменяется.

Процесс химического превращения веществ называют **химической реакцией**. Железо легко реагирует с кислородом во влажном воздухе и образуется новое красно-бурое вещество, обладающее новыми свойствами.

Химические явления постоянно происходят в коре Земли, в почве, воде, воздухе. Все биологические процессы, непрерывно происходящие в растительных и животных организмах, также сопровождаются химическими превращениями. В составе растений и животных обнаружено более 70 химических элементов, а в дальнейшем, возможно, будут найдены все устойчивые элементы.

Молекула – мельчайшая частица, сохраняющей свойства химического соединения.

Атом – мельчайшая частица, обуславливающая свойства элемента, которую нельзя разложить химическим путем.

Атомная (m_a) или молекулярная (m_m) масса – масса атома или молекулы, выраженная в атомных единицах массы. За атомную единицу массы принята $1/12$ часть массы атома изотопа углерода, масса которого 12 а.е.м.

Относительной атомной (A_r) или относительной молекулярной (M_r) массой называется отношение массы атома элемента или массы молекулы вещества к $1/12$ массы атома углерода. Относительные массы безразмерны.

В Международной системе единиц (СИ) за единицу измерения количества вещества принят моль.

Моль – количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.), сколько содержится атомов в 0,012 кг изотопа углерода C^{12} .

Молярная масса (M) вещества – масса одного моль вещества. Выражается в г/моль.

В таблице 1 приведены массы натрия и воды. Атомная масса натрия – 23 а.е.м., относительная атомная масса натрия 23, молярная масса натрия – 23 г/моль. В цифровом выражении они одинаковые, отличие в единицах измерения.

Молекулярная масса воды – 18 а.е.м., относительная молекулярная масса 18, молярная масса воды – 18 г/моль.

Таблица 1 – Массы веществ

Вещества	$m_a (m_M)$	$A_r (M_r)$	M
Na	23 а.е.м.	23	23 г/моль
H ₂ O	18 а. е. м.	18	18 г/моль

1.2 Основные законы химических превращений

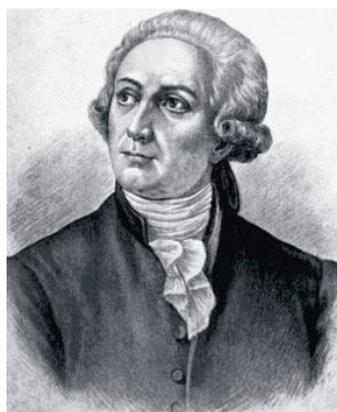
(стехиометрические законы)

Стехиометрия – учение о количественных соотношениях между веществами, вступающими в реакцию.

Закон сохранения массы вещества. Этот закон был открыт **М.В. Ломоносовым** в **1748** г. Ломоносов повторил опыт Бойля по нагреванию металлических опилок в запаянных ретортах, но не вскрывал после прокаливания. «Оными опытами нашлось, что у славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере». Это открытие Ломоносова оставалось долго неизвестным, поэтому закон повторно открыт в **1789** г. **А. Лавуазье**.



Михаил Васильевич Ломоносов
1711-1765 гг.



Антуан Лоран Лавуазье
1743-1794 гг.

Закон сохранения массы в настоящее время сформулирован следующим образом.

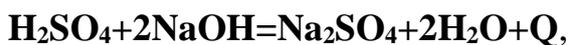
Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

С позиций атомной теории этот закон понятен. При химической реакции количество атомов до и после реакции остается одинаковым:



Практически все химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами – теплота или выделяется, или поглощается. Взаимодействие кислот

со щелочами всегда сопровождается выделением теплоты, поэтому правильнее это уравнение реакции записать следующим образом:



где Q – количество энергии (в данном случае 113,7 кДж или 27,2 ккал).

Такое написание уравнения вступает в противоречие с законом сохранения массы. В соответствии с соотношением Эйнштейна ($E = m \cdot c^2$), если при реакции выделяется энергия, то масса продуктов реакции должна быть меньше массы исходных реагентов на величину, эквивалентную выделявшейся энергии.

Из соотношения Эйнштейна вычислим изменение массы (1 кДж = 10^{10} г · см²/с², скорость света – $3 \cdot 10^{10}$ см/с):

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{113,7 \cdot 10^{10} (\text{г} \cdot \text{см}^2) / \text{с}^2}{(3 \cdot 10^{10} \text{ см} / \text{с})^2} = 1,26 \cdot 10^{-9} \text{ г}$$

В настоящее время даже самые совершенные весы не дают возможности регистрировать такие малые изменения массы. В пределах точности измерительных приборов закон сохранения массы практически справедлив для химических реакций, но теоретически он не строг. Этот закон не может быть применен к процессам, сопровождающимся выделением очень большого количества энергии, например, к термоядерным реакциям, в которых участвуют ядра атомов.

Превращения веществ почти всегда сопровождаются поглощением или выделением энергии, а энергии соответствует определенная масса, поэтому закон сохранения массы и закон сохранения энергии не существуют отдельно друг от друга. В природе проявляется один общий закон – **закон сохранения массы и энергии.**

Закон постоянства состава. Отсутствие экспериментальных данных не дало возможности М.В. Ломоносову сформулировать этот закон.



Жозеф Луи Пруст
1754-1826 гг.

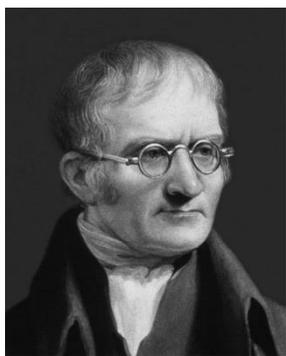
Первым сформулировал этот закон французский ученый **Ж. Пруст (1808 г.)**.

Соотношения между массами элементов, входящих в состав данного соединения, постоянны и не зависят от способа получения этого соединения и его местонахождения.

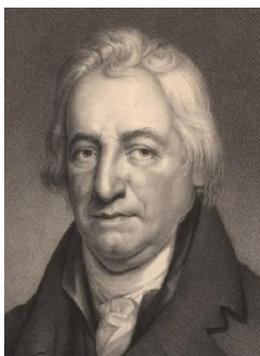
Рассмотрим в качестве примера состав воды: она состоит из водорода и кислорода, водорода в воде содержится 11,29%, а кислорода 88,71%. Воду можно получить разными способами: синтезом из водорода и кислорода, реакцией нейтрализации, из кристаллогидратов и др. Во всех случаях чистая вода независимо от способа получения имеет приведенный выше состав.

Закон постоянства состава вытекает из атомно-молекулярного учения. Если вещество состоит из молекул, а молекулы из одного и того же количества атомов, имеющих постоянную массу, то и массовый состав вещества в целом постоянен независимо от способа получения и местонахождения.

Последующее развитие химии показало, что существуют соединения как **постоянного**, так и **переменного состава**. По предложению академика **Н.С. Курнакова** первые соединения названы **дальтонидами** (в память **Д. Дальтона**, атомная теория которого сыграла важную роль в признании закона постоянства состава), вторые **бертоллидами** (в память французского химика **К. Бертолле**, предвидевшего такие соединения). Состав дальтонилов выражается простыми формулами с целыми стехиометрическими индексами: HCl ; H_2O . Состав бертоллидов изменяется, у бертоллидов дробные стехиометрические индексы. Оксид титана (II) в зависимости от температуры и давления кислорода имеет состав от $\text{TiO}_{0,7}$ до $\text{TiO}_{1,3}$.



Джон Дальтон
1766-1844 гг.



Клод Луи Бертолле
1748-1822 гг.



Николай Семенович Курнаков
1860-1941 гг.

Бертоллиды распространены среди оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов и других кристаллических неорганических соединений. Переменный состав имеют все соединения, не существующие в виде молекул. В связи с этим в формулировку постоянства состава следует внести уточнения. Состав соединений молекулярной структуры является постоянным независимо от способа получения. Состав соединений с немолекулярной структурой зависит от условий получения. Надо также учитывать изотопный состав элементов: обычная вода содержит 11,29% водорода, а тяжелая вода – 20%.

Закон Авогадро. В 1811 г. итальянский ученый **А. Авогадро** ввел понятие о молекуле и высказал гипотезу, которая теперь является законом (законом Авогадро).

Равные объемы газов при одинаковых условиях содержат одинаковое число молекул.

Этот закон вводил в науку представление о молекулах как о мельчайших частицах вещества. При этом представление об атомах как о мельчайших частицах элемента сохранялось.

Зная массу 1 атома углерода С ($1,993 \cdot 10^{-23}$ кг) вычислим число атомов (N) в 0,012 кг углерода:

$$N = \frac{0,012 \text{ кг/моль}}{1,993 \cdot 10^{-23} \text{ кг}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$$



Амедео Авогадро
1776-1856 гг.

Число частиц в моль любого вещества одно и то же, равно $6,02 \cdot 10^{23}$ и называется **постоянной Авогадро (N)**.

Один моль любого вещества содержит одно и то же число молекул, тогда один моль любого газообразного вещества при одинаковых условиях занимает один и тот же объем.

Из закона Авогадро вытекают 2 следствия:

1. Один моль любого газа при нормальных условиях (0 С; 760 мм рт.ст.) занимает один и тот же объем.

Масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г. Объем занимаемый при тех же условиях одним моль кислорода (32 г/моль) составит: $32 \text{ г/моль} : 1,43 \text{ г/л} = 22,4 \text{ л/моль}$. То же число получим, рассчитав объем 1 моль H_2 ; CO_2 и т.д. Следовательно, при нормальных условиях моль любого газа занимает объем равный 22,4 л. Этот объем называют **молярным объемом газа**:

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль}$$

Измерения объемов газов обычно проводят при условиях отличных от нормальных. Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона, которое устанавливает связь между объёмом газа, давлением и температурой.

2. Молярная масса газа равна его плотности по отношению к другому газу, умноженную на молярную массу второго газа.

В равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул, поэтому отношение масс равных объемов газов будет равно отношению их молярных масс, т. е.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

m_1 и m_2 – массы определенного объема 1 и 2 газов.

M_1 и M_2 – молярные массы 1 и 2 газов.

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа (взятого при тех же условиях) называется **относительной плотностью первого газа по второму** (обозначается D).

$$D = m_1 / m_2$$

$$\frac{M_1}{M_2} = D \qquad M_1 = M_2 \cdot D$$

Относительную плотность газа определяют по отношению к самому легкому газу – водороду (обозначают D_{H_2}). Молекула водорода состоит из двух атомов, молярная масса водорода примерно равна 2 г/моль. В итоге получим:

$$M = 2 D_{H_2}$$

Плотность газа также определяют по отношению к воздуху. Воздух является смесью газов, можно вычислить его среднюю молярную массу:

$$4V N_2 + 1V O_2, \text{ т.е. } 4N_2 + O_2 = (4 \cdot 28 + 1 \cdot 32) / (4 + 1) = 28,8 \sim 29 \text{ г/моль.}$$

В этом случае молярная масса газа определяется:

$$M = 29 D_{\text{возд.}}$$

Закон эквивалентов. Из закона постоянства состава, следует, что элементы соединяются, друг с другом в строго определенных количественных соотношениях.

В химию были введены понятия эквивалента и эквивалентной массы (в переводе «равноценный»).

Эквивалент элемента – количество элемента, которое присоединяет или замещает 1 моль атомов водорода или другого элемента.

Эквивалент выражается в моль. Например, в соединениях HCl; H₂S; NH₃ эквивалент Cl; S; N равен соответственно: 1 моль, 1/2 моль, 1/3 моль.

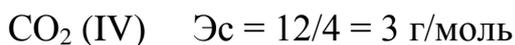
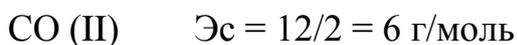
Эквивалентная масса – масса одного эквивалента элемента. Выражается в г/моль.

Между эквивалентом, атомной массой и валентностью элемента существует зависимость:

$$E = \frac{A}{B}$$

По этой формуле определяют теоретическое значение эквивалента. В приведенных выше примерах эквивалентные массы Cl; S; N соответственно равны: 35,5 г/моль; $32/2 = 16$ г/моль; $14/3 = 4,67$ г/моль.

Химический эквивалент не является постоянной величиной. Если элемент проявляет разную валентность в соединениях, то эквиваленты будут различны.

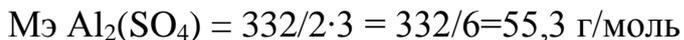
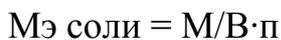
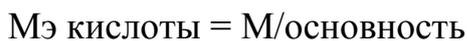
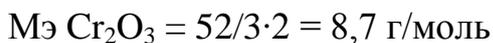
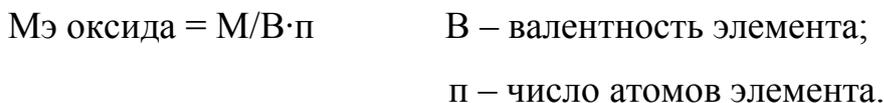


Постоянные значения эквивалентов могут быть только у элементов с постоянной валентностью.

Понятие об эквивалентах применимо и к соединениям.

Эквивалент соединения – такое его количество, которое в данной реакции взаимодействует с 1 эквивалентом водорода или с 1 эквивалентом другого вещества.

Эквивалентные массы (Мэ) сложных веществ можно рассчитывать по формулам:



Эквивалент сложного вещества определяется реакцией, в которой участвует вещество, поэтому он не является постоянной величиной и может иметь различные значения.



Таким образом, в двух реакциях H_2SO_4 имеет 2 значения эквивалентных масс. Для нахождения эквивалентной массы вещества надо составить уравнение химической реакции и с учетом уравнения реакции произвести вычисления.

С помощью эквивалента формулируется один из основных законов химии – закон эквивалентов.

Вещества взаимодействуют между собой в массовых количествах пропорциональных их эквивалентам.

Математическое выражение закона эквивалентов:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B}$$

m_A ; m_B – массы веществ, г

\mathcal{E}_A ; \mathcal{E}_B – эквивалентные массы, г/моль.

Формулу используют для вычисления эквивалентных масс простых и сложных веществ.

Данный закон можно объяснить с точки зрения атомно-молекулярного учения. При химических реакциях атомы одного вещества соединяются с определенным числом атомов другого вещества, а каждый атом характеризуется постоянной атомной массой. Массы веществ, вступающих в реакцию, строго определены и равноценны (эквивалентны) между собой.

В соединениях немолекулярного строения, содержащего дробные стехиометрические индексы, массы составляющих элементов будут отличаться от их эквивалентных масс.

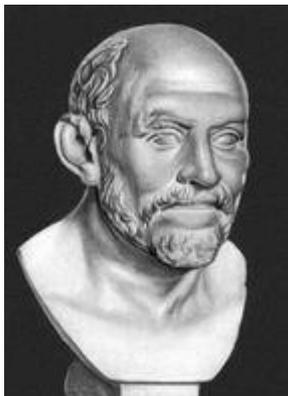
1.3 Строение атома

Человечество с древних времен волновал вопрос о строении материи. В VI в. до н.э. Демокрит учил, что все тела состоят из бесчисленного количества сверхмалых, невидимых глазом, неделимых частиц-атомов, которые непрерывно движутся в пустоте.

1741 г. – М.В. Ломоносов изложил в своей работе «Элементы математической химии» ряд положений, которые легли в основу атомно-молекулярного учения.

1811 г. – А. Авогадро ввел понятие о молекуле.

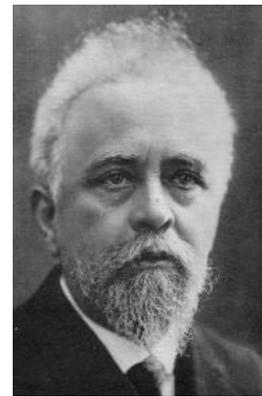
1910 г. – Ж. Перрен доказал опытным путем реальность атомов и молекул.



Демокрит Абдерский
ок. 460-370 до н.э.



Михаил Васильевич Ломоносов
1711-1765 гг.



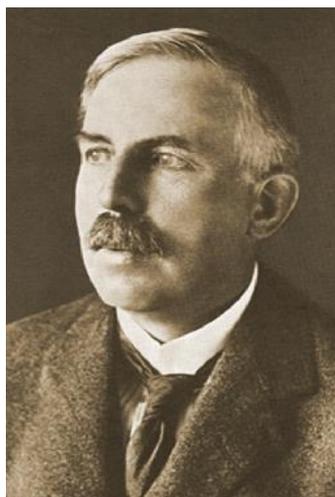
Жан Батист Перрен
1840-1942 гг.

До конца XIX века в науке господствовало мнение, что атомы неделимы, т.е. не содержат более простых составных частей. Но в конце XIX века был установлен ряд фактов, свидетельствовавших о сложном составе атомов и о возможности их взаимопревращений. К тому времени были уже научные работы по свету, спектрам, электричеству. Открыты рентгеновские лучи и явление радиоактивности.

В атоме первой была установлена элементарная частица – электрон (e^-), обладающая наименьшим отрицательным зарядом $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (кулон). В химии он принят за единицу с отрицательным знаком. Масса электрона равна $9,1 \cdot 10^{-28}$ г. Почти в 2000 раз меньше атома водорода. В химии массой e^- пренебрегают.

Было установлено, что электроны содержатся в атомах всех элементов. Но электроны заряжены отрицательно, а атомы не обладают электрическим зарядом, они электронейтральны. Следовательно, в атомах, кроме электронов содержатся и положительно заряженные частицы.

Э. Резерфорд в 1911 г. предложил схему строения атома, получившую название ядерной модели атома (другое название – планетарная). Атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена преобладающая часть массы атома, и вращающихся вокруг него электронов. Положительный заряд ядра нейтрализуется суммарным отрицательным зарядом электронов, поэтому в целом атом электронейтрален. Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома в целом: d атома – 10^{-8} см, а d ядра – 10^{-13} - 10^{-12} см.



Эрнест Резерфорд
1871-1937 гг.

Возникающая вследствие вращения электрона центробежная сила уравнивается силой электростатического притяжения электрона к противоположно заряженному ядру.

На рисунке 1 показано схематическое изображение строения атома по Резерфорду, на рисунке 2 – реалистическое. Электрон размазан в пространстве, ядро незаметно в данном масштабе.

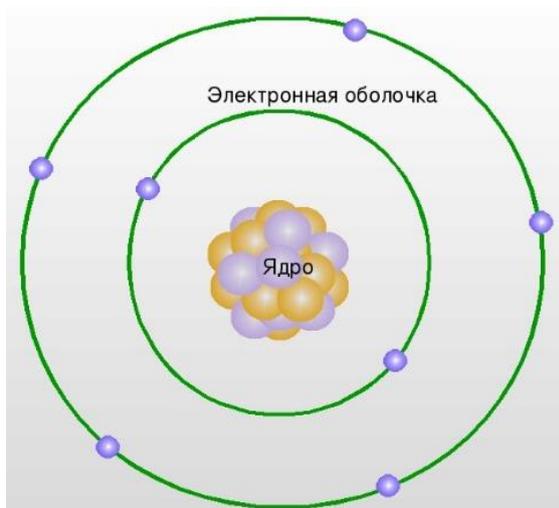


Рисунок 1 – Схематическое строение атома

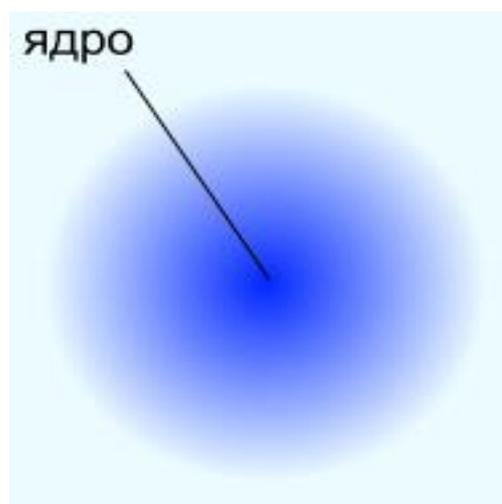


Рисунок 2 – Реалистическое изображение атома

В 1919 г. **Э. Резерфорд** выделил протон при бомбардировке ядер азота α -частицами. В результате реакции образовались два новых ядра (два новых

элемента). Первое соответствовало атому кислорода, с порядковым номером 8 и массовым числом 17. Второе – ядро атома водорода, которое можем назвать протоном.

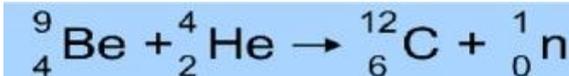


Протон (p) (protos – с греч. первый) – элементарная частица, в химии приняты условный заряд +1 и масса=1. Но у всех элементов заряд ядра атома оказывался примерно вдвое меньше, чем его атомный вес. В 1920 г. на заседании лондонского Королевского общества Э. Резерфорд высказал предположение, что, может быть, в ядрах атомов имеются еще какие-то частицы, утяжеляющие центральные массы. По-видимому, они должны быть нейтральны электрически и обладать массами протонов. Это гениальное предвидение надо было доказать практически, но Э. Резерфорда занимали другие идеи. Если число протонов в ядре атома определяет, какой это элемент, то изменение их числа должно менять и сам элемент. С этого момента работы Э. Резерфорда посвящены были вопросам искусственного превращения элементов, опубликованы в виде лекции «Современная алхимия». Только через 10 лет данная частица была открыта Д. Чедвиком, учеником Э. Резерфорда.



Джеймс Чедвик
1891-1974 гг.

В 1929 г. Д. Чедвик при бомбардировке атомов бериллия альфа-частицами обнаружил частицу, не обладающую электрическим зарядом, которую назвали нейтрон.



Нейтрон (n) – элементарная частица, в химии не имеющая заряда и массой=1.

Таким образом, в ядре атома содержатся протоны и нейтроны. Силы, удерживающие протоны и нейтроны в ядре – ядерные силы.

В 1932 г. ученые Д.Д. Иваненко и Е.Н. Гапон создали протонно-нейтронную теорию строения ядра атома. Протоны и нейтроны рассматривают как взаимно превращающиеся частицы – нуклоны.



Дмитрий Дмитриевич Иваненко
1904-1994 гг.



Евгений Никитич Гапон
1904-1950 гг.

В настоящее время известно более 200 ядерных частиц, но они образуются в процессе радиоактивного превращения.

Количество протонов (заряд ядра атома) – равно порядковому номеру элемента (Z) (табл. 2). Атом электронейтрален, поэтому величина заряда ядра атома определяет общее число электронов, т.е. число электронов также равно порядковому номеру элемента.

Z – количество протонов и электронов.

A – массовое число (масса атома), сумма числа протонов и нейтронов.

$A - Z$ – число нейтронов.

Таблица 2 – Элементарные частицы

Частица	Заряд		Масса		Число частиц соответствует
	Кл	условный	кг	а.е.м.	
\bar{e}	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1 \cdot 10^{-31}$	0,00055 (~0)	Z
p	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00728 (~1)	Z
n	0	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00866 (~1)	$A - Z$



Определим число элементарных частиц у бора: порядковый номер 5 – протонов 5, электронов 5, число нейтронов 6 (из массового числа 11 отнимаем число протонов 5).

Исследования показали, что в природе атомы одного и того же элемента имеют различные атомные массы. Ядра этих элементов содержат одинаковое число протонов, но различное число нейтронов.

Разновидность атомов, имеющих одинаковый заряд ядра, но разную атомную массу называют **ИЗОТОПАМИ**.

В химическом отношении изотопы одного и того же элемента почти не отличаются, кроме изотопов водорода: протий 1_1H ; дейтерий 2_1D ; тритий 3_1T – которые из-за слишком большого различия в массе существенно отличаются по физико-химическим свойствам. Тритий – радиоактивный изотоп водорода, период полураспада ($T_{1/2}$) – 12 лет. Различие у изотопов водорода по числу нейтронов (табл. 3).

Таблица 3 – Изотопы водорода

Частица	1_1H	2_1D	3_1T
\bar{e}	1	1	1
p	1	1	1
n	0	1	2

Законы, описывающие движение электронов и других частиц с малой массой (микрообъектов), отличаются от законов, определяющих движение тел, видимых невооруженным глазом (макрообъектов). Определить положение и скорость макрообъекта можно визуальным наблюдением. При этом носителем информации является отраженный от объекта свет. В обычной практике свет не влияет на положение и скорость объекта, т.к. действие света на большие массы ничтожно. Но если с помощью фотонов наблюдать за электроном, то в результате взаимодействия фотона с электроном движение электрона (скорость и направление) существенно изменится. Таким образом, определив положение, мы не в состоянии будем определить скорость – электрон ее уже изменил.



Вернер Карл Гейзенберг
1901-1976 гг.

Увидеть частицу, т.е. определить ее положение, можно, но при этом будет испорчено ее движение. А определить движение частицы можно, но тогда надо отказаться от знания ее местонахождения. Этот вывод был назван В. Гейзенбергом "соотношением неопределенностей" (принцип Гейзенберга).

Невозможно одновременно определить точно и координату электрона, и его энергию.

Следствием применения принципа неопределенности к описанию физических процессов в атоме является **невозможность оперировать точными координатами электрона в каждый данный момент**. Неопределенность положения и скорости электрона столь велика, что необходимо вообще отказаться от анализа траектории его движения. Но имеется возможность использовать подход вероятностного описания атома. Электрон рассматривают как бы размазанным по атому в виде электронного облака. В вероятностной модели атома исчезает смысл орбиты, на которой находится электрон. Взамен имеем дело с электронной плотностью, "размазанной" в пространстве атома.

На рисунке 3 схематичное изображение атома водорода: слева – модель Н. Бора, справа – на основе принципа Гейзенберга, показаны вероятностные нахождения электрона вокруг ядра атома.

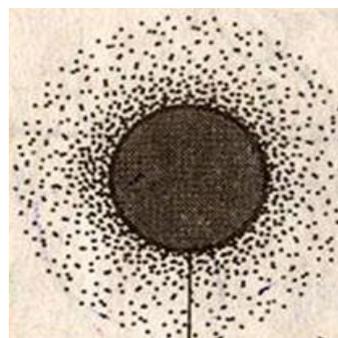
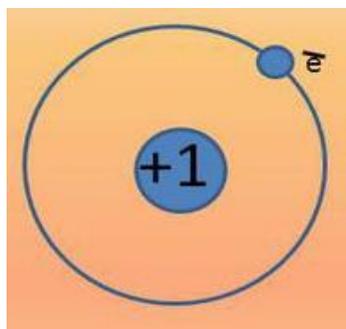


Рисунок 3 – Строение атома водорода

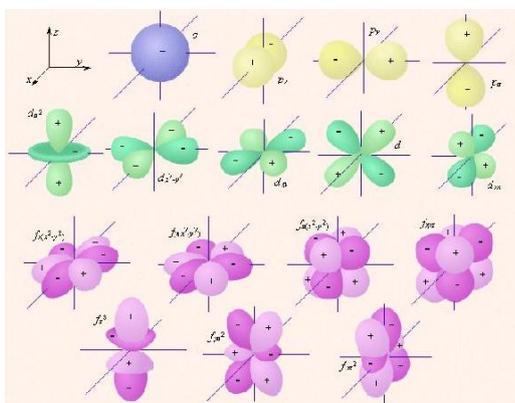
Фигуру, образованную "размазанным" электроном называют орбиталью.

Орбиталь – пространство, заключающее 90% электронного облака.

Важной характеристикой орбитали является вид ее симметрии. Орбитали с шаровой симметрией называются **s-орбиталями**. Орбитали в виде гантелей с осевой симметрией называются **p-орбиталями**. Более сложный вид имеют **d- и f-орбитали**.

Формы орбиталей обуславливаются различием характера движения электрона. Отсутствие промежуточных форм свидетельствует о скачкообразном переходе электрона из одного состояния в другое.

У s-орбитали одно положение в пространстве – одна квантовая ячейка, в которой могут одновременно находиться только два электрона с противоположно направленным вращением – условно говоря, по часовой стрелке и против часовой стрелки (рис. 4). Три положения в пространстве у p-орбитали – три квантовые ячейки и в сумме 6 электронов. Пять положений в пространстве у d-орбитали – пять квантовых ячеек и в сумме 10 электронов. Семь положений в пространстве у f-орбитали – семь квантовых ячеек и в сумме 14 электронов.



s		2 ē
p		6 ē
d		10 ē
f		14 ē

Рисунок 4 – Виды электронных облаков

1.4 Периодический закон Д.И. Менделеева

Первоначально все химические элементы делили на 2 большие группы: металлы и неметаллы. С течением времени эта классификация перестала удовлетворять ученых. Появляются попытки классифицировать элементы на более мелкие группы по сходству различных признаков. Но они не были удачными, т.к. ученые не видели генетической связи между всеми химическими элементами, т.е. связи по происхождению. Они пытались классифицировать

элементы по чисто внешним признакам. Все они занимались классификацией известных элементов и не предполагали открытия новых. Эта задача была успешно решена в **1869 г. Д.И. Менделеевым**, который открыл периодический закон.

Менделеев расположил элементы в порядке возрастания атомных масс. Обнаружил, что сходные в химическом отношении элементы встречаются через правильные интервалы, т.е. многие их свойства периодически повторяются. Это дало основание Менделееву сформулировать свой знаменитый периодический закон.

Свойства простых тел, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.



Дмитрий Иванович Менделеев
1834-1907 гг.

Теория строения атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов. Возрастание положительных зарядов атомных ядер от 1 до 118 приводит к периодическому повторению строения электронных оболочек. А поскольку от них зависят химические свойства элементов, то и они периодически повторяются.

Физический смысл периодического закона – периодическое повторение строения электронных оболочек и химических свойств элементов.

В основе систематики химических элементов лежит электронное строение атомов.

Химические свойства элементов определяются электронным строением атомов, а электронное строение является функцией заряда ядра. Масса атома в основном сосредоточена в ядре, формулировка периодического закона Д.И. Менделеевым и была связана с атомной массой. Главной характеристикой атома является не атомная масса, а положительный заряд ядра. Это более общая и точная характеристика атома, а значит и элемента. Заряд ядра определяет число

электронов в электронной оболочке атома, ее строение, свойства элемента и его положение в периодической системе. В связи с этим претерпела изменение и формулировка закона.

Свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда атомных ядер.

Новая формулировка закона не противоречит формулировке, данной Д.И. Менделеевым. Она базируется на новых данных, которые придают закону и периодической системе научную обоснованность и подтверждают их правильность.

Значение периодического закона в химии.

1) Д.И. Менделеев периодическим законом положил начало современной химии, сделал ее единой, целостной наукой. Элементы стали рассматриваться во взаимосвязи.

2) Химия перестала быть описательной наукой. Появилась возможность предсказывать и описывать новые элементы и их соединения. Были заполнены все пустые клетки, оставленные Д.И. Менделеевым. И сегодня с помощью этого закона открывают или искусственно создают новые химические элементы.

3) Периодический закон дал толчок к исправлению атомных масс некоторых элементов.

4) Периодический закон подтвердил наиболее общие законы развития природы (единства и борьбы противоположностей, перехода количества в качество, отрицание отрицания).

5) На основе периодического закона и периодической системы Д.И. Менделеева быстро развивалось учение о строении атома.

6) С учетом периодической системы ведутся работы по получению новых полимерных и полупроводниковых материалов, веществ с заданными свойствами, исследуются недра земли и Вселенная.

Блестящее подтверждение нашли пророческие слова Д.И. Менделеева:

"Периодическому закону не грозит разрушение, а обещаются только надстройка и развитие".

1.5 Структура периодической системы

Периодическая система – графическое выражение периодического закона. Первый вариант имел длинную форму, в ней периоды располагались одной строкой (рис. 5). Главный недостаток – растянутость, не компактность.

Период	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																			
	Ia	IIa	IIIa	С Е М Е Й С Т В А											VIb	VIIb	VIIIb	IXa	Xa	XIa
1	H He																			
2	Li Be													B C N O F Ne						
3	Na Mg													Al Si P S Cl Ar						
4	K Ca Sc													Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr						
5	Rb Sr Y													Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe						
6	Cs Ba La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn																			
7	Fr Ra Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md (No) (Lr) Ku (Nl) (Nt) (Nh) (Fl) (Lv) (Uu) (Uub) (Uuc) (Uud) (Uue) (Uuf) (Uug) (Uuh) (Uuq) (Uur) (Uus) (Uut) (Uuv) (Uuw) (Uux) (Uuy) (Uuz)																			

Рисунок 5 – Первый вариант периодической системы

В декабре 1870 г. – второй вариант периодической системы – короткая форма (рис. 6). В этом варианте периоды разбиваются на ряды, группы на подгруппы. Недостаток этой формы – различия свойств элементов главных и побочных подгрупп. Последний вариант короткой формы – в 1906 г. В настоящее время известно более 500 вариантов.

Период	Ряд	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
I	1	(H)						H 1,00797		He 4,0026		Обозначение элемента		Атомный номер	
II	2	Li 6,939	Be 9,0122	B 10,811	C 12,01115	N 14,0067	O 15,9994	F 18,9984	Ne 20,179	Li 6,939		Обозначение элемента		Атомный номер	
III	3	Na 22,9898	Mg 24,305	Al 26,9816	Si 28,086	P 30,9738	S 32,064	Cl 35,453	Ar 39,948	Li 6,939		Обозначение элемента		Атомный номер	
IV	4	K 39,102	Ca 40,08	Sc 44,956	Ti 47,88	V 50,942	Cr 51,996	Mn 54,938	Fe 55,847	Co 58,933	Ni 58,71	Обозначение элемента		Атомный номер	
	5	Cu 63,546	Zn 65,37	Ga 69,72	Ge 72,59	As 74,9216	Se 78,96	Br 79,904	Kr 83,80	Обозначение элемента		Атомный номер			
V	6	Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,905	Zr 91,22	Nb 92,906	Mo 95,94	Tc 98,906	Ru 101,07	Rh 101,07	Pd 106,4	Обозначение элемента		Атомный номер	
	7	Ag 107,868	Cd 112,40	In 114,82	Sn 118,69	Sb 121,73	Te 127,60	I 126,9044	Xe 131,30	Обозначение элемента		Атомный номер			
VI	8	Cs 132,905	Ba 137,34	La* 138,91	Hf 178,49	Ta 180,948	W 183,85	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,09	Обозначение элемента		Атомный номер	
	9	Au 196,967	Hg 200,59	Tl 204,37	Pb 207,19	Bi 208,980	Po 209	At 210	Rn 222	Обозначение элемента		Атомный номер			
VII	10	Fr 223	Ra 226	Ac** 227	Rf 261	Db 262	Sg 266	Bh 264	Hs 277	Mt 268	Обозначение элемента		Атомный номер		
Ряд	11	86 Ce 140,12	87 Pr 140,907	88 Nd 144,24	89 Pm 144,9126	90 Sm 150,36	91 Eu 151,96	92 Gd 157,25	93 Tb 158,9253	94 Dy 162,50	95 Ho 164,9303	96 Er 167,26	97 Tm 168,934	98 Yb 173,04	99 Lu 174,967
Ряд	12	90 Th 232,038	91 Pa 231	92 U 238,03	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260

Рисунок 6 – Короткая форма периодической системы

Д.И. Менделеев считал периодичность законом природы, и потому, где атомная масса менялась не плавно от одного известного элемента к другому, а совершала скачок, он оставлял в таблице пустые клетки (всего 29 клеток) и вписал в них среднее значение атомных масс не открытых элементов, которые, по его мнению, должны были существовать (рис. 7). И с течением времени его предсказания сбылись, все элементы были открыты.

Reihen	Gruppe I. — R'O	Gruppe II. — RO	Gruppe III. — R'O ³	Gruppe IV. RH ⁴ RO ⁴	Gruppe V. RH ⁵ R'O ⁵	Gruppe VI. RH ⁶ RO ⁶	Gruppe VII. RH R'O ⁷	Gruppe VIII. — RO ⁸
1	II=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=86	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

Рисунок 7 – Таблица Д.И. Менделеева, опубликованная в 1871 г.

Система Д.И. Менделеева не была безоговорочно принята химиками. Начались разногласия с водорода. Химики не могли согласиться с тем, что Д.И. Менделеев поставил водород в I группу таблицы, т.к. по химическим свойствам он совсем не походил на другие элементы этой группы. Поэтому в некоторых публикуемых таблицах он стоит и в первой и седьмой группах. В одной из групп символ водорода в круглых скобках.

Далее трудности возникли с ураном. Открыт в 1789 г., атомная масса принималась за 120. Должен был идти за оловом – 118. Но известные свойства урана не допускали его на это место. Д.И. Менделеев был абсолютно уверен в справедливости своего закона. Раз химические свойства урана не соответствуют его месту по атомной массе, значит атомная масса была найдена неправильно. Сначала Д.И. Менделеев записал урану атомную массу 116 и поставил после кадмия – 112. Но затем Д.И. Менделеев атомную массу урана удвоил. Это казалось произволом. Но прошло несколько лет, и его предсказания подтвердили

на практике. Д.И. Менделеев не считал уран последним элементом из существующих. Вслед за ним в пустые клетки таблицы он вписал атомные массы предполагаемых элементов следующих групп. Правильность этого прогноза в последствии подтвердилась.

Периодическая система состоит из периодов и групп.

Период – горизонтальный ряд элементов, в котором свойства элементов меняются от металлов до инертного газа. Периоды делятся на малые и большие. **Малые периоды** – 1-3 периоды, элементы расположены в один ряд. **Большие периоды** – 4-7 периоды, состоят из 2 рядов – четный и нечетный. В 1 периоде – 2 элемента; 2 и 3 периоды – содержат по 8 элементов; 4-5 периоды – по 18 элементов; в 6 период входит 32 элемента, из них 14 элементов составляет семейство лантаноидов; 7 период состоит из 32 элементов, из них 14 элементов – семейство актиноидов.

Группа – вертикальный ряд элементов, обозначают римскими цифрами. В периодической системе 8 групп. Группа подразделяется на **главную** и **побочную подгруппы**. Главную подгруппу составляют элементы малых и больших периодов. В побочной подгруппе – элементы больших периодов.

Расположение элементов в периодической системе соответствует электронному строению их атомов.

Порядковый номер элемента – заряд ядра атома, количество протонов и электронов.

Номер группы – количество электронов на последнем энергетическом уровне, высшая валентность и высшая положительная степень окисления элементов главных подгрупп.

Номер периода – количество энергетических уровней.

Строение атома обуславливает 2 закономерности:

1) **Изменение свойств элементов по горизонтали** – в периоде слева направо уменьшаются металлические и усиливаются неметаллические свойства. Радиусы атомов имеют максимальное значение в начале периода, затем с увеличением заряда ядра несколько уменьшаются при переходе слева направо.

Между электроном и ядром с увеличением заряда ядра усиливаются силы электростатического притяжения, возрастает связь между электронами и ядром. Поэтому начинают период щелочные металлы – легко отдающие электрон, а заканчивают галогены и инертные газы (рис. 8).

2	2	Li ЛИТИЙ 6,941	3	Be БЕРИЛЛИЙ 9,0122	4	B БОР 10,811	5	C УГЛЕРОД 12,011	6	N АЗОТ 14,007	7	O КИСЛОРОД 15,999	8	F ФТОР 18,998	9		10	Ne НЕОН 20,179
---	---	----------------------	---	--------------------------	---	--------------------	---	------------------------	---	---------------------	---	-------------------------	---	---------------------	---	--	----	----------------------

Рисунок 8 – Элементы второго периода периодической системы

При переходе к новому периоду радиус резко увеличивается, т.к. при этом появляется новый энергетический уровень. В больших периодах наблюдается постепенное уменьшение радиусов атомов. Уменьшение радиуса атомов в ряду d-элементов называют d-сжатием, в ряду лантаноидов – лантаноидным сжатием, в ряду актиноидов – актиноидным сжатием.

2) **Изменение свойств элементов по вертикали** – в группе с ростом порядкового номера усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. В группах сверху вниз атомный радиус возрастает за счет возникновения новых электронных уровней (рис. 9). Электроны последнего энергетического уровня удаляются от ядра, электростатические силы ослабевают, поэтому и легче происходит их отдача, т.е. усиливаются металлические свойства.

Таким образом, на свойства элементов влияют заряд ядра и радиус атома. В периодах слева направо увеличивается заряд ядра и усиливаются силы притяжения электрона к ядру – уменьшаются металлические и усиливаются неметаллические свойства.

В группах сверху вниз увеличивается радиус атома, электроны последнего энергетического уровня удаляются от ядра, электростатические силы ослабевают – усиливаются металлические свойства и уменьшаются неметаллические.

Периоды	Ряды	I	
		a	б
1	1	1 H ВОДОРОД 1,008	1
2	2	3 Li ЛИТИЙ 6,941	3
3	3	11 Na НАТРИЙ 22,99	11
4	4	19 K КАЛИЙ 39,102	19
	5	29 Cu МЕДЬ 63,546	29
5	6	37 Rb РУБИДИЙ 85,468	37
	7	47 Ag СЕРЕБРО 107,868	47
6	8	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,905	55
	9	79 Au ЗОЛОТО 196,967	79
7	10	87 Fr ФРАНЦИЙ [223]	87

Рисунок 9 – Элементы I группы

1.6 s-p-d-f-элементы

В зависимости от того, какой подуровень последним заполняется электронами, все элементы делят на 4 типа или семейства (на рисунке 10 окрашены в разные цвета).

s-элементы (окрашены в розовый цвет): заполняется электронами s-подуровень внешнего уровня. Одно положение в пространстве, одна квантовая ячейка, два электрона и поэтому к ним относятся первые два элемента каждого периода, т.е. s-элементы – главная подгруппа I, II групп.

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ															
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								
1	1	(H)									H	He	Обозначение элемента		Атомный номер		
2	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Li			Атомный номер				
3	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	Li			Атомный номер				
4	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Li			Атомный номер		
5	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Li			Атомный номер		
6	6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Li			Атомный номер		
7	7	Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Li			Атомный номер		
8	8	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Атомный номер	
9	9	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Атомный номер	
10	10	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og								

Рисунок 10 – Периодическая система

p-элементы (окрашены в желтый цвет): заполняется электронами p-подуровень внешнего уровня. Три положения в пространстве, 6 электронов. Это последние 6 элементов каждого периода (кроме 1) – главные подгруппы III-VIII групп.

d-элементы (окрашены в синий цвет): заполняется электронами d-подуровень второго снаружи уровня, а на внешнем уровне остается один или два электрона. Пять положений в пространстве, 10 электронов. К ним относят

элементы побочных подгрупп всех групп, в периоде 10 d-элементов. При определении заполняемого уровня – от номера периода, где находится элемент, отнять единицу.

f-элементы (окрашены в зеленый цвет): заполняется электронами f-подуровень 3 снаружи уровня, а на внешнем уровне остается 2 электрона. Семь положений в пространстве, 14 электронов. Это лантаноиды и актиноиды, по 14 элементов каждого семейства. Вынесены вниз таблицы. При определении заполняемого уровня – от номера периода, где находится элемент, отнять два.

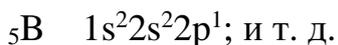
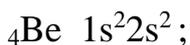
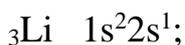
Приступим к рассмотрению элементов по электронным формулам (рис. 11).

Период	Группы элементов	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ								Главная подгруппа I-II групп s-элементы	Побочная подгруппа I-VIII групп d-элементы	Главная подгруппа III-VIII групп p-элементы
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	1	(H)										
2	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne			
3	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni
5	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
6	6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
7	7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	
8	8	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
9	9	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm
10	10	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds				
11	11	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og			
											4f ¹⁻¹⁴ , 5f ¹⁻¹⁴ – f-элементы – под таблицей	

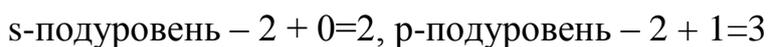
Рисунок 11 – Классификация химических элементов по электронной структуре атомов

Первый период содержит 2 элемента: водород и гелий. Атом водорода имеет один внешний электрон $1s^1$, поэтому он стоит в I группе. С другой стороны, поскольку на ближнем к ядру уровне могут находиться 2 электрона, атом водорода обладает способностью, подобно атомам галогенов, присоединять электрон. Он должен стоять и в VII группе. Эта двойственность в химическом поведении водорода заставляет помещать его в 2 группах периодической системы элементов. При этом в одной из групп символ элемента заключают в скобки. Атом гелия – $1s^2$.

Второй период начинается литием ($Z=3$) и завершается неона ($Z=10$). Во втором периоде 8 элементов: 2 s-элемента и 6 p-элементов. Максимальная ёмкость s-подуровня $2\bar{e}$, p-подуровня $6\bar{e}$.



Электроны занимают сначала s-подуровень, а потом p-подуровень, т.к. s-подуровень энергетически более выгоден, чем p-подуровень:



Третий период: аналогично второму – 8 элементов.

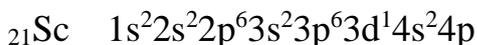


С Al до Ar – p-элементы.

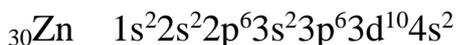
Четвертый период: 18 элементов – 2 s-элемента, 6 p-элементов, 10 d-элементов.

K и Ca – s-элементы.

Следующий элемент скандий – d-элемент, т.е. идет заполнение 3d-подуровня, т.к. он энергетически более выгоден, чем 4p-подуровень.



От Sc до Zn – d-элементы – металлы.



Ga (галий) – Kr (криптон) – p-элементы.

Заполнение от 4p¹ до 4p⁶.

У d-элементов имеется явление – провал электрона. У ванадия на внешнем уровне 2 электрона V 3d³4s², у следующего за ним хрома – провал электрона Cr 3d⁵4s¹. У Cu 3d¹⁰4s¹ – провал электрона. Нет 3d⁴ и 3d⁹. У цинка 3d¹⁰4s².

Пятый период: 18 элементов – 2 s-элемента, 6 p-элементов, 10 d-элементов.

Rb и Sr – s-элементы. Заполнение 5s-подуровня.

С Y и до Cd – 10 d-элементов. Заполнение 4d-подуровня. Провал электрона у ниобия – 4d⁴5s¹. Сохраняется у молибдена 4d⁵5s¹. У технеция возобновляется 4d⁵5s². Дальше снова провал электрона у рутения 4d⁷5s¹. Родий 4d⁸5s¹; палладий 4d¹⁰5s⁰; серебро 4d¹⁰5s¹; кадмий 4d¹⁰5s².

С индия до ксенона – p-элементы.

Шестой период: 32 элемента – 2 s-элемента, 6 p-элементов, 10 d-элементов, 14 f-элементов.

У цезия и бария заполняется 6s-подуровень.

У лантана один электрон поступает на 5d-подуровень, после чего заполнение этого подуровня приостанавливается. Начинает заполняться 4f-подуровень, 7 орбиталей которого могут быть заняты 14 электронами. Это происходит у атомов элементов лантаноидов с $Z = 58-71$. Поскольку у этих элементов заполняется глубинный 4f-подуровень третьего снаружи уровня, они обладают близкими химическими свойствами.

С гафния ($Z=72$) возобновляется заполнение d-подуровня и заканчивается у ртути ($Z=80$). Провал электрона у платины Pt $5d^96s^1$ и золота Au $5d^{10}6s^1$.

С таллия до радона заполнение 6p-подуровня.

Седьмой период – заполнение аналогично шестому периоду. После заполнения 7s-подуровня у франция ($Z=87$) и радия ($Z=88$) электрон актиния поступает на 6d-подуровень, после которого начинает заполняться 5f-подуровень 14 электронами. Это происходит у атомов элементов актиноидов с $Z=90-103$. Актиноиды, как и лантаноиды, обладают многими сходными химическими свойствами. После 103 элемента идет заполнение 6d-подуровня, затем 7p-подуровня.

Периодическая система Д.И. Менделеева – естественная классификация химических элементов по электронной структуре их атомов. Об электронной структуре атома и о свойствах элемента судят по положению элемента в периоде и подгруппе периодической системы. Закономерностями заполнения электронами электронных уровней объясняется различное число элементов в периодах.

Деление элементов в группах на подгруппы основано на различии в заполнении электронами энергетических уровней. У элементов главной подгруппы заполняются или s-подуровни (s-элементы), или p-подуровни (p-элементы) внешних уровней. У элементов побочных подгрупп заполняется d-подуровень второго снаружи уровня (d-элементы). При этом атомы элементов главных подгрупп содержат на внешних уровнях число электронов, равное

номеру группы. Побочные подгруппы включают элементы, атомы которых имеют на внешнем уровне по 2 или по 1 электрону. У элементов побочных подгрупп валентными являются электроны не только внешних, но и предпоследних уровней, когда их атомы находятся в возбужденном состоянии.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Атомом называется:

- а) отрицательно заряженная частица
- б) нейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов
- в) нейтральная частица, состоящая из ядра и вращающихся вокруг него положительных электронов
- г) положительно заряженная частица

2. Изотопы отличаются:

- а) по атомной массе б) по заряду ядра
- в) по содержанию в атоме электронов
- г) по массе и заряду ядра

3. В ядро атома входят:

- а) протоны и электроны б) нейтроны и электроны
- в) электроны г) протоны и нейтроны

4. Определить высшую валентность элемента в периодической системе можно:

- а) по заряду ядра
- б) по номеру периода
- в) по атомной массе
- г) по номеру группы

5. Порядковый номер элемента в периодической системе показывает:

- а) общее количество электронов
- б) количество нейтронов
- в) количество протонов и электронов
- г) количество протонов и нейтронов

6. В периодической таблице s-элементы размещаются:

- а) I и II группы побочная подгруппа
- б) I и II группы главная подгруппа
- в) III-VIII группы главная подгруппа
- г) I-VIII группы побочная подгруппа

7. В периодической системе p-элементы размещаются:

- а) I и II группы побочная подгруппа
- б) I и II группы главная подгруппа
- в) III-VIII группы главная подгруппа
- г) I-VIII группы побочная подгруппа

8. В периодической системе d-элементы размещаются:

- а) I и II группы побочная подгруппа
- б) I и II группы главная подгруппа
- в) III-VIII группы главная подгруппа
- г) I-VIII группы побочная подгруппа

9. Определите объем, который занимает 1,5 моль кислорода при нормальных условиях (н.у.):

- а) 22,4 б) 44,8 в) 33,6 г) 11,2

10. Определите, сколько моль содержится в 112 л газа при н.у.:

- а) 2 б) 6 в) 4 г) 5

11. Определите, сколько молекул содержится при н.у. в 1,5 л газа:

- а) $6,02 \cdot 10^{23}$ б) $12,04 \cdot 10^{23}$ в) $9,03 \cdot 10^{23}$ г) $3,01 \cdot 10^{23}$

12. Сделайте расчеты и заполните пропуски в таблице.

Формула вещества	Масса 1 моль, г/моль	Количество моль	Масса вещества, г	Эквивалентная масса, г/моль	Количество молекул	Объем при н.у. для газов
NO						11,2
Na ₂ CO ₃		2				-

2 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

2.1 Природа химической связи

Атомы в составе простых и сложных веществ удерживаются друг возле друга посредством химической связи. Химическая связь возможна благодаря взаимодействию электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов.

Химическая связь – взаимодействие электронов разных атомов, приводящее к образованию устойчивой многоатомной системы.

Валентность – число связей, которое атом данного элемента образует с другими атомами.

Электроны, участвующие в образовании химической связи, называются **валентными электронами**. У s- и p-элементов валентными являются внешние электроны; d-элементов – внешние s- и предвнешние d-электроны; f-элементов – s-, d- и f-электроны.

Причиной соединения атомов является **выигрыш энергии** – соединение обладает минимальным запасом энергии, более устойчивая система. В молекуле атомы обладают меньшим запасом энергии, чем в свободном атомном состоянии. При образовании химической связи выделяется энергия – энергия химической связи. Она может быть измерена той работой, которую нужно произвести, чтобы оторвать один атом от другого в молекуле, т.е. чтобы разорвать связь.

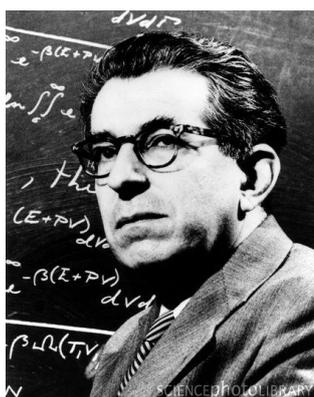
Энергия связи (E) – количество энергии, которое необходимо для разрыва связи. Обычно она измеряется в килоджоулях на моль вещества (кДж/моль).

Длина связи (r) – расстояние между ядрами атомов в молекуле. Определяется экспериментально. Химическая связь тем прочнее, чем меньше ее длина.

Впервые с позиций квантовой механики природу сил в молекуле водорода объяснили в **1927 г.** английские ученые **В. Гейтлер и Ф. Лондон**.



Вальтер Генрих Гейтлер
1904-1984 гг.



Фриц Вольфганг Лондон
1904-1954 гг.

Молекула водорода состоит из 4 микрочастиц – 2 ядер и 2 электронов. При сближении атомов с противоположно направленным вращением возникают силы притяжения между ядром одного атома и электроном другого и силы отталкивания между ядрами и электронами разных атомов.

Устойчивого состояния молекула достигает тогда, когда силы притяжения уравновесят силы отталкивания (рис. 12).

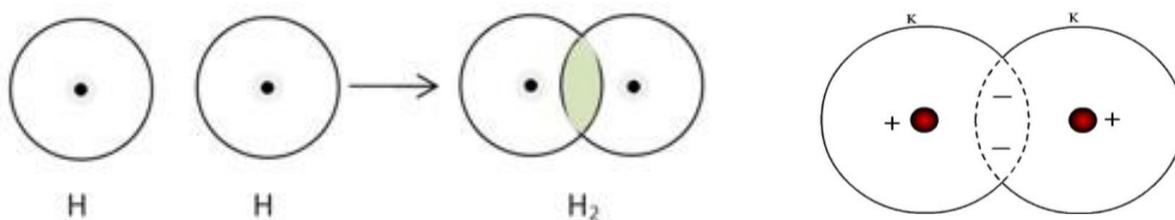


Рисунок 12 – Образование молекулы водорода

При параллельном вращении сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы. Для сближения атомов требуется затрата энергии, процесс оказывается энергетически невыгодным, и химическая связь между атомами не возникает.

Изменение потенциальной энергии сопровождается изменением плотности электронных облаков. При предельном сближении атомов происходит перекрывание их электронных облаков с образованием молекулярного облака. Оно располагается между центрами обоих ядер и имеет повышенную электронную плотность.

Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков. Это притяжение преобладает над взаимным отталкиванием одноименно заряженных электронов, в результате образуется устойчивая молекула.

Расстояние между ядрами атомов ($r=0,074$ нм) в молекуле H_2 значительно меньше суммы радиусов 2 атомов водорода ($r=0,101$ нм) (рис. 13).

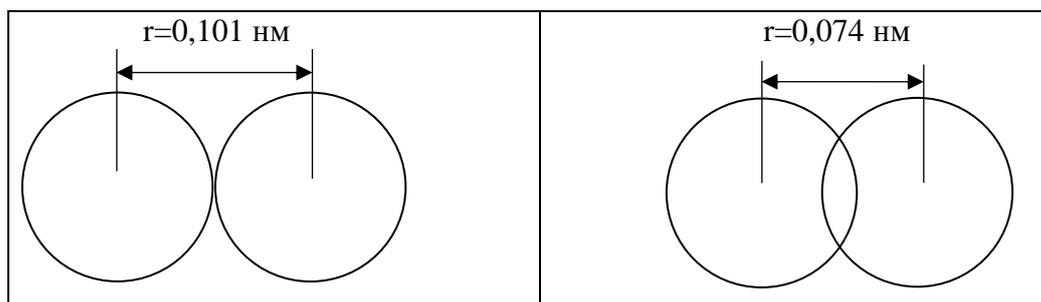


Рисунок 13 – Расстояние между ядрами атомов

Таким образом, химическая связь в молекуле водорода осуществляется путем образования пары электронов с противоположно направленным вращением, принадлежащей обоим атомам.

Изображают химические связи следующим образом:

1) обозначают в виде точек $H \cdot + \cdot H \rightarrow H : H$

2) с помощью квантовых ячеек 

3) в виде черточки **H-H**

В зависимости от механизма взаимодействия электронов различают несколько типов химических связей.

2.2 Типы химических связей

Общее для всех типов связи – обобществление электронов, но путь разный. Различают 4 типа связи: **ковалентная, ионная, металлическая и водородная.**



Гильберт Ньютон Льюис

Теорию ковалентной связи предложил в 1916 г. Г. Льюис.

Ковалентная связь – двухэлектронная двухцентровая связь.

Различают **неполярную, полярную и донорно-акцепторную** ковалентную связь.

Ковалентная неполярная связь – электронное облако, образованное общей парой электронов, распределяется симметрично между ядрами обоих атомов. Веществ с неполярной ковалентной связью сравнительно немного.

Неполярная ковалентная связь (гомеополярная) образуется в двух случаях:

1) Двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента, например, H_2 ; O_2 ; N_2 (рис. 14).

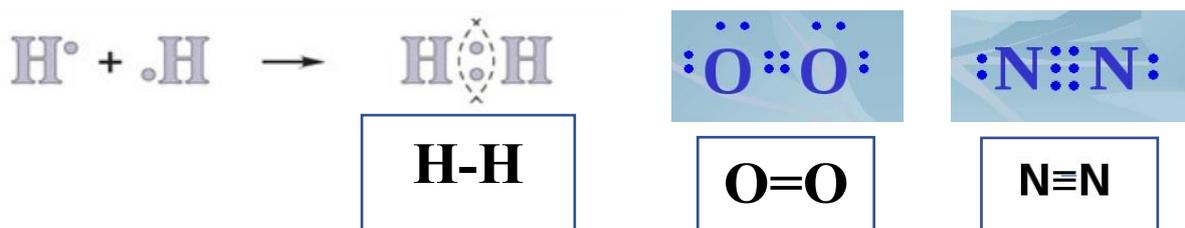


Рисунок 14 – Ковалентная неполярная связь

2) Разные атомы, обладающие одинаковой относительной электроотрицательностью. Например, относительные электроотрицательности водорода и фосфора равны: $X_H=2,1$ и $X_P=2,1$. В молекуле PH_3 связь неполярная ковалентная. Молекула электросимметрична (рис. 15).

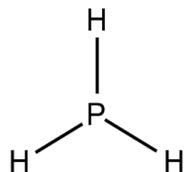


Рисунок 15 – Молекула фосфина

Ковалентная полярная связь – связь между неметаллами с разной электроотрицательностью.

Полярная или гетерополярная связь – общее электронное облако смещено в сторону более электроотрицательного атома, возникает асимметрия в распределении заряда. Один атом приобретает избыточный положительный, а второй – избыточный отрицательный заряд.

В молекуле HCl общая пара электронов смещена к более электроотрицательному атому Cl (рис. 16). Молекула HCl является полярной молекулой. Такие системы называют электрическими диполями (рис. 17).

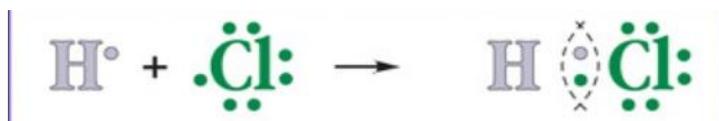


Рисунок 16 – Образование молекулы соляной кислоты



Рисунок 17 – Электрический диполь

Полярность молекул оказывает влияние на свойства образующихся веществ. Полярные молекулы стремятся ориентироваться по отношению друг к другу разноименно заряженными концами. Следствием такого диполь-дипольного взаимодействия является взаимное притяжение полярных молекул и упрочение связи между ними. Поэтому вещества, образованные полярными молекулами, обладают более высокими температурами плавления и кипения, чем вещества, молекулы которых неполярны.

Донорно-акцепторная ковалентная связь – связь осуществляется двумя электронами одного атома (донор) и свободной орбитали другого атома (акцептор). Рассмотрим на примере образования иона аммония: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

В молекуле аммиака азот имеет неподеленную пару электронов. У иона водорода свободна 1s-орбиталь. При сближении NH_3 с ионом H^+ двухэлектронное облако атома азота становится общим для азота и водорода. Возникает 4 ковалентных связи, все они равноценны. Процесс образования иона аммония можно представить схемой (рис. 18).

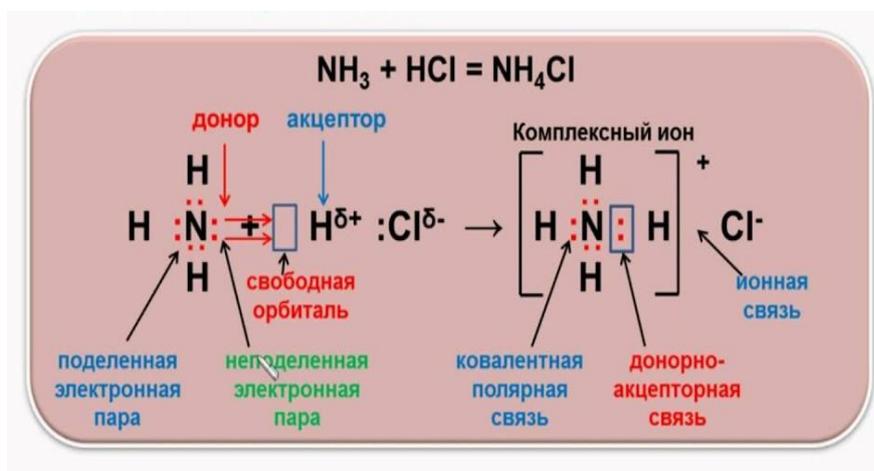


Рисунок 18 – Образование хлорида аммония

Соединения, которые содержат хотя бы одну ковалентную связь, образованную по донорно-акцепторному механизму, называют **комплексными**. Рассмотрим эти соединения в отдельной лекции.

Характерные свойства ковалентной связи: насыщаемость и направленность.

Насыщаемость – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Например, нельзя присоединить еще один атом водорода к молекулам H_2 или HCl , т.к. спин электрона атома водорода окажется параллельным спину одного из электронов в связующей электронной паре и будет происходить отталкивание. Благодаря насыщаемости связей молекулы имеют определенный состав: H_2 ; HCl .

Насыщаемость ковалентной связи – полное использование всех валентных возможностей атома. Число образуемых атомом ковалентных связей называется **ковалентностью элемента**. Ковалентность атома определяется числом неспаренных электронов в данном состоянии.

При подведении энергии извне атом переходит в возбужденное состояние. Происходит "распаривание" электронов, электрон с одного подуровня переходит на более высокий энергетический подуровень. При этом возможность образования связи возрастает, валентность увеличивается.

Следовательно, валентность элемента определяется не только числом неспаренных электронов, но и количеством свободных орбиталей в данном энергетическом уровне.

Распаривание происходит только в том случае, если есть свободные орбитали и энергия извне. Затрата энергии на распаривание компенсируется образованием связи.

Рассмотрим на примере II периода (рис. 19). У лития один s-электрон – в нормальном и возбужденном состоянии валентность равна I. У бериллия в нормальном состоянии валентность равна 0 ($2s^2$); в возбужденном – II ($2s^1p^1$). У

углерода в нормальном состоянии валентность равна II ($2s^2 2p^2$); в возбужденном – IV ($2s^1 p^3$).

2	${}_3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$			
2	${}_4\text{Be}$	$1s^2 2s^2$			
2	${}_5\text{B}$	$1s^2 2s^2 2p^1$			
2	${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$			
2	${}_7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$			
2	${}_8\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$			
2	${}_9\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$			
2	${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2 2s^2 2p^6$			

Рисунок 19 – Элементы 2 периода периодической системы

Возбужденный атом углерода может участвовать в образовании 4 ковалентных связей. При этом увеличение числа создаваемых ковалентных связей сопровождается выделением большего количества энергии, чем затрачивается на перевод атома в возбужденное состояние.

У азота в невозбужденном атоме 3 неспаренных электрона. За счет неспаренных электронов атом азота может участвовать в образовании трёх ковалентных связей. Еще одну – 4 связь – он может образовать по донорно-акцепторному механизму.

Атомы кислорода и фтора не имеют свободных орбиталей во внешнем электронном слое: O $2s^2 2p^4$; F $2s^2 2p^5$

Здесь возрастание числа неспаренных электронов возможно только путем перевода одного из электронов на следующий энергетический уровень, т.е. в состояние 3s. Но такой переход сопряжен с очень большой затратой энергии, которая не покрывается энергией, выделяющейся при возникновении новых связей. Переход электрона возможен только внутри данного энергетического уровня. За счет неспаренных электронов атом кислорода может образовать не больше 2 ковалентных связей, а атом фтора – только одну. Для этих элементов характерна постоянная ковалентность, равная 2 для кислорода и 1 для фтора.

Таким образом, максимальное значение ковалентных связей у атомов элементов II периода равно 4, т.к. на внешнем уровне имеется 4 орбитали: одна s- и три p-орбитали.

С увеличением номера периода возрастает число образуемых связей, т.е. возрастает валентность элементов. У элементов III периода максимальная валентность может быть равна 9, у них 9 орбиталей: одна s-; три p- и пять d-орбиталей.

При переходе распаренного электрона с одного подуровня на другой изменяется форма орбиталей.



Лайнус Карл Полинг
1901-1994 гг.

Гибридизация – выравнивание по форме и энергии различных электронных орбиталей. Необходимо наличие энергии извне и свободные орбитали.

Л. Полинг ввёл представление о гибридизации атомных орбиталей как о своеобразном "смешении" шаровой и гантелевидных орбиталей.

В результате такой комбинации атомных орбиталей получаются гибридные орбитали, которые имеют одинаковую форму и равный запас энергии (рис. 20).

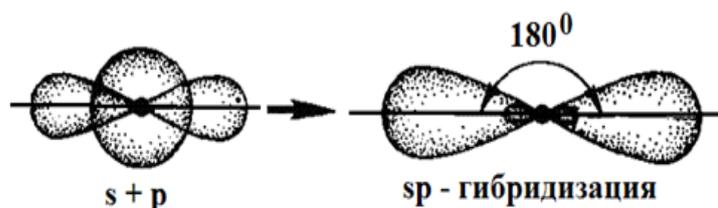


Рисунок 20 – Гибридизация

Направленность связи – взаимное расположение атомов с определенными валентными углами.

Валентный угол – угол, образованный направлениями ковалентных связей, исходящими из одного атома. Угол между воображаемыми прямыми, проходящими через ядра химически связанных атомов. Валентный угол в молекуле воды $104,45^\circ$ (рис. 21).

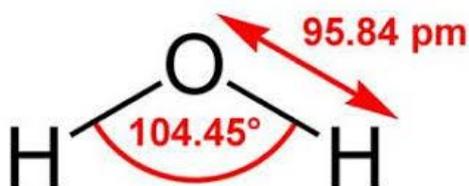


Рисунок 21 – Валентный угол в молекуле воды

Направленность ковалентной связи обуславливает пространственную структуру молекул, т.е. их геометрию (форму). Раздел химии – **стереохимия**.

Валентный угол определяет геометрию молекул.

В зависимости от перекрывания электронных облаков различают два типа: σ -связь и π -связь (рис. 22).

σ -связь – область перекрывания облаков находится на линии, соединяющей ядра двух атомов.

При взаимодействии p -электронных облаков, ориентированных перпендикулярно оси связи, образуется не одна, а две области перекрывания, расположенные по обе стороны от этой оси. Такая ковалентная связь называется π -связью.

π -связь – область перекрывания облаков перпендикулярна линии, соединяющей ядра двух атомов.

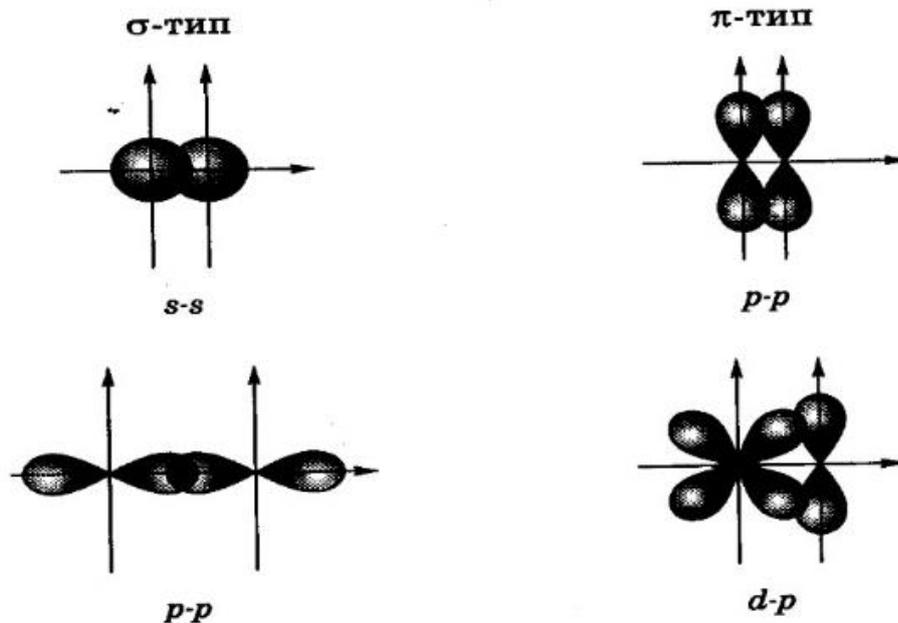
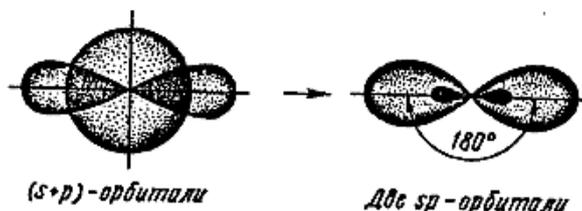


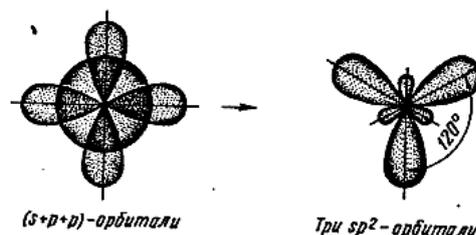
Рисунок 22 – Способы перекрывания электронных облаков

Наиболее часто встречаемые **типы гибридизации** показаны на рисунке 23.

sp-гибридизация
валентный угол 180°
линейное расположение
атомов



sp²-гибридизация
валентный угол 120°
плоский треугольник



sp³-гибридизация
валентный угол $109^{\circ}28'$
тетраэдр

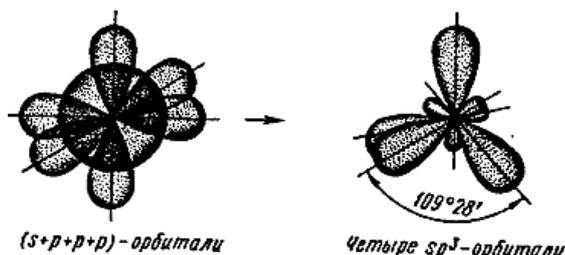


Рисунок 23 – Типы гибридизации

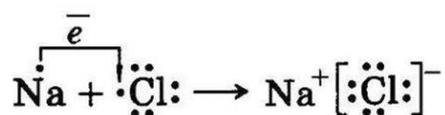


Вальтер Коссель
1888-1956 гг.

В 1916 г. немецкий ученый **В. Коссель** предположил, что при взаимодействии двух атомов один из них отдает, а другой принимает электроны. Взаимное притяжение ионов приводит к образованию устойчивого соединения. Дальнейшее развитие идей В. Косселя привело к созданию современных представлений об **ионной связи**.

Ионная связь образуется в результате электростатического притяжения ионов с большим различием в величине относительной электроотрицательности.

При образовании хлорида натрия натрий отдает электрон, а хлор принимает, образуются катион и анион, возникает притяжение между ними.



Фактически ионная связь является предельным случаем полярной ковалентной связи. Ионная связь – связь между металлом и неметаллом.

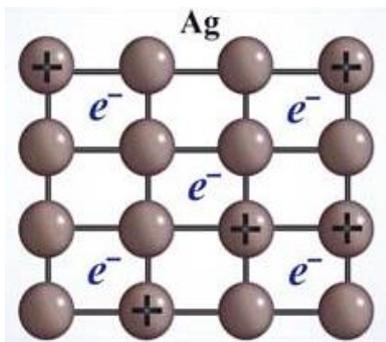


Рисунок 24 – Металлическая кристаллическая решетка серебра

Металлическая связь образуется в результате взаимодействия свободных электронов с ионами металлов (рис. 24). Валентные электроны свободно перемещаются с одной орбитали атома на другую, от атома к атому (вследствие небольшого числа валентных электронов, большого числа свободных орбиталей, низкой энергии ионизации).

Совокупность обобществленных валентных электронов образует «электронный газ», перемещающийся по всему объему вещества, и взаимодействующий с остовом из катионов металла.

Металлическая связь обуславливает особенности свойств металлов: теплопроводность, электропроводность, пластичность, металлический блеск, плотная упаковка атомов, способность отражать электромагнитное излучение.

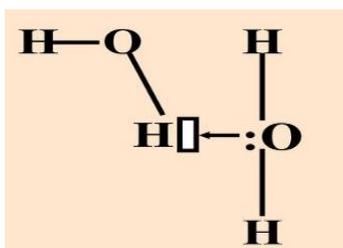


Рисунок 25 – Межмолекулярная водородная связь

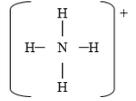
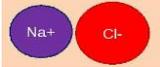
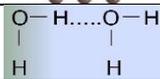
Водородная связь – связь между атомом водорода и атомом сильно электроотрицательного элемента (фтор, хлор, кислород, азот, сера).

Типы водородной связи: **внутримолекулярная** (рассмотрите на органической химии) и **межмолекулярная**.

Механизм образования связи – донорно-акцепторный (атом водорода – акцептор, атом сильно электроотрицательного элемента – донор). Водородная связь оказывает влияние на свойства веществ, т.к. требуется дополнительная энергия для ее разрыва.

Подведем итог рассмотрению химической связи (табл. 4). Общее для всех типов связи – обобществление электронов, но путь разный. Ковалентная связь – связь между неметаллами, общая электронная пара, характерна направленность и насыщенность. Ионная связь – связь между металлами и неметаллами, отдача и прием электронов, притяжение катионов и анионов, нет направленности и насыщаемости. Металлическая связь – связь между металлами, нет направленности и насыщаемости. Водородная связь – связь между водородом и сильно электроотрицательным элементом, характерна направленность и насыщенность.

Таблица 4 – Характеристика типов химической связи

Тип связи		Изображение	Насыща- емость	Направ- ленность
Ковалентная	неполярная (неметаллы)		да	да
	полярная (неметаллы)			
	донорно-акцепторная (неметаллы)			
Ионная (металл и неметалл)			нет	нет
Металлическая (металлы)			нет	нет
Водородная (неметаллы)			да	да

2.3 Классы неорганических соединений

Классы неорганических соединений – оксиды, кислоты, основания, соли. Ковалентная связь образуется между атомами неметаллов в оксидах неметаллов (H_2O , CO_2), кислотах (HF , HCl , H_2SO_4 , HNO_3). Ионная связь образуется между атомами металла и неметалла в оксидах металлов (K_2O , BaO), гидроксидах металлов (NaOH , KOH), в солях (NaCl , K_2S).

Атомы в молекулах кислот связаны ковалентными полярными связями. Чем больше поляризована связь между атомом водорода, способным отщепляться, и электроотрицательным атомом (кислорода, серы, галогена), то тем больше в

растворе будет катионов водорода и тем кислее будет среда. Большое значение имеет не только полярность, но и поляризуемость связи.

В одних и тех же веществах могут содержаться различные типы связей. В основаниях: между атомами кислорода и водорода в гидроксогруппах связь полярная ковалентная, а между металлом и гидроксогруппой – ионная. В солях кислородсодержащих кислот: между атомом неметалла и кислородом кислотного остатка – ковалентная полярная, а между металлом и кислотным остатком – ионная. В солях аммония между атомами азота и водорода – ковалентная полярная, а между ионами аммония и кислотным остатком – ионная. В пероксидах металлов (например, Na_2O_2) связь между атомами кислорода ковалентная неполярная, а между металлом и кислородом – ионная.

Оксиды – вещества, состоящие из двух элементов, один из которых – кислород.

Классификация оксидов:

кислотные – второй элемент неметалл (CO_2 , SO_3 , Cl_2O_7),

основные – второй элемент металл (Na_2O , CaO),

амфотерные – второй элемент металл, проявляющий и неметаллические свойства (ZnO , Al_2O_3).

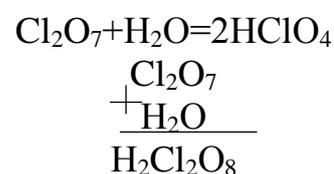
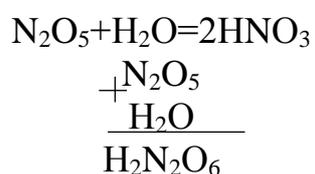
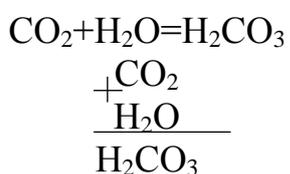
Кислоты – вещества, состоящие из водорода и кислотного остатка.

Классификация кислот:

по количеству водорода – одноосновные (HCl – соляная кислота), двухосновные (H_2CO_3 – угольная кислота), трёхосновные (многоосновные) (H_3PO_4 – ортофосфорная кислота);

по наличию кислорода – кислородсодержащие (HNO_3 – азотная кислота), бескислородные (H_2S – сероводородная кислота).

Кислоты образуются при растворении в воде кислотных оксидов, индексы у элементов можно определить сложением:



сокращаем на 2
 HNO_3

сокращаем на 2
 HClO_4

Основания – вещества, состоящие из металла и одной или нескольких гидроксогрупп.

Классификация оснований:

растворимые (NaOH – гидроксид натрия, KOH – гидроксид калия, Ba(OH)_2 – гидроксид бария),

нерастворимые (Mg(OH)_2 – гидроксид магния, Cu(OH)_2 – гидроксид меди, Fe(OH)_3 – гидроксид железа).

Соли – вещества, состоящие из металла и кислотного остатка, а также может быть в составе соли водород или гидроксогруппа.

Классификация солей:

средние (нормальные) – в составе металл и кислотный остаток (NaCl – хлорид натрия, $\text{Mg(NO}_3)_2$ – нитрат магния, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюминия);

кислые – в составе металл, водород (неполное замещение водорода кислоты металлом, в названии соли добавляется гидро), кислотный остаток ($\text{Al(HSO}_4)_3$ – гидросульфат алюминия, Na_2HPO_4 – гидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия);

основные – в составе металл, гидроксогруппа (неполное замещение гидроксогруппы основания кислотным остатком, в названии соли добавляется гидроксо), кислотный остаток (MgOHNO_3 – гидроксонитрат магния, Al(OH)SO_4 – гидроксосульфат алюминия, $[\text{Al(OH)}_2]_2\text{SO}_4$ – дигидроксосульфат алюминия).

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение химической связи.
2. В чем отличие неполярной, полярной и донорно-акцепторной ковалентных связей?
3. Укажите характерные свойства ковалентной связи.
4. Что такое гибридизация?
5. Охарактеризуйте ионную, металлическую и водородную связи.

6. Определение и классификация классов неорганических соединений.

7. Образование ковалентной связи обусловлено:

а) передачей электронов от атома к атому

б) разрыхлением орбиталей

в) образованием общих электронных пар

г) взаимодействием ядер атомов

8. Укажите, какое из перечисленных веществ имеет ионное строение:

а) H_2O б) N_2 в) Na_2S г) SO_3

9. Общая электронная пара в молекуле H_2S смещается в сторону:

а) атома водорода

б) атома серы

в) не смещается

10. Составить формулы оксидов: алюминия, хлора (5), натрия, железа (3), серы (6). Установить, к какой группе (основные, кислотные, амфотерные) относятся данные оксиды.

11. При взаимодействии гидроксида железа (III) и серной кислоты может образоваться:

а) две соли б) три соли в) четыре соли г) пять солей

12. При взаимодействии гидроксида железа (III) и ортофосфорной кислоты могут образоваться соли:

а) средние

б) кислые, основные

в) средние, основные

г) средние, кислые, основные

Напишите формулы и названия солей.

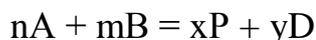
3 КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

1 Скорость химических реакций

Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется **химической кинетикой**.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Рассмотрим скорость реакции, протекающей по уравнению:



По мере расходования вещества А скорость реакции будет уменьшаться. Концентрация вещества А в момент времени t_1 измеряется величиной C_1 , а в момент t_2 равна C_2 , то за промежуток времени $t_2 - t_1 = \Delta t$ изменение концентрации вещества составит $C_2 - C_1 = -\Delta C$; т.к. $C_2 < C_1$. Средняя скорость реакции V равна:

$$V_{\text{исх. в-в.}} = - \frac{\Delta C}{\Delta t} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

Знак минус здесь ставится потому, что несмотря на убывание концентрации вещества А и, следовательно, на отрицательное значение разности $C_2 - C_1$, скорость реакции может быть только положительной величиной. Если же следить за изменением концентрации одного из продуктов реакции – веществ Р или D, то она в ходе реакции будет возрастать, и поэтому в правой части приведенного уравнения нужно ставить знак плюс (обычно он опускается).

$$V_{\text{пр. р.}} = + \frac{\Delta C}{\Delta t} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

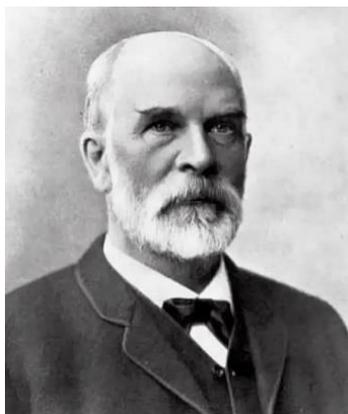
Скорость химических реакций зависит от многих факторов. Рассмотрим наиболее важные четыре фактора.

1. Природа реагирующих веществ. Влияние природы реагирующих веществ на скорость химических реакций рассмотрим на следующих примерах:



2. Концентрация реагентов. Для того, чтобы между частицами исходных веществ произошло химическое взаимодействие, необходимо их столкновение друг с другом. Число столкновений зависит от концентрации реагирующих веществ: чем больше молекул, тем больше столкновений, а значит и выше скорость реакции.

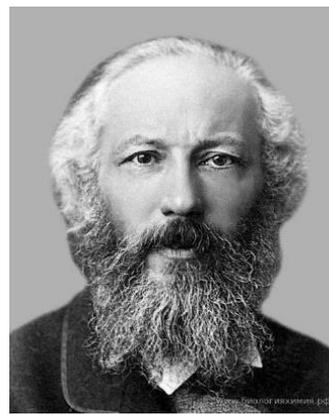
Общую формулировку влияния концентрации на скорость химической реакции дает **закон действующих масс**, установленный в **1867 г.** норвежскими учеными **К. Гульдбергом и П. Вааге**. Для частного случая реакций вытеснения металлов водородом под давлением этот закон был высказан **Н.Н. Бекетовым** в **1864 г.** Действующими массами ранее называли концентрации реагирующих веществ.



Като Максимилиан Гульдберг
1836-1902 гг.



Петер Вааге
1833-1900 гг.



Николай Николаевич Бекетов
1827-1911 гг.

Закон действующих масс формулируется следующим образом:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции $A + B = AB$, закон действующих масс записывается так:

$V = k [A][B]$ – **кинетическое уравнение реакции**,

где k – коэффициент пропорциональности или константа скорости реакции;
 $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагирующих веществ.

Если взять $[A]$ и $[B]$ равным единице, можно установить физический смысл константы k – она равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л.

Для реакции $mA + nB = pC + gD$ кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k [A]^m[B]^n$$

Для каждой реакции при постоянной температуре константа скорости будет величиной постоянной, следовательно, зная её, можно сравнивать скорости химического взаимодействия веществ: чем больше константа, тем быстрее реагируют вещества.

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от концентрации.

В настоящее время уравнение закона действующих масс часто называют **законом скорости**.

Основной закон химической кинетики не учитывает реагирующие вещества, находящиеся в твердом состоянии, они реагируют на поверхности, концентрация постоянна. Например, в реакции горения угля $C + O_2 = CO_2$ закон скорости запишется:

$$V = k [C][O_2]$$

Но произведение $k [C]$ – величина постоянная, т.к. константа скорости и концентрация твердого вещества постоянны. Обозначим произведение постоянных величин через k' . Тогда $V=k'[O_2]$, т.е. скорость реакции пропорциональна только концентрации кислорода.

3. Температура. С ростом температуры увеличивается скорость реакций. Зависимость скорости реакции от температуры определяется **правилом Вант-Гоффа**:

При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза.

Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$$

V_{t_2} ; V_{t_1} – скорости реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах; γ – температурный коэффициент скорости реакции, показывает во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов.

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

k_t – константа скорости при температуре t ; k_{t+10} – константа скорости той же реакции при температуре $t+10$.

Например, температурный коэффициент равен 2, а температура повышается на 30 градусов. Найдем показатель степени для температурного коэффициента: $30:10=3$. Следовательно, скорость реакции увеличивается в $2^3=8$ раз.

Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентированной оценки влияния температуры на скорость реакции.

4. Катализ. Изменить скорость реакции можно с помощью катализаторов.

Катализаторы – вещества, влияющие на скорость реакции, но к концу реакции остающиеся химически неизменными.

Катализ – явление изменения скорости реакции под действием катализаторов.

Каталические реакции – реакции, протекающие под действием катализаторов.

Одни катализаторы ускоряют реакцию – **положительный катализ**, другие замедляют – **отрицательный катализ**.

Отрицательные катализаторы называют **ингибиторами**. Они, связывая активные промежуточные молекулы или радикалы, препятствуют протеканию реакции. Ингибиторы реакций тормозят различные химические процессы,

например, коррозию металлов, окисление топлив, пищевых продуктов, полимеризацию и многое другое.

Во многих реакциях катализаторами являются продукты реакции или исходные реагирующие вещества – **автокатализ**. Например, растворение Cu в HNO_3 . Катализатором является образующийся в результате реакции оксид азота.

Вещества, снижающие активность или полностью дезактивирующие твердый катализатор, называются **каталическими ядами**. Например, ядами являются соединения мышьяка, ртути, свинца для платиновых катализаторов.

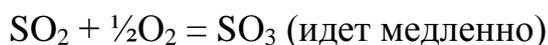
Вещества, которые усиливают действие катализаторов, хотя сами катализаторами не являются, называются **промоторами**. Например, промотирование платиновых катализаторов добавками железа, алюминия.

Катализ играет большую роль в биологических системах. Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительной системе, в крови и в клетках животных и человека, являются каталитическими реакциями. Катализаторы в этом случае называются **ферментами**, представляют собою простые или сложные белки. Например, слюна содержит фермент птиалин, который катализирует расщепление крахмала в сахар. Фермент пепсин, имеющийся в желудке, катализирует расщепление белков. В организме человека находится около 30000 различных ферментов, каждый из них служит эффективным катализатором соответствующей реакции.

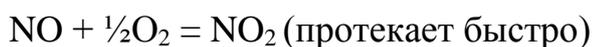
Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

При **гомогенном катализе** реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему – газовую или жидкую. Механизм гомогенного катализа объясняют с помощью **теории промежуточных соединений**. В общем виде: реакция $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ (протекает медленно). Катализатор (K) разбивает процесс на две стадии: $\text{A} + \text{K} = \text{AK}$ (протекает быстро), $\text{AK} + \text{B} = \text{AB} + \text{K}$ (быстро).

Например:

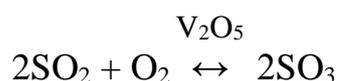


Катализатор – оксид азота NO .





При **гетерогенном** катализе реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз. Существует поверхность раздела между катализатором и реагирующими веществами. Обычно катализатор является твердым веществом, а реагирующие вещества – газами или жидкостями. Например: оксид ванадия твердое вещество, а исходные вещества – газы.



Для гетерогенных сред явление катализа можно объяснить **теорией активированной адсорбции**.

Адсорбция – свойство вещества поглощать на своей поверхности другие вещества. Вещества, на поверхности которых происходит адсорбция, называются **адсорбентами**, адсорбируемые вещества – **адсорбтивами**. Явление адсорбции обусловлено особым состоянием молекул поверхности адсорбента. Силовое поле таких частиц не насыщено, в отличие от внутренних частиц. За счет этого и происходит адсорбция («прилипание» к поверхности адсорбента). Адсорбция является стадией гетерогенного катализа. Поверхность катализатора неоднородна. На ней имеются активные центры (рис. 26). На этих центрах адсорбируются реагирующие вещества. Увеличивается их концентрация – отчасти это приводит к ускорению реакции. Но главной причиной возрастания скорости реакции является сильное повышение химической активности адсорбированных молекул. Под действием катализатора у адсорбированных молекул ослабевают связи между атомами, и они становятся более реакционноспособными. И скорость реакции возрастает.

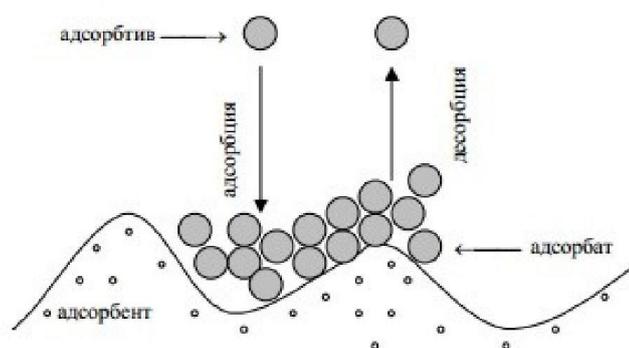


Рисунок 26 – Схема адсорбции и десорбции

Адсорбция и абсорбция – два разных процесса. **Адсорбция** – поглощение вещества (газ или жидкость) поверхностным слоем другого вещества (жидкость или твердое вещество), **абсорбция** – поглощение вещества (газ) всем объемом другого вещества (жидкость) (рис. 27).

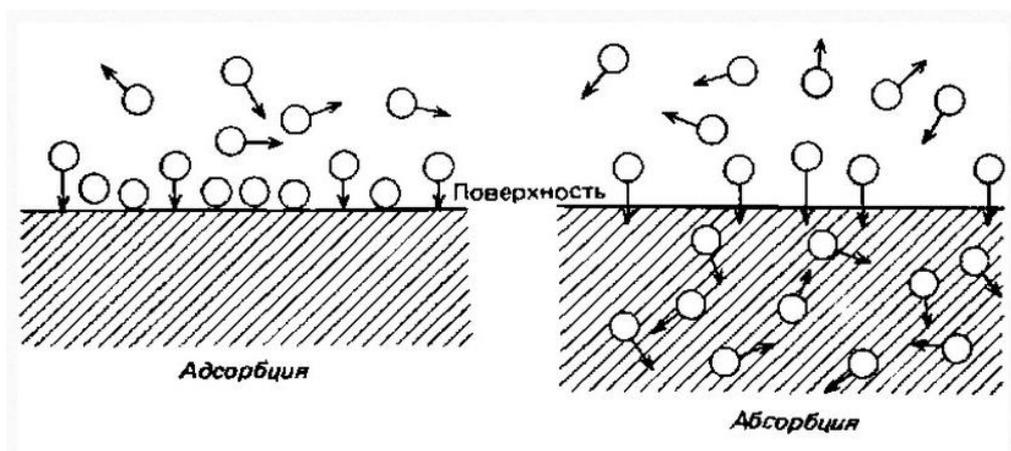
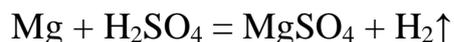


Рисунок 27 – Отличие адсорбции от абсорбции

3.2 Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на 2 группы: обратимые и необратимые. **Необратимые** реакции протекают только в одном направлении до полного израсходования одного из веществ.



Обратимые реакции протекают одновременно в двух направлениях, протекают не до конца, не одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Обратимая реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Например, образование аммиака.



Если произвести анализ газовой смеси, то в системе будут присутствовать не только продукт реакции (NH_3), но и исходные вещества (N_2 и H_2). Таким образом, синтез аммиака – обратимая реакция. В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства ставятся стрелки. Они символизируют протекание реакции, как в прямом, так и в обратном направлениях.

Рассмотрим изменение скоростей прямой и обратной реакций с течением времени. Вначале, при смешивании исходных веществ, скорость прямой реакции велика, а скорость обратной реакции равна нулю.

$$V_1 = k_1 [N_2][H_2]^3$$

По мере протекания реакции исходные вещества расходуются и их концентрации падают. В результате этого уменьшается скорость прямой реакции. Одновременно появляются продукты реакции, и их концентрация возрастает. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем скорость ее постепенно увеличивается.

$$V_2 = k_2 [NH_3]^2$$

Когда скорость прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает химическое равновесие.

$$V_1 = V_2$$

Химическое равновесие – состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.

Таким образом, химическое равновесие – равновесие динамическое, при котором происходит непрерывное образование и распад молекул. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются **равновесными**. Обычно их обозначают при помощи квадратных скобок $[N_2]$, в отличие от **неравновесных** концентраций C_{N_2} .

На основании равенства скоростей прямой и обратной реакций при равновесии можно написать равенство и правых частей уравнений:

$$k_1 [N_2][H_2]^3 = k_2 [NH_3]^2$$

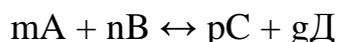
Найдем отношение:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Но k_1 и k_2 для данной реакции при одной и той же температуре являются постоянными величинами, следовательно, и их отношение будет постоянной величиной. Обозначим его через K (константа химического равновесия):

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

В общем виде для обратимой реакции:



Константа химического равновесия выразится уравнением:

$$K = \frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^g}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n}$$

Она зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации. Действительно, если увеличивается концентрация вещества С, то должна уменьшаться концентрация вещества Д и увеличиваться концентрация веществ А и В, т.е. это приведет к смещению равновесия в сторону исходных веществ. Установится новое равновесие. Новые равновесные концентрации будут иметь другие числовые значения, но отношение произведений этих концентраций, возведенных в степени по уравнению, будет величиной постоянной.

Константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций. Она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/л. В этом физический смысл константы. Таким образом, в обратимых реакциях равновесие устанавливается, когда отношение произведений концентраций образовавшихся веществ к произведению концентраций исходных веществ становится равным некоторой постоянной величине К.

Различают две системы: **гетерогенная** – многофазная система (2 и более); **гомогенная** – однофазная система.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия, так же, как и в выражение закона скорости, входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазах.

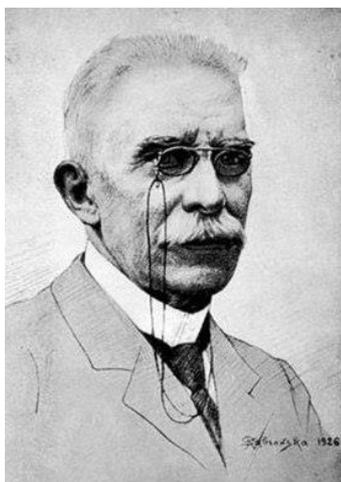
Например, для реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$$

3.3 Принцип Ле Шателье

При неизменных внешних условиях состояние равновесия сохраняется долго. При изменении внешних условий положение равновесия может изменяться. Переход системы из одного равновесного состояния к другому называется **смещением или сдвигом равновесия**. Химическое равновесие может смещаться в сторону прямой или обратной реакции в зависимости от условий процесса. Через некоторое время равенство скоростей реакций снова восстанавливается. Но равновесные концентрации реагентов в новых условиях другие, устанавливается новое равновесие.



Анри Луи Ле Шателье
1850-1936 гг.

Влияние внешних условий на положение равновесия обратимых химических реакций было установлено в **1847 г.** французским ученым **А. Ле Шателье**. Правило или **принцип Ле Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в системе усиливаются те процессы, которые стремятся свести это воздействие к минимуму (противодействие воздействию).

Сместить равновесие можно с помощью изменений концентрации реагирующих веществ, температуры и давления.

Рассмотрим на реакции синтеза аммиака:



1. Концентрация. Увеличение концентрации N_2 или H_2 сместит равновесие в сторону продукта реакции. Увеличение концентрации NH_3 смещает равновесие в сторону исходных веществ.

При увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при

уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

2. Температура. Прямая реакция протекает с выделением теплоты (экзотермическая), обратная реакция – с поглощением теплоты (эндотермическая), поэтому повышение температуры смеси благоприятствует протеканию реакции с поглощением теплоты, и равновесие сместится в сторону исходных веществ; понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону продукта реакции.

При нагревании равновесной системы равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении – в сторону экзотермической реакции.

3. Давление. Чтобы определить влияние давления на смещение равновесия, необходимо подсчитать число молекул в левой и правой частях уравнения. В приведенном примере в левой части уравнения содержится 4 молекулы, а в правой – две.

Увеличение давления будет благоприятствовать процессу, ведущему к уменьшению числа молекул, то в данном случае равновесие сместится в сторону продукта реакции. Уменьшение давления сместит равновесие в сторону исходных веществ.

При увеличении давления равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газа (в сторону понижения давления); при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов (в сторону увеличения давления).

Изменение давления смещает равновесие только в тех обратимых реакциях, которые сопровождаются изменением числа молекул газообразных веществ. Если же в уравнении обратимой реакции число молекул в левой части равно числу молекул в правой части: например, $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Все катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции и поэтому на смещение равновесия влияния не оказывают, а только способствуют более быстрому его достижению.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Сформулируйте закон скорости.
2. В чем отличие необратимой и обратимой реакций?
3. Химическое равновесие – что это?
4. Какие факторы влияют на смещение равновесия?
5. Что такое катализ и катализаторы?
6. Опишите механизм гомогенного катализа.
7. Объясните теорию активированной адсорбции.
8. В чем отличие адсорбции от абсорбции?
9. Поясните: ингибиторы, автокатализ, каталические яды, промоторы, ферменты.
10. Химическое равновесие реакции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO - Q$ при понижении концентрации азота смещается:
а) вправо б) влево в) не смещается
11. Химическое равновесие реакции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO - Q$ при повышении температуры смещается:
а) вправо б) влево в) не смещается
12. Химическое равновесие реакции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO - Q$ при повышении давления смещается:
а) вправо б) влево в) не смещается

4 РАСТВОРЫ

4.1 Природа истинных растворов

Если одно вещество мелко раздроблено и равномерно распределено в другом веществе, возникает **дисперсная система**. Раздробленное вещество называется **дисперсной фазой**, а вещество, в котором распределена дисперсная фаза – **дисперсионной средой**.

Дисперсные системы можно разделить на грубодисперсные системы (взвеси), коллоидные растворы и истинные растворы. Тип дисперсной системы зависит от размеров частиц дисперсной фазы. Если их размер превышает **100 нм** ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$), образуются **грубодисперсные системы** – суспензии или эмульсии. **Суспензии** – дисперсная фаза твердая, **эмульсии** – жидкая. Например, если взболтать в воде глину или мел, то получается мутная взвесь – суспензия. Примером эмульсии может служить молоко, где дисперсной фазой являются капельки жира. Жир в виде эмульсии легче усваивается организмом.

Грубодисперсные системы не пропускают лучи света, частицы их достаточно крупны, их можно увидеть в микроскоп. Суспензии можно фильтровать через бумажный фильтр. Суспензии и эмульсии быстро расслаиваются при хранении.

Коллоидные растворы – размер частиц дисперсной фазы колеблется в пределах от **1 до 100 нм**. Будете изучать их на физколлоидной химии.

Суспензии, эмульсии и коллоидные растворы являются двухфазными, т.е. гетерогенными. Внутри таких систем имеются поверхности раздела фаз.

Истинные растворы – размер частиц дисперсной фазы **менее 1 нм**. Они состоят из молекул, атомов или ионов растворенного вещества. Их следует рассматривать как однофазные системы, т.е. гомогенные, внутри них отсутствуют поверхности раздела – все части однородны по составу и свойствам.

Обязательными компонентами любого раствора являются **растворитель** (дисперсионная среда) и **растворенное вещество** (дисперсная фаза). Растворителем обычно называют компонент, агрегатное состояние которого, то

же, что и у раствора в целом. В практике чаще пользуются растворами, в которых растворителя гораздо больше, чем растворенного вещества. Растворенные вещества могут быть взяты в любом агрегатном состоянии. Кроме того, в одном растворе может быть растворено несколько веществ.

Растворитель и растворенное вещество вступают в реакцию, значит в растворе присутствуют и продукты их взаимодействия.

Раствор – гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия.

По агрегатному состоянию растворы бывают жидкие (растворы солей в воде), твердые (разменная монета – сплав никеля и меди) и газообразные (смесь газов – воздух).

В природе и технике растворы имеют огромное значение. Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор. Все природные воды являются растворами. Растворами являются важнейшие физиологические жидкости – кровь, лимфа и др. Клеточный сок состоит из воды и различных веществ.

Растворы – механические смеси или химические соединения?

В механических смесях каждый компонент сохраняет свои свойства, а в растворах свойства компонентов меняются. Например, раствор NaCl (поваренной соли) в воде. Сухая поваренная соль и дистиллированная вода не проводят электрический ток, а водный раствор поваренной соли обладает электропроводностью. Д.И. Менделеев предложил рассматривать растворы как жидкие, непрочные, определенные химические соединения в состоянии диссоциации. Но растворы нельзя считать химическими соединениями, т.к. раствор одного и того же вещества может иметь разный количественный состав, а у химического соединения состав постоянный.

Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями.

Долгое время на природу растворов существовали две точки зрения: физическая и химическая.

1. **Физический процесс (сольватация) (растворитель вода – гидратация)** – разрыв связей в исходном веществе (эндотермический процесс) за счет электростатического взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя. Частицы растворенного вещества оказываются окруженными оболочками из молекул растворителя (рис. 28). Оболочка из молекул растворителя вокруг частиц растворенного вещества называется **сольватная**, оболочка из молекул воды – **гидратная**.

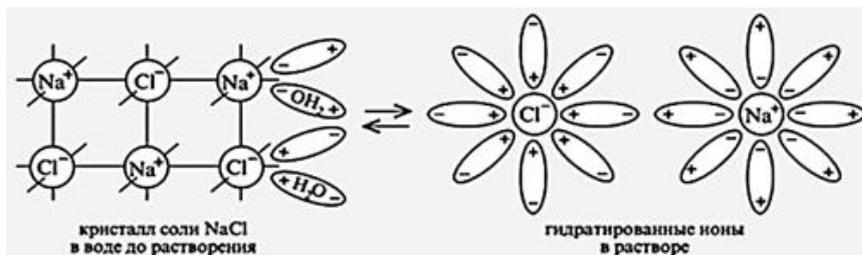
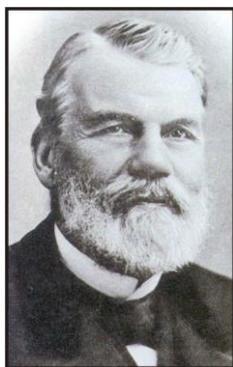
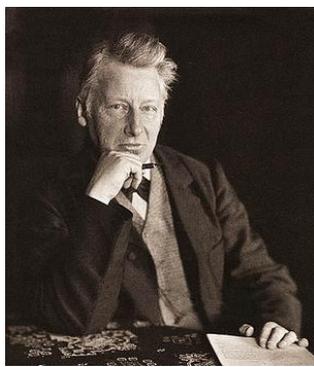


Рисунок 28 – Схема растворения хлорида натрия

Физический подход к теории растворов развивали **Ф. Рауль, Я. Вант-Гофф, С. Аррениус и В. Освальд**.



Франсуа Мари Рауль
1830-1901 гг.



Якоб Хендрик Вант-Гофф
1852-1911 гг.



Сванте Август Аррениус
1859-1927 гг.



Вильгельм Фридрих Освальд
1853-1932 гг.

Исходным положением физической теории растворов являлось утверждение об отсутствии взаимодействия растворенного вещества с растворителем, растворитель рассматривался как индифферентная среда.

Но растворение веществ часто происходит с выделением или поглощением теплоты. Например, если стакан с водой поставить на кусочек влажного картона и растворить в воде кристаллы нитрата аммония NH_4NO_3 , то картон примерзнет

к стакану, т.к. температура падает ниже 0°C . Наоборот, при растворении в воде серной кислоты или щелочи раствор очень сильно разогревается.



Дмитрий Иванович Менделеев
1834-1907 гг.

Выделение теплоты нельзя объяснить, если рассматривать растворение как простое смешивание. Объяснение этому дает **гидратная теория растворов Д.И. Менделеева**, которую он обосновал многочисленными экспериментами, изложенными в его книге «Исследования водных растворов по их удельному весу», вышедший в 1887 г.

31 января 1865 г. Д.И. Менделеев защитил докторскую диссертацию "Рассуждения о соединении спирта с водой".

Изучая свойства водных растворов серной кислоты, спирта и ряда других веществ, Д.И. Менделеев пришел к выводу, что растворы представляют собой системы, состоящие не только из растворителя и растворенного вещества, но и из продуктов их взаимодействия.

2. Химический процесс (сольволиз) – взаимодействие между растворенным веществом и растворителем (экзотермический процесс). В отличие от сольватации сольволиз приводит к образованию новых химических веществ определенного состава. **Сольваты** – непрочные соединения растворенных частиц вещества и растворителя. **Гидраты** – непрочные соединения растворенных частиц вещества и воды. В зависимости от растворителя применяются индивидуальные термины: сольволиз в воде – гидролиз, сольволиз в аммиаке – аммолиз, сольволиз в спиртах – алкоголиз и т.д.

Д.И. Менделеев писал: «Растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным веществом».

Различные пути образования сольватов зависят от природы растворенного вещества. При растворении веществ с ионной структурой молекулы

растворителя удерживаются около иона силами электростатического притяжения – ион-дипольное взаимодействие.

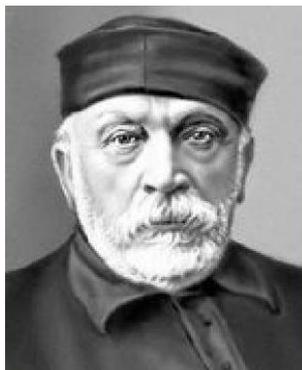
Донорно-акцепторное взаимодействие – ионы растворенного вещества выступают в качестве акцепторов, а молекулы растворителя – в качестве доноров электронных пар. Молекулы растворителя обладают неподеленными электронными парами (например, вода, аммиак).

При растворении веществ с молекулярной структурой сольваты образуются вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Диполи растворенного вещества могут быть при этом постоянными (у веществ с полярными молекулами) или наведенными (у веществ с неполярными молекулами).

Особенно склонны к гидратации ионы. Ионы присоединяют полярные молекулы воды, в результате образуются гидратированные ионы. Явление гидратации иногда можно наблюдать без специальных приборов. Безводный сульфат меди CuSO_4 белое вещество. При его растворении в воде образуется голубой раствор. Окраска раствора обуславливается гидратированными ионами меди.

Во многих случаях гидраты – непрочные соединения и легко разлагаются при выделении их в свободном виде. В ряде случаев образуются прочные соединения, которые можно легко выделить из раствора путем кристаллизации. Из раствора выпадают кристаллы, содержащие молекулы воды. Кристаллы вещества, содержащие молекулы воды, называются **кристаллогидратами**, а вода, входящая в состав кристаллогидратов – **кристаллизационной**. Например, при выпаривании водного раствора сульфата меди в твердую фазу выделяется соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Примеры кристаллогидратов: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

Представление о гидратации было выдвинуто и развито русскими учеными **И.А. Каблуковым** и **В.А. Кистяковским**. На основе этих представлений произошло к 1915 г. объединение химической и физической точек зрения на растворы.



Иван Алексеевич Каблуков
1857-1942 гг.



Владимир Александрович
Кистяковский
1865-1952 гг.

Гидролизу подвержены соединения различных классов. Сольватизация обуславливается силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса) между растворенным веществом и растворителем. Поэтому сольватизация должна протекать тем легче, чем более полярны молекулы, составляющие раствор. Вода часто является хорошим растворителем, т.к. ее молекулы сильно полярны.

4.2 Тепловой эффект растворения

Растворение происходит или с выделением теплоты, или с поглощением теплоты.

Теплота растворения – количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении одного моль вещества.

Теплота растворения имеет отрицательное значение, если при растворении теплота поглощается, и положительное – при выделении теплоты. Например, теплота растворения нитрата аммония равна $-26,4$ кДж/моль, гидроксида калия $+55,6$ кДж/моль.

Теплота растворения зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также и от температуры растворения.

При растворении кристаллов происходит их разрушение, что требует затраты энергии, т.е. теплота поглощается. Процесс же образования сольватов (гидратов) протекает с выделением теплоты. При растворении вещества общий

тепловой эффект складывается из теплового эффекта собственно растворения (сольватации) и теплового эффекта сольволиза (гидролиза).

$$Q = Q_1 + Q_2, \text{ где}$$

Q_1 – количество теплоты, затрачиваемое на распределение частиц растворяемого вещества (молекул, атомов или ионов) среди молекул растворителя. Для твердого вещества, растворенного в жидкости, Q_1 соответствует энергии, необходимой для разрушения кристаллической решетки твердого вещества и для разрыва связей между молекулами растворителя. При растворении жидкости или газа в жидкости затраты Q_1 значительно меньше, особенно в последнем случае, поскольку взаимодействие между молекулами газа слабее, чем в твердом веществе или жидкости.

Q_2 – количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя с образованием новых связей между ними.

Первый процесс растворения эндотермичен, второй – экзотермичен, то общий тепловой эффект растворения может быть, как положительным, так и отрицательным. Знак Q будет зависеть от того, какое из указанных слагаемых преобладает: $-Q - Q_1 > Q_2$ теплота поглощается, $+Q - Q_1 < Q_2$ теплота выделяется.

Таким образом, процесс растворения можно записать в следующем виде: растворяемое вещество + растворитель \leftrightarrow вещество в растворе $\pm Q$.

Растворение – процесс обратимый: в зависимости от условий происходит или растворение или выделение из раствора растворенного вещества. Вследствие обратимости процесса растворения к нему применим принцип Ле Шателье. Если растворение вещества происходит с поглощением теплоты, то повышение температуры приводит к увеличению растворимости. Наоборот, если при растворении вещества теплота выделяется, то повышение температуры приведет к уменьшению растворимости.

4.3 Растворимость веществ

Растворимость – способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

По растворимости в воде все вещества делятся на три группы:

1) **хорошо растворимые** – в 100 г воды растворяется более 10 г вещества – сахар, медный купорос, гидроксид натрия, спирт, ацетон, аммиак;

2) **малорастворимые** – растворяется менее 1 г вещества – гипс, сульфат свинца, бензол, азот, кислород;

3) **практически не растворимые** – в раствор переходит менее 0,01 г вещества – золото, серебро, керосин, растительное масло, инертные газы.

Но абсолютно нерастворимых веществ нет. Если опустить в воду стеклянную палочку или проволочку из золота или серебра, то они в ничтожно малых количествах все же растворяются в воде. Как известно, растворы серебра и золота в воде убивают микробы.

Мерой растворимости вещества при данных условиях служит содержание его в насыщенном растворе. **Насыщенным** называется раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворяемого вещества. Чтобы приготовить насыщенный раствор, надо в воду при данной температуре добавлять при перемешивании вещество до тех пор, пока не образуется осадок, т.е. избыток вещества останется нерастворенным.

Количественно растворимость выражают концентрацией насыщенного раствора. **Коэффициент растворимости** или просто растворимость выражают максимальной массой вещества, которую можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре.

Растворимость зависит от следующих факторов.

1. Природа растворенного вещества. Принципы, позволяющие предсказать растворимость вещества, пока не известны. Но обычно вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, жидкий NH_3), а

неполярные вещества – в неполярных растворителях (бензол, сероуглерод). При этом сохраняется характер связей, существовавший в исходных компонентах.

2. Температура. При повышении температуры растворимость твердых веществ и жидкости повышается при эндотермическом процессе растворения (NH_4NO_3), понижается – при экзотермическом (серная кислота, щелочи). При повышении температуры растворимость газов уменьшается.

3. Давление. Повышение давления увеличивает растворимость газов.

Раствор, концентрация которого ниже концентрации насыщенного раствора, называется **не насыщенным**. Для некоторых твердых веществ возможно существование **перенасыщенных растворов**, которые содержат больше вещества, чем это следует из его растворимости при данных условиях. Перенасыщенные растворы обычно получают путем охлаждения растворов, насыщенных при более высокой температуре. Перенасыщенные растворы являются малостабильными системами. Добавление в такой раствор кристалликов вещества, сотрясение сосуда, трение стеклянной палочки о стенки сосуда создает центры кристаллизации и вещество удаляется из раствора, выпадает в осадок. При этом вещество получается чистым. Если в растворе содержатся примеси, то по отношению к примесям раствор будет ненасыщенным даже при пониженной температуре, примеси в осадок не выпадут. На этом основан метод очистки веществ – **перекристаллизация**.

4.4 Способы выражения концентрации растворов

Концентрация раствора – содержание растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

Растворы, содержащие большое количество растворенного вещества называются **концентрированными** (в 100 г воды растворено 20 г медного купороса), а с малым содержанием растворенного вещества – **разбавленными** (в 100 г воды растворено 0,2 г медного купороса). Границы между концентрированным и разбавленным растворами условны.

Существуют различные способы численного выражения концентрации растворов.

1. Массовая доля растворенного вещества – безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора.

$$\omega_B = \frac{m_{B-ва}}{m_{p-ра}}$$

$m_{B-ва}$ – масса растворенного вещества

$m_{p-ра}$ – общая масса раствора

Массовую долю растворенного вещества обычно выражают **в долях единицы или в процентах**.

Процентная концентрация показывает массу растворенного вещества в 100 г раствора.

$$C\% = \frac{m_{B-ва}}{m_{p-ра}} 100\%$$

Например, 3% раствор NaCl – в растворе массой 100 г содержится NaCl массой 3 г и вода массой 97 г.

Пример 1. Какие массы соли и воды требуются для приготовления 500 г 3% раствора.

Дано:
 $m_{p-ра} = 500$ г
 $C\% = 3\%$

 $m_{B-ва} = ?$
 $m_{H_2O} = ?$

Решение:

I способ.

$$C\% = \frac{m_{B-ва}}{m_{p-ра}} 100\% \quad m_{B-ва} = \frac{m_{p-ра} \cdot C\%}{100}$$

$$m_{B-ва} = \frac{500 \cdot 3}{100} = 15 \text{ г}$$

II способ.

3 г – 100 г

x г – 500 г

$$x = 15 \text{ г}$$

$$m_{H_2O} = m_{p-ра} - m_{B-ва} = 500 - 15 = 485 \text{ г}$$

Ответ: для приготовления 3% раствора следует взять 15 г соли и 485 г воды.

В лабораторной практике часто приходится иметь дело с кристаллогидратами. При приготовлении растворов с использованием таких солей при расчете следует учитывать кристаллизационную воду.

Пример 2. Какую массу кристаллогидрата медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ надо взять, чтобы получить 200 г 5% раствора сульфата меди (II)? Какая масса воды для этого потребуется?

Дано:

$$m_{\text{р-ра}} = 200 \text{ г}$$

$$C\% = 5\%$$

$$m_{\text{в-ва}} = ?$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = ?$$

Решение:

Сначала находим массу сульфата меди (II) по формуле:

$$m_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot C\%}{100} \quad m_{\text{в-ва}} = \frac{200 \cdot 5}{100} = 10 \text{ г } \text{CuSO}_4$$

Далее следует определить массу кристаллогидрата.

Находим молярную массу.

$$M_{(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = 250 \text{ г/моль}$$

$$M_{(\text{CuSO}_4)} = 160 \text{ г/моль}$$

$$\text{в } 250 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 160 \text{ г } \text{CuSO}_4$$

$$\text{в } x \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 10 \text{ г } \text{CuSO}_4$$

$$x = \frac{250 \cdot 10}{160} = 15,6 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

Определим необходимую массу воды:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 200 - 15,6 = 184,4 \text{ г}$$

Ответ: для приготовления 5% раствора CuSO_4 необходимо 15,6 г кристаллогидрата и 184,4 г воды.

В практике приходится смешивать растворы, содержащие разные массовые доли одного и того же растворимого вещества, для получения раствора с заданной процентной концентрацией этого вещества. Для расчета применяют правило смешивания (диагональная схема, правило креста).

Пример 3. Приготовить 200 г 10% раствора NaCl из 2 растворов 16% и 8% концентрации.

Дано:

$$C_1 = 8 \%$$

$$C_2 = 16 \%$$

$$C\% = 10 \%$$

$$V_1 = ?$$

$$V_2 = ?$$

Решение:

Диагональная схема

$$8 \quad \backslash \quad / \quad 6 \quad - \quad 3 \text{ части}$$

$$10$$

$$16 \quad / \quad \backslash \quad 2 \quad - \quad 1 \text{ часть}$$

Всего частей $3 + 1 = 4$ части.

$$200 \text{ г} : 4 = 50 \text{ г на } 1 \text{ часть}$$

$$50 \text{ г} - 16\% \text{ раствора}$$

$$150 \text{ г} - 8\% \text{ раствора}$$

Находим плотность растворов

$$\rho_1 = 1,059; \quad \rho_2 = 1,119$$

Находим объем:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ мл} - 1,059 \text{ г} \\ x \text{ мл} - 150 \text{ г} \\ x = \frac{150}{1,059} = 141,6 \text{ мл} \end{array} \qquad \begin{array}{l} 1 \text{ мл} - 1,119 \text{ г} \\ x \text{ мл} - 50 \text{ г} \\ x = \frac{50}{1,119} = 44,7 \text{ мл} \end{array}$$

Ответ: для приготовления 200 г 10% раствора отмерить 16% раствора 44,7 мл, 8% – 141,6 мл.

2. Молярная концентрация – физическая величина, равная отношению количества растворенного вещества к объему раствора.

$$C_M = \frac{n}{V}, \text{ где } n - \text{ количество вещества, } V - \text{ объём раствора}$$

Единица измерения – **моль/л**.

Молярная концентрация показывает количество моль растворенного вещества в 1 л раствора.

Можно найти молярную концентрацию и через массу вещества по формуле:

$$n = \frac{m}{M} \qquad C_M = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot V}$$

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называется молярным и обозначается 1 М. Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль вещества, то он называется децимолярным – 0,1 М, 0,01 М – сантимольярным. Молярные растворы готовят в мерных колбах.

Пример 4. Вычислить массу гидроксида натрия, которую необходимо взять для приготовления 250 мл 0,1 М раствора.

Дано:

$$C_M = 0,1 \text{ М}$$

$$V = 250 \text{ мл}$$

$$m_{\text{в-ва}} = ?$$

Решение:

I способ.

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot V} \qquad m_{\text{в-ва}} = \frac{C_M \cdot M \cdot V}{1000} \qquad M_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{в-ва}} = \frac{0,1 \cdot 40 \cdot 250}{1000} = 1 \text{ г}$$

II способ.

$$1 \text{ М} - 40 \text{ г}$$

$$0,1 \text{ М} - x \text{ г}$$

$$x = 4 \text{ г}$$

$$4 \text{ г} - 1000 \text{ мл}$$

$$x \text{ г} - 250 \text{ мл}$$

$$x = 1 \text{ г}$$

Ответ: масса гидроксида натрия 1 г.

Пример 5. В 500 мл раствора гидроксида кальция содержится 7,4 г Ca(OH)₂.
 Определить молярную концентрацию.

Дано:	Решение:
$m_{\text{в-ва}} = 7,4 \text{ г}$	500 мл – 7,4 г
$V_{\text{р-ра}} = 500 \text{ мл}$	1000 мл – x г
$C_M = ?$	$x = \frac{1000 \cdot 7,4}{500} = 14,8 \text{ г}$
	$M_{\text{Ca(OH)}_2} = 74 \text{ г/моль}$
	1 М – 74 г
	x М – 14,8 г
	$x = 14,8/74 = 0,2 \text{ М}$ Ответ: $C_M = 0,2 \text{ М}$.

3. Моляльная концентрация – физическая величина, равная отношению количества растворенного вещества к массе растворителя.

$$C_M = \frac{n}{G}, \text{ где } n \text{ – количество вещества, } G \text{ – масса растворителя}$$

Единица измерения – моль/кг.

Моляльная концентрация показывает количество моль растворенного вещества в 1 кг растворителя.

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot G}$$

4. Молярная концентрация эквивалента (нормальная или эквивалентная) – отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему раствора.

Обозначают – $C_N, C_H, N, H, C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$. Последнее обозначение показывает, что для расчета берется не 1 моль серной кислоты, а только $\frac{1}{2}$, т.к. фактор эквивалентности серной кислоты равен 2.

$$C_N = \frac{n_{\text{э}}}{V} \quad n_{\text{э}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\text{Э}}$$

Единица измерения – моль/л.

Молярная концентрация эквивалента показывает количество моль эквивалента в 1 л.

$$C_N = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\text{Э} \cdot V}$$

Нормальные растворы готовят в мерной колбе.

Пример 6. В каком объеме 2Н раствора сульфата цинка содержится 40 г данной соли?

Дано:
 $m_{\text{ZnSO}_4} = 40 \text{ г}$
 $C_{\text{H}} = 2\text{Н}$
 $V = ?$

Решение:
 I способ.

$$C_{\text{H}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\text{Э} \cdot V} \quad V = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\text{Э} \cdot C_{\text{H}}}$$

$M_{(\text{ZnSO}_4)} = 161 \text{ г/моль}$

$\text{Э}_{(\text{ZnSO}_4)} = M/2 = 161/2 = 80,5 \text{ г/моль}$

$$V = \frac{40 \cdot 1000}{80,5 \cdot 2} = 250 \text{ мл}$$

II способ.

1Н – 80,5 г

1000 мл – 161 г

2Н – x г

x мл – 40 г

x = 161 г

x = 250 мл

Ответ: V=250 мл

5. Титр – масса растворенного вещества в 1 мл раствора. Единица измерения – г/мл.

$$T = \frac{m}{V}; \quad N = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot \text{Э}}; \quad N = \frac{T \cdot 1000}{\text{Э}}; \quad T = \frac{N \cdot \text{Э}}{1000}$$

Часто на практике нужно готовить растворы одной концентрации из другой.

Пример 7. Сколько мл 96% серной кислоты плотностью $\rho = 1,84 \text{ г/мл}$ нужно взять для приготовления 5 л 0,5Н раствора.

Дано:
 $C_{\text{H}} = 0,5\text{Н}$
 $V = 5 \text{ л}$
 $C_{\%} = 96 \%$
 $\rho = 1,84 \text{ г/мл}$
 $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = ?$

Решение:

$$C_{\text{H}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\text{Э} \cdot V} \quad M = 98 \text{ г/моль} \quad \text{Э} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{H}} \cdot \text{Э} \cdot V}{1000} = \frac{0,5 \cdot 49 \cdot 5000}{1000} = 122,5 \text{ г}$$

96 г – 100 г

122,5 г – x г

$$x = \frac{122,5 \cdot 100}{96} = 127,6 \text{ г}$$

1 мл – 1,84 г

x мл – 127,6 г

$$x = \frac{127,6}{1,84} = 69,3 \text{ мл}$$

Ответ: для приготовления 5 л 0,5Н раствора надо 69,3 мл серной кислоты.

Иногда возникает необходимость выразить концентрацию раствора разными способами.

Пример 8. Найти нормальную и молярную концентрацию 10% раствора HNO_3 (плотность раствора 1,05 г/мл).

Дано:
 $C\% = 10\%$
 $\rho = 1,05 \text{ г/мл}$
 $C_M = ?$
 $C_N = ?$

Решение:

I способ.

10 г – 100 г

x г – 1050 г

$$x = \frac{10 \cdot 1050}{100} = 105 \text{ г}$$

$M_{\text{HNO}_3} = 63 \text{ г/моль}$

1М – 63 г

x М – 105 г

$$x = \frac{105}{63} = 1,666 \approx 1,67 \text{ М}$$

II способ.

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} = \frac{105 \cdot 1000}{63 \cdot 1000} \approx 1,67 \text{ М}$$

HNO_3 – одноосновная кислота, поэтому нормальная и молярная концентрации равны.

Ответ: 10% раствор – 1,67М и 1,67Н.

Пример 9. Найти процентную и нормальную концентрация 0,4М раствора H_2SO_4 (плотность раствора 1,027 г/мл).

Дано:
 $C_M = 0,4 \text{ М}$
 $\rho = 1,027 \text{ г/мл}$
 $C\% = ?$
 $C_N = ?$

Решение:

$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ г/моль}$ $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$

1М – 98 г

0,4 М – x г

$$x = \frac{0,4 \cdot 98}{1} = 39,2 \text{ г}$$

39,2 г – 1027 г

x г – 100 г

$$x = \frac{39,2 \cdot 100}{1027} \approx 3,8 \text{ г или } 3,8\%$$

1 Н – 49 г

x Н – 39,2 г

$$x = \frac{39,2}{49} = 0,8 \text{ Н}$$

Ответ: процентная концентрация – 3,8%, нормальная концентрация – 0,8Н.

При решении таких задач необходимо найти массу растворенного вещества, а затем выразить концентрацию раствора разными способами. В последнем примере в 1 л 0,4М раствора содержится 39,2 г вещества. Эта масса

серной кислоты в процентной концентрации составляет 3,8%, в нормальной концентрации – 0,8 Н, в молярной – 0,4 М. В отличие от предыдущего примера нормальная концентрация больше в 2 раза молярной, т.к. эквивалентная масса серной кислоты в 2 раза меньше молярной массы.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что такое истинный раствор?
2. Опишите физическую и химическую точки зрения на процесс растворения.
3. Перечислите факторы, влияющие на теплоту растворения.
4. Укажите группы веществ по растворимости в воде.
5. Какие факторы влияют на растворимость?
6. Способы выражения концентрации растворов.
7. Хорошо растворимые вещества находятся в ряду:
 - а) HCl , N_2 , PbSO_4
 - б) NaOH , HCl , NH_3
 - в) HCl , Ag , H_2SO_4
 - г) H_2SO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Au
8. Найти процентную и молярную концентрации 0,3Н раствора H_3PO_4 (плотность раствора 1,01 г/мл).
9. Какую массу CaCl_2 надо взять, чтобы приготовить 250 мл раствора с концентрацией 0,5М?
10. Рассчитать массу нитрата свинца необходимую для приготовления 100 мл 0,2Н раствора.
11. Какие массы 70% и 10% растворов одного и того же вещества необходимо взять, чтобы приготовить 300 г 20% раствора?
12. Какой объем 5 Н раствора NaOH можно приготовить из 2 л раствора NaOH с массовой долей 50% (плотность раствора 1,525 г/мл)?

5 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ И ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

5.1 Теория электролитической диссоциации



Сванте Август Аррениус
1859-1927 гг.

Теория электролитической диссоциации выдвинута **А. Аррениусом** в **1887 г.** Он лауреат Нобелевской премии 1903 г. за «Особое значение электролитической диссоциации».

Электролитическая диссоциация – распад электролита на ионы под действием растворителя.

Положения теории электролитической диссоциации:

1) Все электролиты под действием растворителя распадаются на положительно и отрицательно заряженные частицы – ионы.

2) Под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду (называют катионы), отрицательно заряженные – к аноду (анионы).

3) Общий заряд катионов в растворе равен общему заряду анионов, поэтому раствор электронейтрален.

4) Диссоциация – процесс обратимый. Параллельно идут два процесса: распад молекул на ионы (диссоциация) и соединение ионов в молекулы (ассоциация или моляризация).

5) Ионы и атомы одних и тех же элементов отличаются по свойствам.

Например, синюю окраску медному купоросу придают гидратированные ионы меди, а свободная медь – металл красного цвета. Атомы натрия реагируют с водой, выделяя из нее водород и образуя щелочь, а ионы натрия с водой практически не реагируют.

Диссоциация веществ в растворах зависит от видов химической связи растворенного вещества и растворителя. Легче всего диссоциируют вещества с **ионной связью** (рис. 29). Они уже состоят из ионов. Например, NaCl, кристаллическая решетка образованна положительными ионами Na^+ и

отрицательными ионами Cl^- . Молекула воды построена по ковалентному полярному виду связи и представляет собой диполь. Растворим это соединение в воде. При взаимодействии с ионами кристаллической решетки NaCl диполи воды ориентируются к положительным ионам своим отрицательным полюсом, а к отрицательным ионам – положительным полюсом. Между ионами и диполями воды нарастают силы электростатического притяжения (ион-дипольное взаимодействие), под действием которых ионная решетка распадается на отдельные ионы, окруженные диполями воды, поэтому их называют гидратированными ионами.

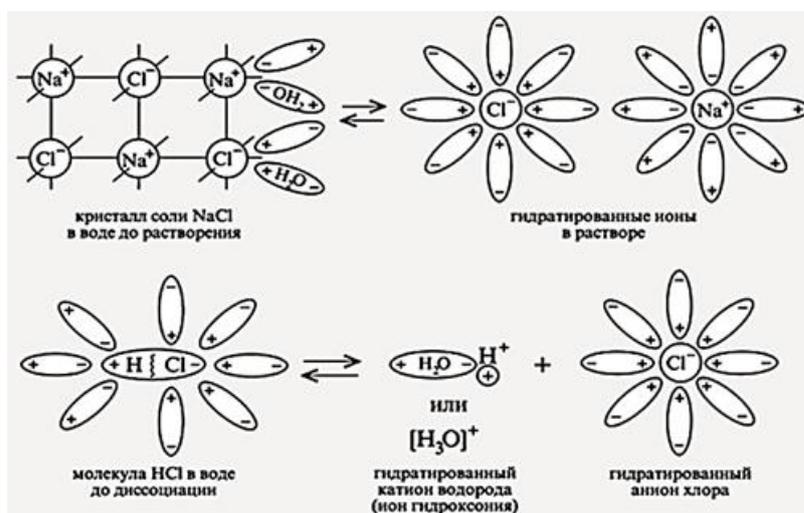


Рисунок 29 – Схема растворения NaCl и HCl

Молекулы воды – гидратная оболочка. Другой растворитель – сольватная оболочка. Явление взаимодействия ионов с молекулами воды, в результате чего образуется гидратная оболочка, называется **гидратацией**.

Уравнение диссоциации: $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Если растворяемое вещество построено по **ковалентному полярному типу связи** (например, HCl), то процесс растворения идет несколько иначе. Вокруг каждой полярной молекулы вещества также ориентируются диполи воды. В результате такого диполь-дипольного взаимодействия сначала происходит увеличение полярности молекул, т.е. общая электронная пара полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью, при этом полярная

молекула превращается в ионную и затем легко распадается на гидратированные ионы.



Если молекулы растворенного вещества построены **по ковалентному неполярному виду связи**, то никаких ионов в растворе не образуется, т.к. не полярные молекулы не испытывают со стороны молекул воды такого воздействия, как молекулы ионные и полярные. Растворитель при диссоциации имеет полярные молекулы. В неполярном растворителе (гексан, ацетон, бензол и др.) диссоциации электролитов не происходит.

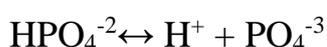
Таким образом, диссоциируют лишь вещества, построенные по ионному или ковалентному полярному типу связи. К их числу относятся основания, большинство кислот, некоторые соли. Оксиды же к электролитам не относят, т.к. они не просто растворяются в воде, а вступают с ней в химическую реакцию, образуя гидроксиды, которые и диссоциируют.

Кислоты – электролиты, образующие при диссоциации катион водорода и анион кислотного остатка.

Процесс диссоциации азотной кислоты выражается уравнением:



Двух- и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Ортофосфорная кислота диссоциирует в три ступени:

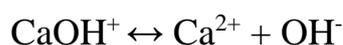


Основания – электролиты, диссоциируют в растворе с образованием катиона металла и гидроксид-ионов.

Процесс диссоциации гидроксида натрия:



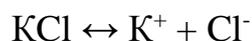
Двух- и многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



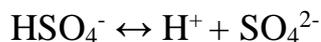
Характер диссоциации оснований и кислот зависит от радиуса и заряда иона, образующего основание или кислоту. Чем больше радиус иона, образующего гидроксид при одном и том же заряде, тем легче происходит диссоциация. Какое из оснований будет диссоциировать сильнее $Mg(OH)_2$ или $Sr(OH)_2$? При одинаковом заряде (+2) радиус иона стронция больше, чем радиус иона магния (магний – в 3 периоде, стронций – в 5 периоде), поэтому гидроксид стронция будет диссоциировать сильнее.

При близких величинах радиусов элементов, образующих основание или кислоту, характер диссоциации зависит от его степени окисления. В кремниевой кислоте H_2SiO_3 степень окисления кремния +4, а хлора в хлорной кислоте $HClO_4$ степень окисления +7, последняя кислота сильнее диссоциирует. Чем больше положительная степень окисления атома, тем сильнее он отталкивает положительный ион водорода. Происходит диссоциация по типу кислот.

Соли – электролиты, при диссоциации образуют катионы металла и анионы кислотного остатка.

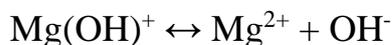
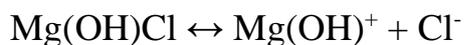


Кислые соли – соли, содержащие кроме ионов металла и кислотного остатка катион водорода. Диссоциация протекает ступенчато: в начале отщепляются ионы металла, а затем ионы водорода. Гидросульфат калия диссоциирует в две ступени:



Основные соли – соли, содержащие кроме ионов металла и кислотного остатка гидроксогруппы. Диссоциируют ступенчато: вначале отщепляются кислотные остатки, а затем гидроксид-ионы.

Диссоциация гидроксохлорида магния:



Двойные соли: состоят из ионов двух разных металлов и кислотного остатка. Двойные соли диссоциируют в одну ступень.

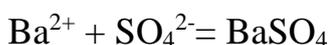
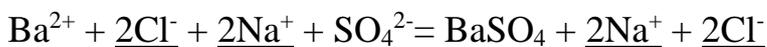
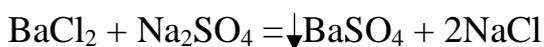


Диссоциацию комплексных солей рассмотрим на отдельной лекции: комплексные соединения.

При составлении ионных уравнений следует учитывать **правила**:

- 1) Сильные электролиты записывают в виде ионов;
- 2) Слабые электролиты, газы и вещества, выпадающие в осадок – в виде молекул.

Запишем молекулярное, полное ионное и сокращенное ионные уравнения взаимодействия хлорида бария и сульфата натрия:



5.2 Степень и константа диссоциации

Степень диссоциации – отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу растворенных молекул.

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Степень диссоциации определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах.

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

В зависимости от степени диссоциации различают: сильные электролиты – $\alpha > 30\%$, средние электролиты – α от 2 до 30%, слабые электролиты – $\alpha < 2\%$.

К **сильным электролитам** относят:

- 1) почти все растворимые соли: KCl (86%), NaCl (84%), K₂SO₄ (71%);
- 2) сильные кислоты: HCl (92%), HNO₃ (92%), H₂SO₄ (58%);
- 3) основания щелочных и щелочноземельных металлов: NaOH (91%), KOH (91%), Ba(OH)₂ (80%).

К **слабым электролитам** относят:

- 1) почти все органические кислоты: CH_3COOH (1,3%);
- 2) слабые минеральные кислоты: H_2CO_3 (0,17%), H_2S (0,07%), HClO (0,01%);
- 3) некоторые соли – HgCl_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и т.д.
- 4) многие основания металлов, также NH_4OH (1,3%),
- 5) фенолы, амины, вода.

К *средним электролитам* относят: H_3PO_4 (27%), HNO_2 (6,5%) и др.

На степень диссоциации оказывают влияние следующие **факторы**:

1. Природа растворителя.

2. Природа растворенного вещества.

3. Температура. У сильных электролитов с повышением температуры степень диссоциации уменьшается. У слабых сначала возрастает, затем при переходе через максимум (в области 60°C) уменьшается.

4. Концентрация раствора. С увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается.

5. Наличие одноименных ионов. Добавление одноименных ионов уменьшает степень диссоциации.

К слабым электролитам в разбавленных водных растворах применим закон действующих масс. При электролитической диссоциации слабого электролита происходят два противоположных процесса: распад частиц вещества на ионы и их связывание. Между этими процессами устанавливается химическое равновесие $\text{AB} \leftrightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$. Константа этого равновесия выразится формулой:

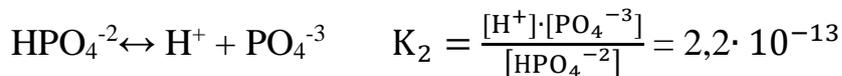
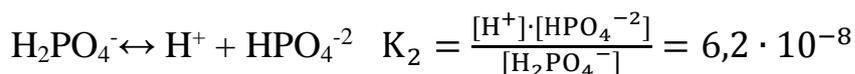
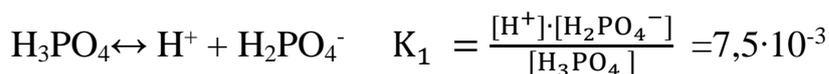
$$K = \frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

Постоянная K в данном случае называется константой диссоциации.

Константа диссоциации – отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул или ионов.

Она характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Чем больше константа, тем больше ионов в растворе.

Ортофосфорная кислота диссоциирует в три ступени, будет иметь три константы диссоциации:



Всегда $K_1 > K_2 > K_3$, т.е. первичная диссоциация больше вторичной, вторичная больше третичной. Поэтому в растворах таких кислот в заметных количествах имеются только те ионы, которые образуются по I ступени диссоциации.

На константу диссоциации влияют следующие **факторы**:

1. Природа электролита,
2. Природа растворителя,
3. Температура.

Константа диссоциации не зависит от концентрации электролита, а потому является более общей характеристикой электролита, чем степень диссоциации. У сильных электролитов константа диссоциации отсутствует.

5.3 Ионное произведение воды и водородный показатель

Вода – слабый электролит, в очень малой степени диссоциирует на ионы. Из 555 млн. молекул H_2O на ионы распадается одна. Запишем уравнение диссоциации:

$$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$$

Напишем константу диссоциации:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Перепишем уравнение в одну строку:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Константа диссоциации величина постоянная при данной температуре. Вода диссоциирует крайне мало, в уравнении концентрацию воды можно

считать величиной постоянной. И произведение $K[\text{H}_2\text{O}]$ величина тоже постоянная и обозначают ее как $K_{\text{в}}$ или $K_{\text{H}_2\text{O}}$, тогда: $K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{в}}$

В уравнении заменим произведение $K[\text{H}_2\text{O}]$ на $K_{\text{в}}$:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$K_{\text{в}}$ – постоянная величина и называется **ионное произведение воды**.

Численное ее значение получим, подставляя в уравнение значения K и $[\text{H}_2\text{O}]$. При 22°C $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Масса 1 л воды весит 1000 г, $M = 18$ г/моль, тогда $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 : 18 = 55,56$ моль/л.

Находим значение $K_{\text{в}}$ при 22°C :

$$K_{\text{в}} = K[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 100,0 \cdot 10^{-16} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Для чистой воды концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов. При 22°C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{в}}} = 10^{-7}$ моль/л

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называются нейтральными растворами. При превышении концентрации ионов водорода – кислый раствор, при превышении концентрации гидроксид-ионов – щелочной раствор.

Нейтральный раствор $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л

Кислый раствор $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л

Щелочной раствор $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л

Концентрацию ионов водорода в водном растворе электролита можно определить через концентрацию ионов гидроксила и наоборот.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{OH}^-]} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{H}^+]}$$

Например, концентрация ионов водорода повысилась до 10^{-3} моль/л. Зная $[\text{H}^+]$, можно вычислить $[\text{OH}^-]$ из уравнения ионного произведения воды: $[\text{OH}^-] = K_{\text{в}} : [\text{H}^+]$. Концентрация гидроксид-ионов равна $[\text{OH}^-] = 10^{-14} : 10^{-3} = 10^{-11}$ моль/л.

Если известна концентрация ионов водорода, то определена и концентрация гидроксид-ионов.

Для устранения неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель и обозначать символом рН.



Петер Лауриц Сёренсен
1868-1939 гг.

Понятие водородный показатель было введено датским химиком **П. Сёренсеном** в **1909 г.** Буква «р» – начальная буква датского слова *potenz* – математическая степень, буква «Н» – символ водорода.

Водородный показатель (рН) – отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода.

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

С помощью рН реакция растворов характеризуется следующим образом:

нейтральная рН=7

кислая рН<7

щелочная рН>7

Отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов гидроксидов называется **гидроксильным показателем** и обозначается **рОН**.

Зная рН, можно установить рОН, прологарифмировав ионное произведение воды: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$. Например, при рН=5, рОН=14-5=9.

Для измерения рН существуют различные методы.

1. Приблизительно реакцию раствора можно определить с помощью специальных реактивов – **индикаторов**, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода. Наиболее распространенные индикаторы – метиловый оранжевый (кислая среда), метиловый красный (нейтральная среда), фенолфталеин (щелочная среда).



Леонор Михаэлис
1875-1949 гг.

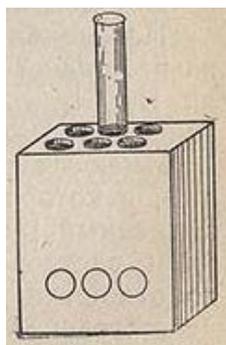


Рисунок 30 –
Компаратор

2. На использовании индикаторов основан сравнительный метод **Л. Михаэлиса**. Исследуемый раствор с прибавленным индикатором сравнивают в компараторе (рис. 30) по окраске с эталонами, содержащих тот же индикатор и рН которых известен.

3. Водородный показатель можно определять с помощью **индикаторных бумажек** – полосок специальной бумаги, содержащей ряд индикаторных красок. Если смочить полоску такой бумаги исследуемым раствором, то она приобретает характерную окраску, которую сравнивают с эталонами цветов рН.

4. Более точно значение рН определяют с помощью приборов – **рН-метров** (рис. 31).



Рисунок 31 – рН-метры

Для многих процессов величина рН имеет большое значение. На химических предприятиях, кондитерском и хлебопекарном производстве. Агрономы следят за кислотностью почв: при ее возрастании выше допустимых пределов необходимо известковать почву. В медицине важной характеристикой физиологических растворов, в частности желудочного сока, также является кислотность. Значения некоторых растворов человека:

желудочный сок – рН=0,9-1,7 (сильнокислая реакция среды)

слюна – рН=6,9 (слабокислая)

слезы – рН=7,0 (нейтральная)

кровь – рН=7,3-7,4 (слабощелочная)

При значении рН крови 7,2 – в организме произошли серьезные изменения, рН=7,1 – необратимые изменения, грозящие смертью. Такое значение рН и ниже имеет жидкость клеток, пораженных раком.

Измерение рН растворов соли показывает, что их растворы могут характеризоваться нейтральной, кислой или щелочной реакцией среды. Но средние соли не содержат в своем составе ионов водорода и гидроксила – Н⁺ и ОН⁻. Почему растворы солей обладают кислотно-основными свойствами рассмотрим в следующем разделе.

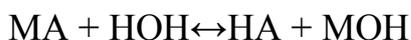
5.4 Гидролиз солей

Мы с вами рассмотрим гидролиз солей, который практически чаще всего встречается.

Гидролиз соли – взаимодействие ионов соли с водой с образованием слабого электролита. «Гидро» – вода, «лизис» – разложение, т.е. разложение водой. **Причина гидролиза** – электролитическая диссоциация соли и воды.

Гидролиз – обменная реакция веществ с водой, обладающая свойствами обратимости. При гидролизе происходит смещение равновесия диссоциации воды за счет связывания одного из ионов (Н⁺ или ОН⁻) или обоими ионами растворенного вещества с образованием малодиссоциированного или малорастворимого продукта.

Запишем уравнение гидролиза в общем виде.



Этому равновесию отвечает константа:

$$K = \frac{[HA][MOH]}{[MA][H_2O]}$$

Концентрация воды в разбавленных растворах практически постоянная величина. Обозначим произведение константы равновесия и концентрации воды как K_r :

$$K[H_2O] = K_r$$

И получим:

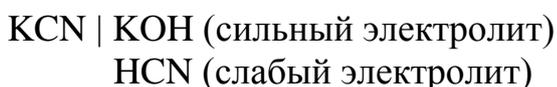
$$K_2 = \frac{[HA][MOH]}{[MA]}$$

Величина K_2 – константа гидролиза соли, определяется отношением произведения равновесных концентраций продуктов гидролиза к равновесной концентрации соли. Ее значение характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу: чем больше K_2 , тем в большей степени протекает гидролиз.

Гидролиз соли делят на 4 типа в зависимости от силы кислоты и основания.

1. Гидролиз по аниону. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием.

Рассмотрим на примере цианида калия. Данная соль образована гидроксидом калия (сильный электролит) и цианистой кислотой (слабый электролит).



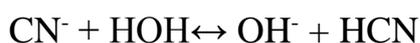
Запишем молекулярное уравнение гидролиза:



Полное ионное уравнение гидролиза:



Сокращенное ионное уравнение гидролиза:



Из молекулы воды высвобождается анион OH^- . Катион H^+ соединяется с анионом кислотного остатка соли, образуется слабая кислота. Ионное произведение воды величина постоянная, поэтому при накоплении ионов OH^- и уменьшении концентрации ионов водорода среда раствора становится щелочной – $\text{pH} > 7$.

Запишем константу гидролиза:

$$K_2 = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Найдем $[\text{OH}^-]$ из ионного произведения воды:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Заменим $[\text{OH}^-]$ в константе гидролиза:

$$K_z = \frac{[HCN]K_6}{[CN^-][H^+]}$$

Гидролиз по существу является процессом, обратным диссоциации.

Отношение $\frac{[HCN]}{[CN^-][H^+]}$ обратная величина константы диссоциации кислоты.

$$\frac{[HCN]}{[CN^-][H^+]} = \frac{1}{K_k}$$

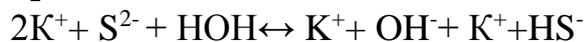
Отсюда: $K_z = \frac{K_6}{K_k}$

Константа гидролиза соли тем больше, чем меньше константа диссоциации кислоты, т.е. чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу ее соли.

Гидролиз солей, образованных многоосновными слабыми кислотами и сильными основаниями, протекает ступенчато, при этом образуются кислые соли.

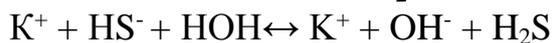


1 степень гидролиза: $K_2S + HOH \leftrightarrow KOH + KHS$



$$K_{\Gamma}^1 = \frac{K_B}{K_K^2}$$

2 степень гидролиза: $KHS + HOH \leftrightarrow KOH + H_2S$



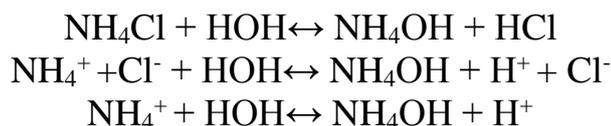
$$K_{\Gamma}^2 = \frac{K_B}{K_K^1}$$

Но $K_K^1 > K_K^2$, тогда $K_{\Gamma}^1 > K_{\Gamma}^2$

Гидролиз по 1 ступени протекает в большей степени, чем по 2 ступени. Полного разложения соли не происходит. Реакция между S^{2-} и H_2O обратима. Наступает равновесие. Дальнейшая реакция иона HS^- с водой приводит к дополнительному появлению ионов OH^- , равновесие 2 ступени смещается влево, т.е. подавляется гидролиз по 2 ступени. Поэтому гидролиз не идет до конца.

2. Гидролиз по катиону. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием.





Реакция сопровождается образованием H^+ . Накопление ионов водорода и уменьшение концентрации ионов OH^- приводит к тому, что растворы таких солей имеют кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$).

Запишем константу гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Найдем $[\text{H}^+]$ из ионного произведения воды:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_B}{[\text{OH}^-]}$$

Заменим $[\text{H}^+]$ в константе гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]K_B}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

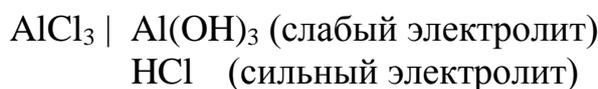
Отношение $\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$ обратная величина константы диссоциации основания.

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{осн}}}$$

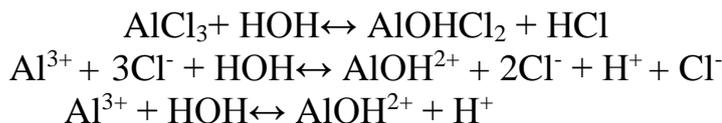
Отсюда $K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{осн}}}$

Таким образом, чем слабее основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные им соли.

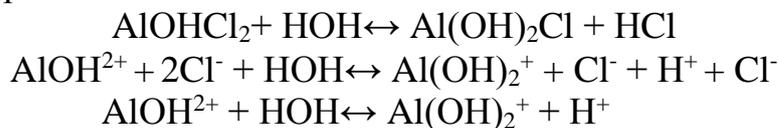
При гидролизе солей, образованных многокислотными слабыми основаниями и сильными кислотами, получаются основные соли. Гидролиз протекает главным образом по 1 степени.



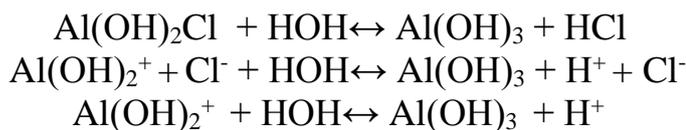
1 степень гидролиза:



2 степень гидролиза:



3 степень гидролиза:

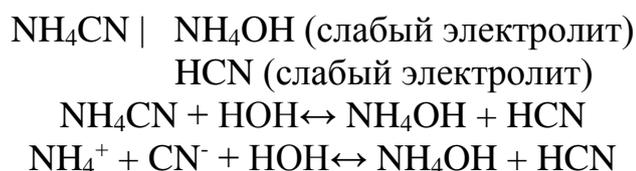


Гидролиз по 3 ступени практически не протекает, в виду накопления ионов водорода процесс смещается в сторону исходных веществ.

$$K_r^1 > K_r^2 > K_r^3$$

Уравнения по этому типу гидролиза приведены в упрощенном виде. В настоящее время установлено, что гидролиз солей многокислотных оснований обычно протекает через образование комплексных соединений (акво- и гидроксокомплексов).

3. Гидролиз по катиону и аниону. Соль образованна слабой кислотой и слабым основанием. Протекает особенно глубоко.



Одновременно связываются H^+ и OH^- , что приводит к смещению равновесия вправо. Гидролиз катиона и аниона в этом случае усиливают друг друга.

Запишем константу гидролиза:

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]}$$

Умножим числитель и знаменатель на $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCN}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-][\text{CN}^-][\text{H}^+]}$$

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{OCH}}} \quad \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_K} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_B$$

Получим:

$$K_r = \frac{K_B}{K_{\text{OCH}}K_K}$$

Реакция раствора соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, определяется относительной силой диссоциации кислоты и основания, образующих данную соль. Если константа диссоциации кислоты

больше константы диссоциации основания, то раствор имеет слабокислую реакцию.

$$K_{\text{к}} > K_{\text{осн.}} \quad \text{pH} < 7$$

При обратном соотношении констант диссоциации – слабощелочную.

$$K_{\text{к}} < K_{\text{осн.}} \quad \text{pH} > 7$$

При равенстве констант диссоциации – нейтральную.

$$K_{\text{к}} = K_{\text{осн.}} \quad \text{pH} = 7$$

$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HCN}} = 5,0 \cdot 10^{-10}$ – $K_{\text{осн.}} > K_{\text{к}}$ реакция среды щелочная.

Нейтральная реакция среды будет при гидролизе ацетата аммония, т.к. константы диссоциации основания и кислоты практически одинаковы и равны $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Если кислота и основание, образующие соль, не только слабые электролиты, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих веществ, то гидролиз протекает необратимо, т.е. сопровождается полным разложением соли.

В результате взаимодействия сульфида алюминия и воды образуется белый студенистый осадок и выделяется газ.



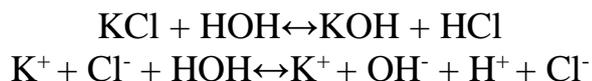
Вследствие гидролиза ион алюминия связывает ионы гидроксила, сульфид-ион – ионы водорода. В результате в растворе не накапливаются в избытке ни ионы водорода, ни гидроксид-ионы, и гидролиз не останавливается на первых стадиях, а протекает дальше до образования конечных продуктов. В таблице растворимости этой соли нет, т.к. при растворении происходит полный гидролиз (рис. 32).

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ																
ИОНЫ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	М	М	Р	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	—	—
F ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Н	Р	М	Н	Н	—	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Н
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	М	Н
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	—	Р	Р	Р	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	—	—	Р	Н	—	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	М	Н	Н	—	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	М	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	М
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	—	Н	—	—	Н	Н	М	—
SiO ₃ ²⁻	Н	—	Р	Р	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	—	Н	—	—	—
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Р — растворимые
 М — малорастворимые
 Н — нерастворимые
 — — разлагаются водой или не существуют

Рисунок 32 – Таблица растворимости

4. Гидролиз практически не проходит. Соль образована сильной кислотой и сильным основанием.



Исключаем одноименные ионы в обеих частях уравнения, получим сокращенное ионное уравнение, показывающее сохранение равновесия реакции диссоциации воды:



Катион и анион соли не связывают ионы воды, и реакция среды остается нейтральной. Но образование недиссоциированных молекул кислоты или основания возможно в растворе любой соли, поэтому гидролиз в незначительной степени может протекать даже у соли, образованной сильной кислотой и сильным основанием. При этом полное равенство концентраций H^+ и OH^- возможно лишь в случае полного равенства силы основания и кислоты. У соли KCl такого равенства нет, и она сообщает раствору слабокислую реакцию среды.

5.5 Степень и значение гидролиза

Качественно гидролиз характеризуется также степенью гидролиза.

Степень гидролиза (h) – отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу растворенных молекул. Выражается в процентах.

$$h = \frac{n}{N} 100 \%$$

На степень гидролиза влияют:

1. Природа соли. В большинстве случаев степень гидролиза не велика. В растворе хлорида аммония она составляет при 25°C около 0,01%, ацетата аммония – 0,5%, цианида натрия – 1,5%.

2. Концентрация. Чем меньше концентрация, тем больше степень гидролиза.

3. Температура. Степень гидролиза растет с повышением температуры. Усиление гидролиза с повышением температуры объясняется увеличением эндотермической диссоциации воды. Константа диссоциации воды увеличивается в большей степени, чем константы диссоциации продуктов

гидролиза – слабых кислот и оснований. При нагревании раствора концентрация в нем ионов H^+ и OH^- существенно возрастает (повышение температуры от 0° до 100° увеличивает концентрацию ионов воды в 74 раза), что увеличивает вероятность образования малодиссоциированных молекул слабой кислоты или основания.

Из изложенного вытекают общие правила смещения равновесия при гидролизе.

Усиление гидролиза (смещение равновесия вправо – в сторону продуктов гидролиза):

1. **Разбавление раствора.** В соответствии с принципом Ле Шателье (см. раздел 3) при разбавлении раствора равновесие смещается вправо, т.к. увеличивается концентрация воды – одного из реагирующих веществ.

2. **Нагрев раствора.** Изменение температуры влияет на гидролиз вследствие сильной температурной зависимости степени диссоциации воды. С повышением температуры концентрация H^+ и OH^- -ионов в растворе резко возрастает и увеличивается вероятность связывания их с образованием слабодиссоциированной кислоты или основания.

Ослабление гидролиза (смещение равновесия влево – в сторону реагирующих веществ):

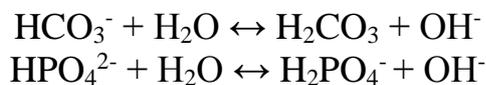
1. Растворы готовят **концентрированными**.

2. Хранят при **низких температурах**.

3. Проводят **подкисление раствора** в случае солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием, или **подщелачивание** для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой.

Значение гидролиза. На процессе гидролиза основаны важные химические производства: гидролиз древесины, осахаривание крахмала, получение мыла и многие другие. В живых организмах протекает гидролиз полисахаридов, белков и других органических соединений. Познакомьтесь на органической химии и биохимии.

Гидролиз имеет большое значение для многих процессов, протекающих в живых организмах. Например, биологическая роль солей NaHCO_3 и Na_2HPO_4 в крови заключается в поддержании постоянства концентрации ионов водорода. Это осуществляется путем смещения равновесий гидролиза по схемам:



Если в крови создается избыток ионов H^+ , они связываются гидроксильными ионами и приведенные равновесия смещаются вправо, а при избытке ионов OH^- – влево. Благодаря этому и буферному действию белковых веществ рН крови здорового человека лишь незначительно колеблется около среднего значения 7,35.

За счет гидролиза карбонатов рН поверхностных вод океана поддерживается приблизительно на постоянном уровне 8,1-8,3.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Определение и положения электролитической диссоциации?
2. Дайте определение кислоты, основания и соли как электролитов.
3. Укажите правила при составлении ионных уравнений.
4. Как определить степень диссоциации и какие факторы на неё влияют?
5. Что такое константа диссоциации и какие условия на неё влияют?
6. Дайте определение водородного показателя.
7. Перечислите типы гидролиза и приведите примеры.
8. Как можно усилить и ослабить гидролиз?
9. Сокращенное ионное уравнение реакции $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ соответствует взаимодействию:
 - а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
 - б) $\text{HCl} + \text{FeS}$
 - в) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 - г) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$

10. Только слабые кислоты находятся в ряду:

а) HCl , HNO_3 , H_2CO_3

б) H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3

в) HCl , HNO_3 , H_2SO_4

г) H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_2S

11. При значении pH равном 5 реакция среды будет:

а) кислая

б) нейтральная

в) щелочная

12. Гидролиз сульфида натрия проходит:

а) по катиону

б) по аниону

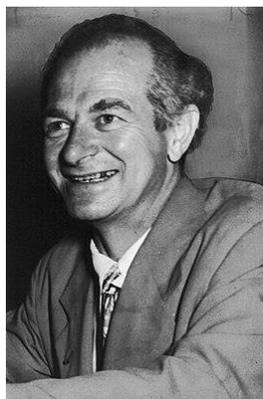
в) по катиону и аниону

г) гидролиз не проходит

6 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

6.1 Электроотрицательность и степень окисления

Для понимания окислительно-восстановительных процессов рассмотрим сначала два важных понятия в химии – электроотрицательность и степень окисления.



Лайнус Карл Полинг
1901-1994 гг.

Американский ученый **К. Полинг** в **1932 г.** дал следующее определение понятия электроотрицательности.

Электроотрицательность – способность атома в молекуле притягивать к себе электроны.

Электроотрицательность обозначается заглавной буквой **X** и может быть выражена в кДж/моль или эВ/атом. Например, электроотрицательность фтора 21, 04 эВ/атом.

Пользоваться абсолютными значениями электроотрицательности затруднительно. Для удобства введена относительная электроотрицательность элементов. Электроотрицательность **L_i** принята за единицу и с нею сравнивают электроотрицательности других элементов. Получают простые и удобные значения. Например,

$$X_F = \frac{21,04 \text{ эВ}}{5,61 \text{ эВ}} \approx 4 \text{ и т. д.}$$

Первая таблица относительной электроотрицательности была предложена К. Полингом. В настоящее время их несколько. Величины относительной электроотрицательности в этих таблицах отличаются: они рассчитывались разными методами.

Относительная электроотрицательность подчиняется периодическому закону: в периоде она растет с увеличением порядкового номера элемента, в группе – уменьшается. Чем больше значение относительной электроотрицательности, тем сильнее химический элемент проявляет неметаллические свойства.

Химические элементы по своей природе двойственны и деление их на металлы и неметаллы условно. Условной границей между металлами и неметаллами считают относительную электроотрицательность, примерно равную двум.

Используют электроотрицательность и в химической номенклатуре. В химических формулах бинарных соединений менее электроотрицательный элемент записывается на первом месте, а называют их по более электроотрицательному элементу с добавлением окончания «ид». Например, OF_2 – фторид кислорода, а не оксид фтора; CS_2 – сульфид углерода, а не карбид серы.

Количественно характеризует состояние атома в соединении степень окисления (окислительное число).

Степень окисления – условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов.

Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение, которое обычно ставится над символом элемента сверху.

Отрицательное значение степени окисления будет у тех атомов, которые приняли электроны от других атомов. Например, F^{-1} .

Положительное значение степени окисления имеют атомы, отдающие свои электроны другим атомам. Например, Ca^{+2} .

Нулевое значение степени окисления будет в молекулах простых веществ и у элементов в атомном состоянии. Например, Ca^0 .

Степень окисления может быть выражена и дробным числом. Например, магнитный железняк (Fe_3O_4). Степень окисления равна $+8/3$.

Вычислить степень окисления в соединении нетрудно, надо знать некоторые **правила**:

- 1) O – степень окисления -2 (исключение OF_2 – +2, H_2O_2 – -1);
- 2) H – степень окисления +1 (исключение NaH – -1);
- 3) Металлы имеют положительную степень окисления.

Например, $\text{H}_2^{+1}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$.

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в химическом соединении равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.

Высшая степень окисления – наибольшее положительное ее значение. Равна номеру группы периодической системы для элементов главных подгрупп.

Например, у элементов IV группы высшая степень окисления равна +4.

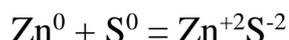
Низшая степень окисления – наименьшее значение степени окисления элемента. Для некоторых элементов она определяется разницей: 8 – номер группы. Например, для азота $N=8-5=3$ – низшая степень окисления равна -3. Все остальные встречающиеся степени окисления элемента называют средними или промежуточными.

Не надо путать степень окисления с валентностью. Валентность характеризует способность атомов элементов к образованию химических связей. С развитием учения о химической связи под валентностью стали понимать число электронных пар, которыми данный атом связан с другими атомами. Число электронных пар равно числу его неспаренных электронов. При этом не учитывается полярность образовавшихся связей, поэтому валентность не имеет знака.

6.2 Механизм окислительно-восстановительных реакций

Все химические реакции делятся на два типа. К первому относят реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Например, $S^{+6}O_3^{-2} + H_2^{+}O^{-2} = H_2 + S^{+6}O_4^{-2}$.

Ко второму типу относятся реакции, идущие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ:



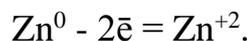
Реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называют **окислительно-восстановительными (ОВР)**.

Изменение степени окисления связано с частичным оттягиванием (ковалентная полярная связь) или полным переходом (ионная связь) электронов

от одного атома к другому. Но условно всегда говорят только об отдаче и присоединении электронов.

Основные положения теории ОВР:

1) **Окисление** – процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления повышается.



Запомните два «о»: окисление – отдача.

2) **Восстановление** – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления понижается.



3) **Восстановитель** – атом, молекула или ион, отдающие электроны. Во время реакции они окисляются.

4) **Окислитель** – атом, молекула или ион, присоединяющие электроны. Во время реакции они восстанавливаются.

Zn – восстановитель, окисляется; S – окислитель, восстанавливается.

5) Окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот. Окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления. В этих реакциях **число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем.**

Окислительно-восстановительная реакция может служить источником электрического тока, если она будет протекать в гальваническом элементе.

Для того, чтобы протекала химическая реакция окисления-восстановления, необходимо присутствие атомов, молекул или ионов, взаимно противоположных по своей способности отдавать или присоединять электроны. Чем больше значение относительной электроотрицательности элемента, тем сильнее его окислительные свойства, а чем меньше – тем сильнее элемент проявляет восстановительные свойства.

В периодах с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства простых веществ понижаются, а

окислительные возрастают. Становятся максимальными у галогенов. В 3 периоде натрий – активный восстановитель, а хлор – активный окислитель. Повышается заряд ядра, увеличивается число электронов, уменьшается радиус атома и, следовательно, сильнее удерживаются ядром внешние электроны.

В главных подгруппах с повышением порядкового номера элемента возрастают восстановительные свойства атомов, а окислительные убывают. Причина: возрастает число энергетических уровней, радиус атома становится больше и, следовательно, слабее удерживаются ядром внешние e^- .

Элементы **побочных подгрупп** могут быть только восстановителями, т.к. на внешнем уровне их атомов содержится по 1-2 электрона.

Наиболее ярко восстановительные и окислительные свойства выражены у атомов элементов «крайних групп» периодов системы – щелочных металлов и галогенов. Лучшие восстановители – щелочные металлы и наиболее активный из них франций. Лучшие окислители – галогены и наиболее активный из них фтор.

По мере приближения к середине периодической системы, к IV группе, как восстановительные, так и окислительные свойства атомов становятся менее ярко выраженными.

Степень окисления позволяет предугадывать окислительные или восстановительные свойства проявляют вещества.

$H_2S^{+6}O_4$ – степень окисления серы максимальна (+6) и не может больше повышаться. Сера в данном соединении может только принимать электроны (максимально $8e^-$) и является только окислителем.

$H_2S^{+4}O_3$ – у серы промежуточная степень окисления (+4), а потому может быть и восстановителем (отдать $2e^-$), и окислителем (принять $6e^-$) – все зависит от условий реакции и веществ, с которыми она будет взаимодействовать.

H_2S^{-2} – у серы низшая степень окисления (-2), а значит это соединение будет только восстановителем (максимально может отдать $8e^-$).

Для составления ОВР нужно знать, какие продукты получаются в результате реакции. Чтобы облегчить эту задачу, заполним таблицу 5.

Таблица 5 – Окислители и восстановители

Окислители	Восстановители
1. Галогены и их соединения	
$\text{Cl}_2^0 \rightarrow \text{HCl}^{-1}$ $\text{HCl}^{+1}\text{O} \rightarrow \text{HCl}^{-1}$ $\text{KCl}^{+5}\text{O}_3 \rightarrow \text{KCl}^{-1}$	$\text{HCl}^{-1} \rightarrow \text{Cl}_2^0$
2. Соединения S	
$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4 \xrightarrow{\text{KJ}; \text{Zn}} \text{H}_2\text{S}^{-2}$ $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4 \xrightarrow{\text{KBr}; \text{Cu}} \text{S}^0$ $\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3 \xrightarrow{\text{K}} \text{S}^0$	$\text{H}_2\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}^0$ $\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ $\text{S}^0 \rightarrow \text{S}^{+4}\text{O}_2$
3. Соединения N	
конц. $\text{H}^{+5}\text{NO}_3 \xrightarrow{\text{Cu}} \text{N}^{+4}\text{O}_2$ конц. $\text{H}^{+5}\text{NO}_3 \xrightarrow{\text{Zn}} \text{N}^{+2}\text{O}$ разб. $\text{H}^{+5}\text{NO}_3 \xrightarrow{\text{Cu}} \text{N}^{+2}\text{O}$ разб. $\text{H}^{+5}\text{NO}_3 \xrightarrow{\text{Zn}} \text{N}_2^{+1}\text{O}, \text{N}^{-3}\text{H}_3$ $\text{K}^{+3}\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{K}} \text{N}^{+2}\text{O}$	$\text{N}^{-3}\text{H}_3 \rightarrow \text{N}_2^0$ $\text{KN}^{+3}\text{O}_2 \rightarrow \text{KN}^{+5}\text{O}_3$
4. Соединения Mn	
$\text{Mn}^{+4}\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{+2}\text{SO}_4$	$\text{Mn}^{+2}\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{+4}\text{O}_2$
5. Соединения Cr	
$\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Cr}_2^{+3}(\text{SO}_4)_3$	$\text{Cr}^{+3}\text{Cl}_3 \xrightarrow{\text{KOH}} \text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$
6. Соединения Pb	
$\text{Pb}^{+4}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{Pb}^{+2}(\text{NO}_3)_2$	
7. Соединения Fe	
$\text{Fe}^{+3}\text{Cl}_3 \rightarrow \text{Fe}^{+2}\text{Cl}_2$	$\text{Fe}^{+2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+3}\text{Cl}_3$

6.3 Влияние реакции среды на окислительно-восстановительные реакции и эквивалент окислителя и восстановителя

На направление и скорость окислительно-восстановительных реакций влияют многие факторы: природа реагирующих веществ, характер среды, концентрация, температура, катализаторы и др.

Рассмотрим только один фактор – **реакцию среды**. В зависимости от реакции среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Среда влияет на изменение степеней окисления атомов. Для примера возьмем перманганат KMnO_4 (табл. 6), степень окисления марганца в данном соединении +7. В кислой среде образуется сульфат марганца со

степенью окисления марганца +2, марганец принимает 5 электронов. В нейтральной среде происходит прием 3 электронов, образуется оксид марганца со степенью окисления марганца +4. В щелочной среде перманганат калия превращается в манганат калия, принимает 1 электрон, степень окисления +6.

Таблица 6 – Изменение перманганата калия в разных средах

KMn ⁺⁷ O ₄ раствор розовый	кислая среда (H ₂ SO ₄) +5 ē	Mn ⁺² SO ₄ бесцветный раствор
	нейтральная среда (H ₂ O) +3 ē	Mn ⁺⁴ O ₂ бурый осадок
	щелочная среда (KOH) +1 ē	K ₂ Mn ⁺⁶ O ₄ раствор зеленого цвета

Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту, щелочной среды – KOH или NaOH. опыты эти вы будете проводить на практическом занятии и напишите уравнения реакций.

Окислитель и восстановитель всегда реагируют между собой в отношении их элементов или кратных им величин.

Эквивалент окислителя или восстановителя – такое его количество, которое отвечает одному присоединенному или отданному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Чтобы определить эквивалент окислителя и восстановителя, надо молярную массу его разделить на число электронов, присоединенных или отданных одной молекулой вещества.

В общем виде:

$$\text{Э} = \frac{M}{n} \text{ г/моль}$$

Например, в кислой среде Mn принимает 5ē:

$$\text{Э}_{\text{KMnO}_4} = \frac{158}{5} \approx 32 \text{ г/моль}$$

В нейтральной – 3ē:

$$\text{Э}_{\text{KMnO}_4} = \frac{158}{3} \approx 53 \text{ г/моль}$$

В щелочной – 1ē:

$$Э_{KMnO_4} = \frac{158}{1} = 158 \text{ г/моль}$$

Эквивалентами окислителя и восстановителя пользоваться будете в объемном анализе аналитической химии для выражения концентрации растворов.

6.4 Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

Правильно составленное уравнение окислительно-восстановительной реакции является выражением закона сохранения массы веществ. **Сумма зарядов исходных веществ всегда должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции.** Применяют два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций – метод электронного баланса и метод полуреакций.

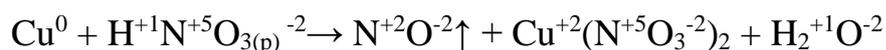
Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах. Число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Для составления уравнения надо знать формулы реагирующих веществ и продуктов реакции. Последние определяют или опытным путем, или на основе известных свойств элементов.

Рассмотрим применение этого метода на конкретном примере – взаимодействие меди с разбавленной азотной кислотой.

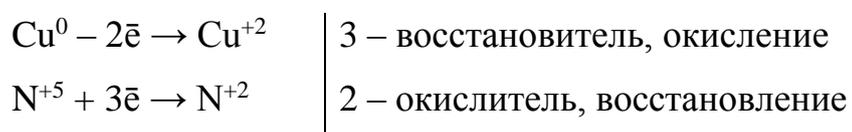
1) Запишем уравнение реакции в молекулярном виде.



2) Определим степени окисления элементов.



3) Найдем элементы, меняющие степень окисления. Составим электронный баланс.



4) Расставим коэффициенты. Сначала по электронному балансу поставим коэффициент 3 перед медью в левой и правой частях уравнения, коэффициент 2 перед оксидом азота. Но в левой части уравнения перед HNO_3 мы не можем поставить коэффициент по электронному балансу. В схеме электронного баланса учтен лишь расход HNO_3 как окислителя. Но часть азота не меняет степень окисления. Нужно учесть еще HNO_3 , израсходованную на образование нитрата меди. Подсчитаем число азота в правой части уравнения реакции – получим 8 и тогда ставим перед азотной кислотой коэффициент 8. Теперь определим число молекул воды в правой части по числу водородных атомов левой части уравнения: 8 делим 2 – получаем коэффициент 4.



Подсчитываем число кислородных атомов в обеих частях уравнения. Их равенство ($24=24$) показывает, что уравнение реакции составлено верно.

Метод полуреакций или электронно-ионный метод основан на составлении ионных уравнений для процессов окисления восстановителя и восстановления окислителя с последующим суммированием их в общее ионное уравнение.

При составлении уравнений методом полуреакций следует учитывать следующие правила:

1) Сильные электролиты записывают в виде ионов;

2) Слабые электролиты, газы и вещества, выпадающие в осадок – в виде молекул.

3) Учитывается количество O в исходных веществах и продуктах реакции.

Избыток кислорода связывают:



нейтральная реакция среды

количество O в исходных веществах больше, чем в продуктах реакции



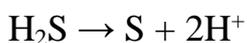
количество O в исходных веществах меньше, чем в продуктах реакции



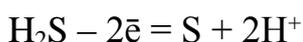
Составим уравнение реакции, которая протекает при пропускании сероводорода H_2S через подкисленный раствор перманганата калия KMnO_4 .

1) Составим уравнение окисления восстановителя.

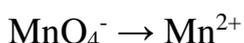
Из H_2S образуется S .



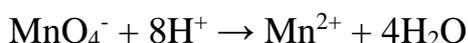
Для уравнения по числу зарядов надо от левой части отнять $2\bar{e}$, после чего можно стрелку заменить на знак равенства.



2) Составим уравнение восстановления окислителя. В кислой среде марганец восстанавливается до Mn^{+2} .



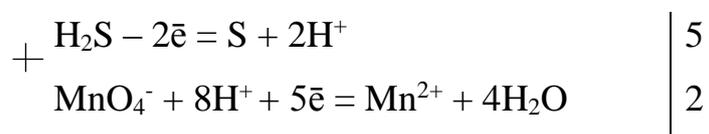
В кислом растворе кислород, входящий в состав ионов MnO_4^{-} , вместе с ионами водорода образует воду. Для связывания кислорода из MnO_4^{-} в воду нужно 8H^{+} . Записываем процесс перехода:



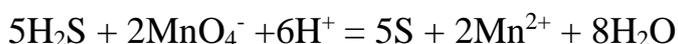
Чтобы заменить стрелку на знак равенства, надо уравнять заряды. Исходные вещества имеют суммарный заряд $+7$, а конечные $+2$, тогда для уравнения зарядов к исходным веществам надо прибавить $5\bar{e}$.



3) Для составления общего уравнения реакции надо уравнения полуреакций почленно суммировать и уравнять число отданных и принятых электронов.

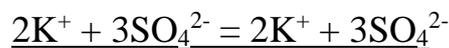
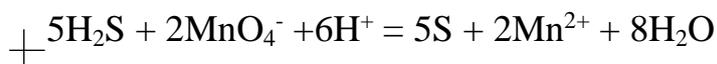


Сократим на 10H^{+} и получим



Проверяем правильность составления уравнения в ионной форме. Число O в обеих частях 8. Сумма зарядов $+4$.

4) Составим уравнение в молекулярной форме. Подбираем в левой части уравнения к каждому катиону – анион, к аниону – катион. В правой части ионы аналогичные. После чего ионы объединяем в молекулы



Достоинство метода полуреакций по сравнению с методом электронного баланса:

1) В нем применяются не гипотетические ионы, а реально существующие. В растворе нет ионов Mn^{+7} , S^{+6} , а есть ионы MnO_4^- , SO_4^{2-} .

2) При данном методе не нужно знать степеней окисления атомов и видна роль среды как активного участника всего процесса.

3) При использовании метода полуреакций не нужно знать все получающиеся вещества – они появляются в уравнении реакции при его выводе.

6.5 Классификация и значение окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции классифицируют на межмолекулярные, внутримолекулярные и диспропорционирования (самоокисление-самовосстановление).

Межмолекулярные. Изменение степени окисления атомов в разных веществах: $\text{Mg}^0 + \text{H}_2^+\text{SO}_4 = \text{Mg}^{+2}\text{SO}_4 + \text{H}_2^0$

Внутримолекулярные. Изменение степени окисления атомов в одной и той же молекуле: $2\text{NaN}^{+5}\text{O}_3^{-2} = 2\text{NaN}^{+3}\text{O}_2 + \text{O}_2^0$

Диспропорционирования. Изменение степени окисления одного и того же элемента: $\text{Cl}_2^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl}^{+1}\text{O} + \text{HCl}^{-1}$

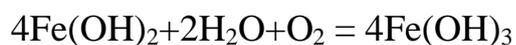
Окислительно-восстановительные реакции имеют большое значение в жизни и технике. Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций. На их долю по оценкам

ряда авторов приходится около 80% всех химических превращений, происходящих как в живой, так и в не живой природе.

Окислительно-восстановительные процессы в живом организме играют важную роль. В живых организмах: дыхание, обмен веществ, брожение, нервная деятельность человека и животных. В зеленых частях растений: фотосинтез.

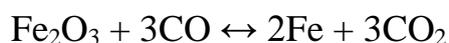
В живых организмах протекают весьма сложные окислительно-восстановительные реакции, в ходе которых выделяется энергия, необходимая для жизнедеятельности.

Окислительно-восстановительные реакции можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов, при электролизе.

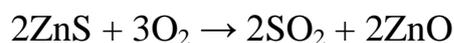


Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе получения металлов из их руд.

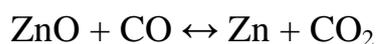
Например, при выплавке железа протекает следующая суммарная реакция:



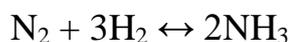
Цинковую обманку подвергают обжигу:



Оксид цинка восстанавливается оксидом углерода:



С помощью окислительно-восстановительных реакций получают аммиак, щелочи, азотную, соляную, серную кислоты и т.д.



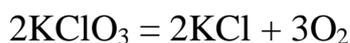
В гальванических элементах и аккумуляторах благодаря окислительно-восстановительным реакциям происходит превращение химической энергии в электрическую.

В природе также часто встречаются окислительно-восстановительные реакции. Во время грозных разрядов происходит связывание атмосферного азота.

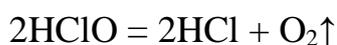


Образованные кислоты попадают с атмосферными осадками в почву, где превращаются в нитраты и нитриты. В почву попадает 4-15 кг/га азота в год.

Окислительно-восстановительные реакции сопровождают многие процессы в различных сферах быта: горение газа, приготовление пищи, стирка, изготовление обуви, парфюмерных и текстильных изделий. Например, при зажигании спички происходит воспламенение хлоратов:



Отбеливающие свойства хлора объясняются образованием хлорноватистой кислоты, которая постепенно разлагается с выделением кислорода



На процессах окисления-восстановления в аналитической химии основаны методы объемного анализа, перманганатометрия, иодометрия, броматометрия, и другие, играющие важную роль при контролировании производственных процессов и выполнении исследований.

Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в процессах почвообразования. Нормальный рост и развитие растений возможны только при определенном окислительно-восстановительном состоянии почвы. От окислительно-восстановительных условий в почве зависит подвижность, а следовательно доступность растениям таких элементов, как железо, марганец, азот и др.

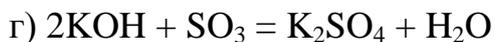
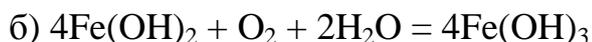
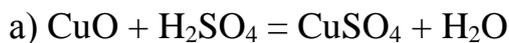
Перечислить все области применения окислительно-восстановительных реакций невозможно, и с каждым днем их становится все больше.

Вопросы и задания для самоконтроля

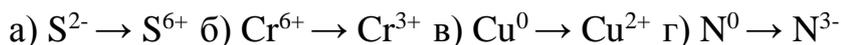
1. Что такое электроотрицательность и степень окисления?
2. Какие реакции называют окислительно-восстановительными?
3. Укажите основные положения теории окислительно-восстановительных реакций.
4. Как реакция среды влияет на течение окислительно-восстановительных реакций?

5. Классификация и значение окислительно-восстановительных реакций.

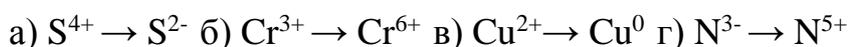
6. Окислительно-восстановительные реакции:



7. Процессы окисления представлены схемами:



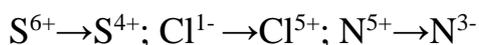
8. Процессы восстановления представлены схемами:



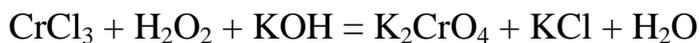
9. Степень окисления фосфора в соединении $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ равна:



10. Определить число отданных или принятых электронов и указать какой процесс протекает (окисление или восстановление):



11. Составить электронный баланс и расставить коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



12. Написать продукты реакции и расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнениях окислительно-восстановительных реакций взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в разных средах:



7 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

7.1 Основные понятия координационной теории

Понятие о валентности как о свойстве атомов вступать в химические связи возникло в 19 веке с развитием атомно-молекулярной теории, открытием периодического закона и созданием теории **А.М. Бутлерова** о строении органических соединений. Но понятие о валентности развивалось на простейших соединениях (оксиды, кислоты, основания и соли). Вскоре выяснилось, что строение многих соединений не укладывается в рамки установившихся представлений о валентности. Оказалось, что молекулы многих веществ, насыщенные с точки зрения представлений обычной валентности, способны далее соединяться друг с другом, образуя более сложные вещества.



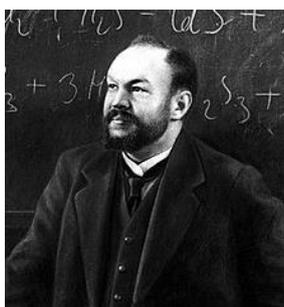
Александр Михайлович Бутлеров
1828-1886 гг.



Альфред Вернер
1866-1919 гг.

Новые представления о валентной связи были введены швейцарским ученым **А. Вернером** в 1893 г. и легли в основу его учения о комплексных соединениях.

В дальнейшем развитии учения о комплексных соединениях большая роль принадлежит русским ученым **Л.А. Чугаеву** и его школе **В.Г. Хлопину**, **И.И. Черняеву**, **А.А. Гринбергу** и др.



Лев Александрович Чугаев
1873-1922 гг.



Виталий Григорьевич Хлопин
1890-1950 гг.



Илья Ильич Черняев
1893-1966 гг.



Александр Абрамович Гринберг
1898-1966 гг.

Комплексные соединения – соединения, характеризующиеся наличием хотя бы одной ковалентной связи, возникающей по донорно-акцепторному механизму.

Наиболее удачно объясняет свойства и строение комплексных соединений **координационная теория А. Вернера**, предложенная им в **1893 г.**

Положения координационной теории строения комплексных соединений:

1. Центральной место в комплексном соединении занимает **комплексообразователь** – обычно положительно заряженный ион (чаще всего металл d-элемент) (рис. 33).

2. Вокруг комплексообразователя расположены ионы противоположного знака или нейтральные молекулы, которые называют **лиганды**.

3. Число лиганд, связанных с комплексообразователем, называют **координационным числом**.

4. Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения, которая отделяется квадратными скобками.

5. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют **внешнюю сферу** комплексного соединения, размещаются перед квадратными скобками (катионы) или за квадратными скобками (анионы).

Рассмотрим образование комплексного соединения.

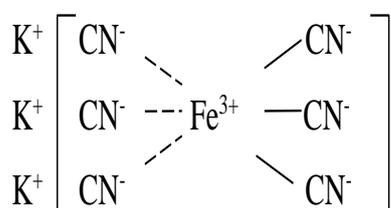


Рисунок 33 – Координационная теория

Для написания формулы комплексного соединения надо знать: заряд комплексообразователя, заряд лиганд, координационное число, ионы внешней сферы.

Попробуем написать формулу комплексного соединения: комплексообразователь – Pt^{4+} , лиганда – Cl^- , координационное число – 6, ионы внешней сферы – K^+ .

Сначала запишем внутреннюю сферу: комплексообразователь, лиганды и координационное число – $[\text{PtCl}_6]$. Затем нужно определить заряд комплексного иона.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лиганд.

Находим заряд комплексного иона: $(+4) + (-6) = -2$. Следовательно, заряд ионов внешней сферы должен быть $+2$. У нас K^+ , заряд $+1$, значит, катионов будет два: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

Определите теперь заряд следующего комплексного иона:



$$(+4) + 0 \cdot 5 + (-1) = +3$$

Как будет выглядеть формула комплексного соединения, если ион внешней сферы SO_4^{2-}



Типичными комплексообразователями являются d-элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Катионы этих элементов легко поляризуют анионы и полярные молекулы, образуя комплексные ионы. Например, Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} и др.

Комплексообразователями могут быть и некоторые неметаллы, например, Si, S, N.

Лигандами являются нейтральные молекулы и ионы. Названия нейтральных молекул: H_2O – аква, NH_3 – аммин. Название ионов дается в большинстве случаев с окончанием «о»: F^- – фторо, Cl^- – хлоро, J^- – иодо, NO_2^- –

нитрито, NO_3^- – нитрато, CN^- – циано, OH^- – гидроксо, SO_3^{2-} – сульфито, SO_4^{2-} – сульфато, CO_3^{2-} – карбонато.

Лиганды располагаются симметрично вокруг центрального атома или иона в плоскости или в пространстве, образуя соответствующие геометрические фигуры. Плоские фигуры – прямая линия или под углом (координационное число 2), треугольник (к.ч. 3), квадрат (к.ч. 4). В пространстве образуются тетраэдры (к.ч. 4) и октаэдры (к.ч. 6).

Координационное число обозначают греческим числительным: 1 – моно (чаще всего опускается), 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.

Координационное число не является неизменной величиной для данного комплексообразователя, а обусловлено: зарядом комплексообразователя, природой лиганд, агрегатным состоянием, концентрацией компонентов, температурой раствора.

А. Вернер, анализируя координационные числа комплексных соединений, пришел к выводу, что заряд центрального иона является основным фактором, влияющим на координационное число (табл. 7).

Таблица 7 – Наиболее характерные координационные числа и заряд центрального иона

Координационное число	2	4 (6)	6	8
Ионы	Cu^+ Ag^+ Au^+	Cu^{2+} Hg^{2+} Pb^{2+} Zn^{2+} Pt^{2+}	Fe^{3+} Fe^{2+} Cr^{3+} Al^{3+} Co^{3+} Pt^{4+}	Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+}

Приведенные координационные числа соответствуют максимальному насыщению координационной сферы и относятся к координационно-насыщенным соединениям. Не всегда в растворах соблюдаются условия, необходимые для этого, и тогда образуются координационно-ненасыщенные комплексы с меньшими координационными числами.

7.2 Номенклатура комплексных соединений

Первую рациональную номенклатуру комплексных соединений разработал А. Вернер. С небольшими изменениями она применяется и в настоящее время. Я вам приведу номенклатуру комплексных соединений, основанную на рекомендациях Международного союза теоретической и прикладной химии, которые были опубликованы в 1963 г.

Комплекс может быть катионом, анионом или нейтральной молекулой. Названия даются по-разному, но всегда сначала называют анион в именительном падеже, а затем катион в родительном падеже.

Комплексный катион:

1. Анион внешней сферы.
2. Координационное число греческим числительным.
3. Наименование лиганд.

Если лиганды различные, то сначала называют лиганды-нейтральные молекулы, затем лиганды-ионы.

4. Русское название комплексообразователя в родительном падеже.
5. Последней указывается главная валентность в круглых скобках.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквохрома (III),

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааммин меди (II),

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаамминкобальта (III).

Комплексный анион:

1. Сначала называют координационное число.
2. Затем лиганды.
3. Латинское название комплексообразователя с добавлением слога «ат».
4. После названия элемента в круглых скобках указывается валентность.
5. Последним называется катион внешней сферы в родительном падеже.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия,

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – дицианоаргентат (I) калия,

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – гексанитритокобальтат (III) натрия.

Нейтральные комплексы:

1. Сначала называют координационное число.

2. Затем лиганды.

3. Русское название комплексобразователя в именительном падеже без указания валентности.

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ – триамминтринитритокобальт

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – диамминдихлороцинк

Иногда комплексные соединения называют по фамилиям ученых, открывших их.

$\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ – реактив Несслера (тетраиодомеркуриат (II) калия)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ – соль Чугаева (хлорид пентаамминхлороплатины (IV))

Также дают название по цвету: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – желтая кровяная соль, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – красная кровяная соль.

По химическим свойствам комплексные соединения:

Кислоты – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$;

Основания – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;

Соли – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$;

Неэлектролиты – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

7.3 Изомерия и устойчивость комплексных соединений

Изомеры – вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но обладающие различным строением, а значит и различными свойствами.

У комплексных соединений различают следующие виды изомерии:

1. Гидратная – различное распределение молекул воды. Соединения имеют одинаковый химический состав, но разное строение и свойства:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквахрома (III) – фиолетового цвета,

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]3\text{H}_2\text{O}$ – тригидрат триакватрихлорохрома (III) – зеленого цвета;

2. Ионизационная – различное распределение ионов:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ – сульфат пентаамминбромкобальта (III),

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ – бромид пентаамминсульфатокобальта (III).

3. Геометрическая (цис-транс изомерия) – разное расположение лиганд относительно друг друга во внутренней сфере.

Например, диамминтетрахлороплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

В первом соединении молекулы аммиака размещены по одну сторону от комплексообразователя (рис. 34). Такие соединения называют цис-изомерами. Во втором соединении – по диагонали. Такие соединения называют транс-изомерами.

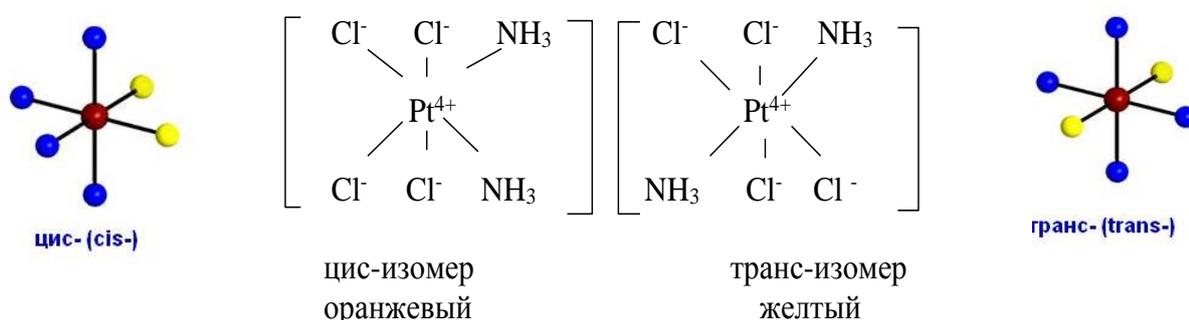


Рисунок 34 – Геометрическая изомерия

Если в соединении все 6 лиганд одинаковые или только один разный, то изомерия отсутствует.

Опытным путем установлено, что молекула NH_3 , находясь в транс-положении к атому Cl , связана с комплексообразователем слабее, чем остальные. И легко замещается атомом Cl .

Использование этой закономерности трансвлияния, открытой академиком И.И. Черняевым, дало возможность синтезировать большое число новых комплексных соединений.

Мы с вами рассмотрели три вида изомерии, но существуют и другие.

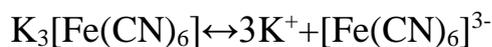
Устойчивость комплексных соединений. Комплексные соединения по своему составу похожи на двойные соли. Двойные соли в водных растворах полностью диссоциируют на составляющие их ионы. Например, квасцы:



Комплексные соединения могут быть электролитами и неэлектролитами. Комплексные соединения неэлектролиты – в водных растворах диссоциации не подвергаются. У них отсутствует внешняя сфера комплекса. Например, $[Zu(NH_3)_2Cl_2]$. В водной среде такие молекулы гидратируются как единое образование.

Комплексные соединения электролиты – при диссоциации в водных растворах образуют комплексные ионы. Диссоциация комплексных молекул протекает по линии раздела внутренней и внешней сфер (*первичная диссоциация*).

Например,

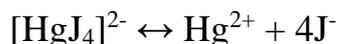


Такая диссоциация протекает полностью, ионы гидратируются.

Комплексные ионы различных комплексных соединений по прочности и стойкости значительно отличаются друг от друга.

Одни в водных растворах практически не диссоциируют. Например, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$.

Другие комплексные ионы менее устойчивы и в водных растворах в незначительной степени могут диссоциировать на составляющие их ионы (*вторичная диссоциация*).



Эта диссоциация протекает ступенчато.

Диссоциация комплексных ионов процесс обратимый. Применим закон действующих масс для написания константы равновесия этих процессов:

$$K = \frac{[Hg^{2+}][J^-]^4}{[[HgJ_4]^{2-}]}$$

Эта константа характеризует устойчивость комплексных ионов в растворе и называется константа нестойкости ($K_{нест.}$).

Чем меньше значение $K_{нест.}$, тем более прочен комплекс.

Обратная величина константе нестойкости – константа устойчивости:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{1}{K_{\text{нест.}}} \quad K_{\text{уст.}} = \frac{[[\text{HgI}_4]^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}$$

Чем больше значение $K_{\text{уст.}}$, тем более прочен комплекс.

Экспериментально доказано, что в концентрированных растворах двойных солей наряду с простыми ионами имеются и комплексные. Некоторые комплексные ионы также не лишены свойства частично диссоциировать с образованием более простых ионов. Таким образом, эти группы соединений представляют собой крайние типы соединений высшего порядка.

Обычно к комплексным соединениям относят молекулярные соединения, в состав которых входят более или менее прочные сложные ионы, существующие как в кристаллах, так и в растворах.

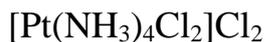
7.4 Методы установления координационных формул комплексных соединений

Существует ряд методов установления координационной формулы комплексного соединения.

1) **С помощью реакций двойного обмена.** Таким путем была доказана структура следующих соединений платины: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$.

а) $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ – при действии раствором AgNO_3 весь хлор выпадает в осадок. Все 4 Cl^- находились во внешней сфере и, следовательно, внутренняя сфера состоит только из молекул аммиака: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$

б) $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ – AgNO_3 осаждает только половину хлора, т.е. во внешней сфере 2 Cl^- , а остальные во внутренней.



в) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ – нет осадка с AgNO_3 , весь хлор во внутренней сфере.



г) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ – нитрат серебра не осаждает ионы хлора. Установлено с помощью обменных реакций, что в растворе имеются ионы калия.



2) По молярной электрической проводимости разбавленных растворов.

Она определяется зарядом и числом образованных ионов.

3) **Рентгеноструктурный метод.** Формула комплексного соединения, находящегося в кристаллическом состоянии, может быть установлена путем взаимного положения атомов и молекул в кристалле. Для этого требуется вырастить крупный неискаженный кристалл. Это не всегда возможно.

Существуют и другие физико-химические методы.

7.5 Значение комплексных соединений

Комплексных соединений известно очень много, их значительно больше, чем всех других неорганических соединений. Комплексные соединения встречаются как в живом организме, так и в растениях. Они принимают активное участие в различных биологических процессах: обмене веществ, дыхании, фотосинтезе, ферментативном катализе, биологическом окислении.

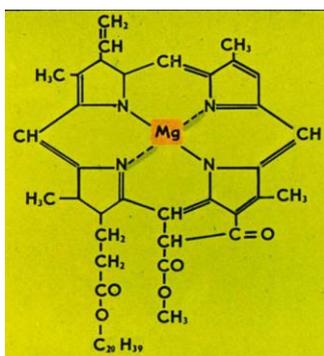
Ионы щелочных и щелочноземельных металлов в виде аквакомплексов находятся в крови, лимфе и тканевых жидкостях. Выполняют в организме важные и многообразные физиологические функции.

Ионы d-элементов находятся в организме в виде комплексов с белками и входят в состав гормонов, ферментов, витаминов и других жизненно важных соединений.

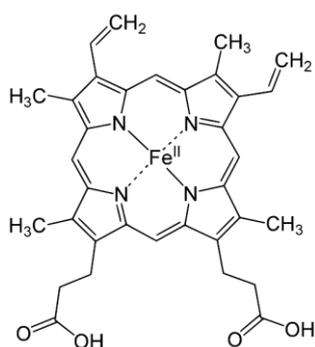
В состав многих биологических систем входят комплексы металлов с порфирином – органическим азотсодержащим 20-членным циклическим соединением.

Хлорофилл (зеленый пигмент растений) содержит комплекс иона Mg^{2+} с 4 атомами азота порфирина (рис. 35).

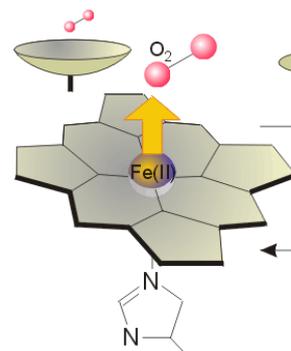
В состав гемоглобина входит комплекс Fe^{2+} с координационным числом равным 6: четыре связи с атомами азота порфирина, одна – с аминокислотным остатком белковой цепи, шестая связь координирует молекулу кислорода (рис. 35). Гемоглобин способен обратимо присоединять кислород и разносить его по кровеносной системе из легких в каждую клетку организма.



хлорофилл



гемоглобин



гемоглобин

Рисунок 35 – Строение хлорофилла и гемоглобина

В состав многих важных ферментов входят комплексообразующие ионы:

Mn^{2+} – в составе 12 ферментов (аргиназа, пируваткиназа),

Cu^{2+} – в составе 30 ферментов (тирозидаза, лизилоксидаза),

Fe^{2+} – в составе 70 ферментов (каталаза, пероксидаза),

Zn^{2+} – в составе более 100 ферментов (карбоангидраза, карбоксипептидаза).

Комплексные соединения Co^{3+} активируют белковый обмен и регулируют состав крови. Витамин B_{12} – комплекс кобальта, участвует в процессах кроветворения.

На стыке биологии и неорганической химии есть научная дисциплина – бионеорганическая химия, которая изучает взаимодействие между ионами биометаллов и биолигандами (протеинами, нуклеиновыми кислотами и другими веществами) в организме.

Значительную часть природных минералов также составляют комплексные соединения. Например, минералы, содержащие алюминий: $Na_3[AlF_6]$ – криолит, $KNa_3[AlSiO_4]_4$ – нефелин.

Комплексные соединения используют в химической промышленности для получения и очистки платиновых металлов, золота, серебра, кобальта, никеля, меди; в процессах разделения редкоземельных элементов, щелочных металлов; в гальваностегии; в области химического анализа для открытия и количественного определения многих элементов.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение комплексных соединений.
2. Укажите положения координационной теории строения комплексных соединений.
3. Кто автор координационной теории?
4. Как даются названия комплексным соединениям?
5. Какие виды изомерии у комплексных соединений?
6. Приведите примеры первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений.
7. Как определить константы устойчивости и неустойчивости комплексных соединений?
8. Какими методами можно установить формулы комплексных соединений?
9. Значение комплексных соединений?
10. В комплексном соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ заряд комплексообразователя:
а) +4 б) -2 в) +2 г) +3
11. В комплексном соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ заряд комплексообразователя:
а) +4 б) -2 в) +2 г) +3
12. Заполнить таблицу. В задании 1 указать комплексообразователь, лиганды, координационное число, внутреннюю и внешнюю сферы по формуле комплексного соединения. В задании 2 составить внутреннюю сферу и формулу комплексного соединения по указанному комплексообразователю, лигандам и координационному числу. Дать названия комплексным соединениям.

№	Комплексообразователь	Лиганды	Координационное число	Внутренняя сфера комплекса	Ионы внешней сферы	Формула комплексного соединения	Название комплексного соединения
1						$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	
2	Zn^{2+}	OH^-	4		Na^+		

8 РАСПРОСТРАНЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ

8.1 Распространение металлов в природе

Среди известных в настоящее время элементов насчитывается 93 металлических элемента. Подгруппы IA; IIA; IIIA; (исключая H и B). В нижней части A подгруппы IV-VII группы – металлы 81-85; 113-117. Элементы B-подгруппы всех групп, все f-элементы – металлические свойства.

Металлы содержатся в ядре Земли и в земной коре, в воде рек и озер, океанов, в организмах человека, животных и растений.

В земной коре преобладают легкие металлы: алюминий, кальций, магний, калий, натрий.

На больших глубинах Земли количество металлов возрастает. Здесь содержатся главным образом железо, кобальт, никель, титан, платина.

Ядро Земли составляют железо и никель с небольшой примесью кобальта, хрома и неметаллов (фосфора, углерода и серы).

В составе Земли всего элементов 98,59%. Металлы: алюминий – 8,13%, железо – 5,0%, кальций – 3,63%, натрий – 2,83%, калий – 2,59%, магний – 2,0%. Неметаллы: кислород – 46,6%, кремний – 27,72%.

Металлическая кристаллическая решетка. В узлах пространственной кристаллической решетки металла расположены положительные ионы, а между ними перемещаются свободные электроны – электронный газ.

Переходя от одного положительного иона к другому, они как бы осуществляют связь между ионами и превращают кристалл металла в единое целое. Внутреннее строение металлов позволяет объяснить их общие свойства.

8.2 Физические свойства металлов

1. *Твердое состояние* (кроме Hg). Твердость различна. Наиболее твердые – VIB подгруппа – хром, молибден, вольфрам, сиборгий. Хром приближается к

алмазу. Наименьшая твердость – IA подгруппа – литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций.

2. **Металлический блеск** – отражение световых лучей. В мелкораздробленном состоянии металлы данное свойство теряют, алюминий и магний – сохраняют. Интенсивность зависит от доли поглощаемого веществом света; чем меньше света поглощает металл, тем ярче его блеск. Серебро и палладий используют для изготовления зеркал. На свойстве металлов полностью отражать радиоволны основана радиолокация.

3. **Электрическая проводимость**. Лучшая проводимость – Ag, Cu; худшая – Pb и Hg. При нагревании – электрическая проводимость падает, при охлаждении – растет. Около абсолютного нуля стремится к бесконечности – явление сверхпроводимости.

4. **Теплопроводность** наибольшая у металлов с наилучшей электропроводимостью – Ag, Cu.

5. **Фотоэлектрический эффект** – свойство металлов выбрасывать электроны под действием электромагнитных волн (света), обусловлен тем, что валентные электроны слабо удерживаются атомами. Чем слабее связаны эти электроны в атоме, тем меньше энергии требуется для их отрыва. Поэтому фотоэлектрический эффект лучше всего выражен у щелочных металлов (IA-группы), способных излучать электроны не только под действием ультрафиолетовых лучей, но также лучей видимого света.



Генрих Рудольф Герц
1857-1894 гг.

Внешний фотоэффект был открыт **Г. Герцем** в **1887 г.** При работе с открытым резонатором он заметил, что при освещении ультрафиолетом цинковых разрядников прохождение искры заметно облегчается.

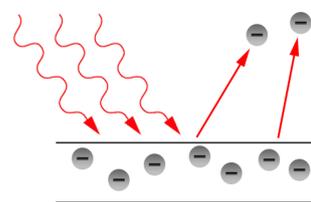


Рисунок 36 –
Фотоэффект

1) **Пластичность.** Металлы легко деформируются. Прокатываются в листы, вытягиваются в проволоку, поддаются ковке, штамповке, прессованию. Пластичность обусловлена тем, что под внешним воздействием одни слои ионов легко смещаются по отношению к другим без разрыва. Наиболее пластичны – Au, Ag и Cu. Из 1 г золота удается получить проволоку длиной 3 км. Металлы теряют пластичность в сплавах и послековки, нарушающих правильное строение кристаллов.

2) **Плотность** – до 5 г/см^3 – легкие, остальные – тяжелые. Легкие – легкоплавкие, тяжелые – тугоплавкие. В А подгруппе – температура плавления снижается, а в В подгруппе – растет. Самый тугоплавкий металл – вольфрам.

3) **Магнитные свойства.** Все вещества, помещенные в магнитное поле, приобретают магнитные свойства (намагничиваются) и изменяют внешнее поле. Свойства диамагнитные – выталкивание из магнитного поля, парамагнитные – втягивание магнитным полем. Диамагнитные – Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Zr. Парамагнитные – Sc, Ti, Cr, Mo, Mn, Pt и др. Железо, кобальт и никель – обладают ферромагнетизмом, т.е. особенно высокая магнитная восприимчивость, очень большое усиление внешнего поля.

4) В технике подразделяют: черные, цветные, драгоценные или благородные, редкие, щелочные и щелочноземельные металлы.

Черные (Fe и его сплав): стали $< 2,14\%$, чугуны $> 2,14\%$. Цветные – остальные металлы (алюминий, медь, свинец, олово, серебро и др.).

Драгоценные или благородные металлы: Au, Ag, Pt, спутники платины – палладий, рутений, родий, осмий и иридий. Цены на мировом рынке меняются, но практически всегда цена на платину выше цены на золото. Наибольшей стоимостью оцениваются родий, рутений, иридий, осмий. Самым дорогим благородным металлом является родий.

Редкие: титан, германий, цирконий, лантан, индий, бериллий, ванадий, молибден.

Щелочные: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций.

Щелочноземельные: магний, кальций, стронций, барий, радий.

8.3 Химические свойства

Для атомов металлов характерно небольшое число электронов на внешнем уровне (1 или 2), поэтому атомы металлов их легко отдают, проявляя свойства сильных восстановителей (низкие энергии ионизации).

1. *Вытеснение одних металлов из их соединений другими металлами.*

Это свойство впервые подробно изучено **Н.Н. Бекетовым** в **1865 г.**, расположившим металлы по убыванию их химической активности – вытеснительный ряд или ряд активности.

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ/ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au

активность металлов уменьшается

Слева направо уменьшается химическая активность нейтральных атомов и возрастает способность ионов к присоединению электронов. Каждый металл этого ряда вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей. Например: $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$

2. *Взаимодействие с кислородом.* Большинство металлов непосредственно соединяется с кислородом, например: $4Li + O_2 = 2Li_2O$.

Металлы средней активности взаимодействуют с кислородом при нагревании, например: $2Fe + O_2 = 2FeO$.

Малоактивные металлы (Ag, Au, Pt) не окисляются кислородом даже при нагревании.

3. *Взаимодействие с неметаллами.* Многие металлы активно взаимодействуют с серой, образуя сульфиды, например: $Zn + S = ZnS$. В атмосфере галогена фтора горят металлы: натрий, калий, кальций, магний, алюминий, даже золото и платина, если их нагреть до 300°C. При этом образуются фториды.

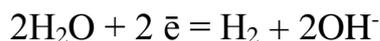
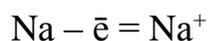
Почти все металлы непосредственно соединяются с хлором, например, нагретый натрий сгорает в атмосфере хлора с образованием хлорида натрия:



Металлы реагируют с фосфором, образуя фосфиды, например:
 $3\text{Mg} + 2\text{P} = \text{Mg}_3\text{P}_2$

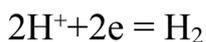
4. Взаимодействие металлов с водой. Реакция идет до конца, если образующийся гидроксид растворим в воде (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и т.д.), например: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

Процесс является окислительно-восстановительным:



5. Взаимодействие металлов с кислотами. Металлы, стоящие в ряду активности левее водорода, могут вытеснять его из разбавленных кислот.

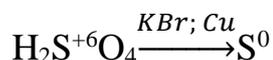
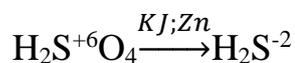
$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$, при этом окислителем является водород.



Металлы, стоящие справа от водорода, не вытесняют его из кислот.

Если анион кислоты обладает более сильными окислительными свойствами, чем катион водорода (например, HNO_3 и концентрированная H_2SO_4), то при взаимодействии с металлами окислителем является не водород, а кислотный остаток.

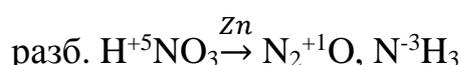
В зависимости от активности металлов получают различные продукты восстановления. Например, серная кислота и активный металл – сероводород, серная кислота и неактивный металл – сера.



Металлы, которые при взаимодействии с кислотой образуют нерастворимую соль, пассивируются. Например, концентрированная серная кислота пассивирует железо.

При взаимодействии металлов с азотной кислотой металлы окисляются с образованием нитратов. Окислителем выступает нитрат-ион. В зависимости от активности металла и концентрации кислоты продукты восстановления будут

разные: концентрированная кислота и неактивный металл – $N^{+4}O_2$, концентрированная кислота и активный металл – $N^{+2}O$, разбавленная кислота и неактивный металл – $N^{+2}O$, разбавленная кислота и активный металл – $N_2^{+1}O$, $N^{-3}H_3$. Концентрированная азотная кислота не действует на железо, хром, алюминий, золото, платину, иридий, тантал, т.к. идет пассивация металлов.



6. Взаимодействие металлов с раствором щелочи. Амфотерные металлы (Be, Zn, Al, Cr, Sn, Pb) взаимодействуют с растворами щелочей в две стадии. По первой стадии происходит восстановление водорода из воды и образуется нерастворимый в воде амфотерный гидроксид, например:



Во второй стадии, получившийся амфотерный гидроксид взаимодействует со щелочью, образуется комплексная соль – тетрагидроксобериллат (II) калия:



8.4 Металлы в организме человека

Анализы показали, что количество отдельных химических элементов и их соотношение в здоровом организме различных людей примерно одинаково.

Существует мнение о том, что в организме человека можно обнаружить практически все элементы периодической системы Д.И. Менделеева. И то, что в живом организме каждый химический элемент выполняет какую-то биологическую функцию. Возможно, что эти предположения подтвердятся.

В организме человека металлы составляют около 3% (по массе). Если массу человека принять за 70 кг, то на долю металлов приходится 2,1 кг. По отдельным металлам масса распределяется следующим образом: Ca – 1700 г, K – 250 г, Na – 70 г, Mg – 42 г, Fe – 5 г, Zn – 3 г. Остальное приходится на микроэлементы.

По концентрации элемента различают:

выше $10^{-2}\%$ – макроэлемент,

10^{-3} - $10^{-5}\%$ – микроэлементы,

ниже $10^{-5}\%$ – ультрамикроэлемент.

Неорганические вещества в живом организме находятся в различных формах. Большинство ионов металлов образуют соединения с биологическими объектами (органическими соединениями).

Соли металлов необходимы для нормального функционирования живых организмов. Это подтвердили и опыты по бессолевой диете. Из пищи промыванием водой удаляли соли. Питание такой пищей приводило к гибели животных.

Известны значения следующих металлов:

Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, V, Cr, Ni, Cd, Ag.

Металлы входят в состав ферментов.

Железо входит в состав гемоглобина крови, обратимо связывающие молекулярный кислород. У взрослого человека в крови содержится около 2,6 г железа. В процессе жизнедеятельности в организме происходит постоянный распад и синтез гемоглобина. Для восстановления железа необходимо суточное поступление около 25 мг. Самое большое содержание железа в лесной землянике.

Недостаток железа приводит к анемии.

Избыточное железо накапливается в поджелудочной железе, печени, сердечной мышце, оказывая негативное влияние на эти органы. Основным симптомом избытка железа выступает пигментация в подмышечной области и на ладонях.

Медь является одним из важнейших микроэлементов. В организме человека содержание меди составляет 100-200 мг, около 50 % всей меди находится в мышцах, 10 % – в печени. Она служит компонентом ферментов, обладающих окислительно-восстановительной активностью, участвует во многих окислительно-восстановительных процессах. Играет важную роль в

метаболизме железа (в образовании гемоглобина и созревании эритроцитов), повышает усвоение белков и углеводов, поддерживает эластичность стенок кровеносных сосудов и др.

Недостаток Cu – деструкция кровеносных сосудов, считают, что дефицит Cu – причина раковых заболеваний.

Избыток Cu – нарушение психики и паралич некоторых органов (болезнь Вильсона).

Установлено повышенное содержание *серебра* в мозге человека, в железах внутренней секреции, печени, почках, костях. Суточный рацион человека должен содержать около 0,88 мг серебра. Накапливают некоторые растения – огурец, капуста. Бактерицидные бумажки – пропитаны AgNO_3 или AgCl – смачивают водой и накладывают на раны, ссадины, ожоги.

Функция ионов *лития и рубидия* пока не ясна. Но есть сведения, что введением их в организм удается лечить одну из форм маниакально-депрессивного психоза.

В настоящее время установлено, что всем живым организмам присуще явление **ионной асимметрии** – неравномерное распределение ионов внутри и вне клетки.

Например, внутри клеток мышечных волокон, сердца, печени, почек имеется повышенное содержание ионов K^+ по сравнению с внеклеточным. Концентрация ионов Na^+ , наоборот, выше вне клетки, чем внутри нее. Наличие градиента концентраций K^+ и Na^+ – экспериментально установленный факт. Исследователей волнует загадка о природе **калий-натриевого насоса** и его функционировании. Над решением этого вопроса работают и у нас, и за рубежом. Интересно, что по мере старения организма градиент концентраций ионов калия и натрия на границе клетки падает. При наступлении смерти концентрация калия и натрия внутри и вне клетки сразу же выравнивается.

8.5 Распространение неметаллов в природе

В Периодической системе если провести диагональ от бериллия к астату, то справа вверх по диагонали в главных подгруппах будут находиться неметаллы. Элементы, расположенные вблизи диагонали, например, бериллий, алюминий, титан, германий, сурьма, обладают двойственным характером и относятся к металлоидам.

Химических элементов-неметаллов всего 16. Элементы 8 группы – инертные газы, имеют полностью завершённый внешний электронный слой, их иногда относят к неметаллам, но формально, по физическим признакам.

Неметаллы – химические элементы, атомы которых принимают электроны для завершения внешнего энергетического уровня, образуя при этом отрицательно заряженные ионы.

Практически все неметаллы имеют большое число электронов на внешнем энергетическом уровне от 4 до 7. Для них характерны высокие значения электроотрицательности и окислительные свойства.

Немолекулярное строение у углерода, бора и кремния. У этих неметаллов атомные кристаллические решетки, поэтому они обладают большой твердостью и высокими температурами плавления. **Молекулярное строение** у F_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , N_2 , I_2 , S_8 , в твердом состоянии для них характерны молекулярные решетки. При обычных условиях это газы (F_2 , O_2 , Cl_2 , N_2), жидкости (Br_2) или твердые вещества (I_2 , S_8) с низкими температурами плавления.

Неметаллы чаще находятся в химически связанном виде: вода, минералы, горные породы, различные силикаты, фосфаты, бораты.

Кислород и кремний составляют 76% от массы земной коры.

Неметаллы составляют 98,5% от массы растений и 97,6% от массы человека.

Из углерода, водорода, кислорода, серы, фосфора и азота состоят все важнейшие органические вещества, они являются элементами жизни.

Водород и гелий – основные элементы Вселенной, из них состоят все космические объекты, включая Солнце.

Газообразные: фтор, хлор, кислород, азот, водород.

Твёрдые: йод, астат, сера, селен, теллур, фосфор, мышьяк, углерод, кремний, бор.

Жидкие: при комнатной температуре существует бром.

У некоторых неметаллов наблюдается проявление аллотропии. Например, углерод образует четыре аллотропные модификации: графит, алмаз, карбин, фуллерен.

8.6 Элементы главной подгруппы VII группы

В VII группу главную подгруппу входят элементы: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), йод (I) и астат (At). Эти элементы называются галогенами. В переводе с греческого галоген означает «солерод», то есть «солерождающие». Это название они получили за свойство непосредственно соединяться с металлами и образовывать типичные соли – галиды (фториды, хлориды и т.д.).

Элементы 2 и 3 периодов типичные неметаллы: фтор, хлор. У элемента 4 периода – брома – сильнее выражены неметаллические свойства. У элемента 5 периода – йода – неметаллические и металлические свойства проявляются приблизительно в одинаковой степени. Для элемента 6 периода – астата – характерно преобладание металлических свойств.

Атомы галогенов имеют 7 \bar{e} на внешнем уровне – s^2p^5 . До завершения оболочки им не достаёт только 1 \bar{e} . Поэтому галогены – сильнейшие окислители. Легко превращаются в отрицательные ионы – s^2p^6 .

Фтор в своих соединениях всегда находится в степени окисления -1. Остальные галогены проявляют различные степени окисления от -1 до +7. За исключением некоторых оксидов, все соединения галогенов соответствуют нечетным степеням окисленности. Такая закономерность обусловлена возможностью последовательного возбуждения спаренных электронов в атомах Cl, Br, I и At на d-подуровень, что приводит к увеличению числа электронов, принимающих участие в образовании ковалентных связей до 3, 5 или 7.

Молекулы галогенов состоят из 2 атомов: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , соединённых между собой ковалентной неполярной связью, возникает одна общая электронная пара.

В простых веществах они одновалентны. Кристаллическая решетка галогенов молекулярного типа.

С увеличением в ряду F ... At радиуса атомов возрастает межмолекулярное взаимодействие, что обуславливает возрастание температуры плавления и кипения галогенов.

В ряду Cl₂-Br₂-I₂ прочность связи между атомами в молекуле постепенно уменьшается.

Фтор выпадает из общей закономерности: прочность связи между атомами в его молекуле меньше, чем у хлора. Такие аномальные свойства фтора можно объяснить отсутствием d-подуровня во внешнем электронном слое его атома. В молекуле хлора и других галогенов есть свободные d-орбитали, и поэтому между атомами имеет место дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие, упрочняющее связь.

Фтор и хлор в свободном виде не встречаются, распространены только в виде соединений с металлами. Йод повсюду встречается на Земле, но в малых количествах и только в виде соединений (с натрием, калием, магнием). Содержится в морской воде (до 2 мг/л). В водорослях – ламинарии – 100 мг/л.

Фтор – зеленовато-желтый газ с резким запахом, хлор – зеленовато-желтый газ с резким запахом, в 2,5 раза тяжелее воздуха.

Свободный йод – темно-синие кристаллы с металлическим блеском и резким запахом. «Йодос» – в переводе фиолетовый.

Химические свойства

1. Галогены малорастворимы в воде.

2. Водородные соединения галогенов – галогеноводороды или галоводороды. Химическая связь – ковалентная полярная: общая электронная пара смещена к атому галогена как более электроотрицательному. Прочность химической связи в молекулах галогеноводородов падает в ряду HF ... HI.

С уменьшением прочности связи в молекулах галогеноводородов падает и их устойчивость к нагреванию. Термическая диссоциация HF происходит лишь при температуре более 3500°C, а HI распадается уже при 300°C.

Галогеноводороды – бесцветные газы с резким запахом. Хорошо растворимы в воде. Растворение сопровождается диссоциацией по кислотному типу, причем только HF диссоциирована слабо, остальные принадлежат к числу сильных кислот.

На воздухе концентрированные растворы галогеноводородов дымят из-за выделения галогеноводородов, образуется с водяными парами воздуха туман, который состоит из мелких капелек соответствующих кислот.

3. Галогены образуют ряд соединений с кислородом. Но эти соединения не устойчивы и получаются только косвенным путем. Наиболее устойчивы соли кислородных кислот, наименее – оксиды и кислоты. Во всех кислородосодержащих соединениях галогены, кроме фтора, проявляют положительную степень окисления, достигающую семи.

Фтор содержится в организмах животных и человека, например, в составе костей и зубной эмали. В организм фтор поступает с питьевой водой (норма 0,8 мг/л). Недостаток соединений фтора в питьевой воде вызывает разрушение зубов. Среди растений относительно богаты фтором лук и чечевица.

Фтор особенно ядовит по сравнению с другими галогенами. Токсическая доза – 20 мг, летальная доза – 2 г. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фтора в воздухе рабочей зоны производственных помещений 0,15 мг/м³, в воде водоемов 1,5 мг/л, в почве 2,8 мг/кг. При вдыхании в небольших количествах вызывает отек легких, в больших – разрушение легочной ткани и смерть. В истории известен ряд случаев тяжелых отравлений со смертельным исходом ученых химиков при работе с фтором, свойства которого были не изучены.

Хлор – ядовит. Во время первой мировой войны применяли как боевое отравляющее вещество. ПДК в воздухе – не более 1 мг/м³. Отравление хлором вызывает легочное и бронхиальное заболевания. Противоядие смесь паров этанола с эфиром или водяные пары с примесью нашатырного спирта. Снять одежду, она поглощает хлор.

Йод регулирует обмен веществ. Накапливается в организме человека, в щитовидной железе – 20 мг, гормон – тироксин. Недостаток йода вызывает

заболевание – эндемический зоб. Для предотвращения заболевания применяют йодированную поваренную соль.

Йод наименее ядовит из всех галогенов. ПДК паров йода в воздухе 1 мг/м³. Меры первой помощи те же, что и у хлора.

Применение фтора. Для получения фторопроизводных углеводородов: смазочные вещества, пластические массы (тефлон), жидкости для холодильных машин (фреон или хладон).

Применение хлора.

1) В производстве соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоритов и хлоратов и др. соединений.

2) Для отбеливания тканей и целлюлозы.

3) Для стерилизации питьевой воды и обеззараживания сточных вод.

4) В цветной металлургии – хлорирование руд.

5) Для получения хлорорганических продуктов: а) растворители – дихлорэтан, четыреххлористый углерод – применяются для экстракции жиров и обезжиривания металлов; б) для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур; в) различные пластические массы, синтетические волокна, каучуки, заменители кожи (павинол).

В небольших количествах хлор может излечить заболевания верхних дыхательных путей, т.к. губительно действует на бактерии.

Применение йода: в медицине, в фотографии и в производстве красок.

Йодная настойка – 5-10% раствор йода в этаноле (йодная тинктура) – антисептическое и кровоостанавливающее средства. Входит в состав ряда фармацевтических препаратов.

8.7 Элементы VI группы главной подгруппы

Элементы VI группы главной подгруппы: кислород, сера, селен, теллур и полоний. Все, кроме полония, имеют неметаллический характер и называются халькогены, что означает «образующие руды».

Элементы 2 и 3 периодов типичные неметаллы: кислород, сера. У элемента 4 периода – селена, сильнее выражены неметаллические свойства. У элемента 5 периода – теллура, неметаллические и металлические свойства проявляются приблизительно в одинаковой степени. Для элемента 6 периода – полония, характерно преобладание металлических свойств.

Атомы элементов содержат по 6 электронов на внешнем уровне: два на s-орбиталях, четыре – на p-орбиталях. Два электрона в p-состоянии не спарены. У атома кислорода на внешнем уровне нет d-подуровня, поэтому валентность кислорода равна 2. У остальных элементов этой подгруппы имеется d-подуровень, при поступлении энергии извне происходит переход p- и s-электронов на этот подуровень, и они могут проявлять валентность 2, 4 и 6.

Кислород является самым распространенным элементом в природе. Земная кора, атмосфера и водная оболочка земли состоят примерно на 49% из кислорода. В земной коре его содержится 54,9 ат. %. В свободном состоянии он находится в воздухе, составляет 23% по массе или 21% по объему. Связанный кислород входит в состав воды (85,8% по массе), минералов, горных пород, находится в клетках животных и растительных организмов. Большинство организмов получают энергию, необходимую для их жизни, за счет окисления различных веществ кислородом.

Кислород образует два простых вещества: кислород O_2 и озон O_3 . Озон образуется во время грозных разрядов, присутствует в воздухе хвойных лесов, выделяясь при окислении некоторых органических веществ, например, скипидара, смолистых веществ и т.п.

Сера – хрупкое кристаллическое вещество желтого цвета, хорошо растворима в сероуглероде, бензоле, анилине, не растворяется в воде.

В земной коре серы около 0,1% (масс.). У серы несколько аллотропических модификаций: ромбическая (октаэдрическая), призматическая (моноклинная) и пластическая. Аллотропия серы обусловлена различным строением молекул S_8 .

Встречается сера в свободном состоянии и в виде соединений. Месторождения самородной серы имеются на Волге, на Кавказе и Камчатке.

С вулканическими газами выделяются SO_2 и H_2S . Сероводород содержится в водах минеральных источников (Мацеста, Пятигорск) и в Черном море на глубине более 200 м.

Сера входит в состав белков растений и животных. Особенно богаты серой белки волос человека, шерсти, перьев, копыт, рогов. Соединения серы сообщают горький вкус и острый запах хрену, луку и чесноку.

Химические свойства

1. С водородом. Для неметаллов главной подгруппы VI группы характерны летучие водородные соединения общей формулой H_2R . При этом полярность и прочность связи ослабевает от H_2O к H_2Te . Все водородные соединения, кроме воды, являются газообразными веществами. Водные растворы H_2S , H_2Se , H_2Te являются слабыми кислотами.

2. С кислородом. Образуют два оксида – ЭO_2 , ЭO_3 .

Кислоты $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ – неустойчивы, проявляют и окислительные и восстановительные свойства.

Кислоты $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ – более устойчивы, в реакциях ведут себя только как окислители.

Применение кислорода. С помощью кислорода в технике получают много химических продуктов: кислоты (серную, азотную, уксусную), спирт этиловый, удобрения, лекарства и т.д.

Кислородом пользуются для получения высоких температур при резке и сварке металлов. Избыточная подача кислорода – резка, недостаточная подача кислорода – сварка.

Широко применяется кислород в металлургии. Обогащенное кислородное дутьё ускоряет реакцию горения и уменьшает потери тепла с отходящими газами. Впервые идея введения в металлургию процессов дутья была высказана **Д.И. Менделеевым** и осуществлена в нашей стране.

Жидкий кислород в смеси с горючими веществами применяется в качестве взрывного вещества при подрывных работах.

В медицине применяют кислород для вдыхания при заболеваниях, связанных с нарушением функций дыхания и окислительных процессов, а также при отравлениях угарным газом, синильной кислотой, хлороформом, фосгеном и др. Смесь из 95% кислорода и 5% углекислого газа называется карбоген, используется в медицине для возбуждающего действия на дыхательный центр.

На окислительных свойствах озона основано его применение для дезинфекции воздуха, обеззараживания воды, отбеливания тканей.

Применение серы.

1. Элементарная сера не токсична для животных, но убивает грибки. Для опыливания растений против грибковых заболеваний и некоторых вредителей.
2. Сжигая серу, окуривают зернохранилища, склады, теплицы.
3. В ветеринарии применяют серные мази для лечения кожных заболеваний.
4. В составе многих медицинских препаратов (сульфидина, сульфазола).
5. Вулканизация каучука.
6. Для изготовления черного пороха, сероуглерода, спичек (в головке) и некоторых красителей.

8.8 Элементы главной подгруппы V группы

В главную подгруппу V группы входят р-элементы: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Атомы этих элементов имеют на внешнем уровне по 5 \bar{e} – s^2p^3 . На s-подуровне электроны спарены, на p-подуровне все 3 \bar{e} неспаренные. При возбуждении атомов происходит распаривание s-электронов и переход одного из них в d-подуровень. Исключение составляют атомы азота, внешние электроны его не имеют d-подуровня.

Азот и фосфор – типичные неметаллы. У астата сильнее выражены неметаллические свойства. У сурьмы неметаллические и металлические свойства проявляются приблизительно в одинаковой степени. Для висмута характерно преобладание металлических свойств.

Азот – бесцветный газ, не имеющий запаха. Мало растворим в воде. В 100 объемах воды при температуре 20°C растворяется 1,5 объема азота. Немного легче воздуха: масса 1 л азота равна 1,25 г (воздуха 1,29 г).

Природный азот состоит из двух изотопов ^{14}N (99,635%) и ^{15}N (0,365%).

Азот является главной составной частью воздуха, в котором содержится азота по объему 78% или по массе 75%. Запасы азота в атмосфере остаются постоянными. Общее содержание азота в земной коре (включая гидросферу и атмосферу) составляет 0,04%. Большая часть азота в природе находится в свободном состоянии. Из минералов промышленное значение имеют чилийская селитра NaNO_3 и индийская селитра KNO_3 .

При образовании молекулы азота образуются 3 электронные общие пары. Молекула азота очень прочна, поэтому активизировать азот трудно. Этим объясняется его химическая устойчивость.

Фосфор – твердое вещество. Содержание его в земной коре составляет около 1% (масс). Он имеет только один природный изотоп ^{31}P , получены также искусственные радиоактивные изотопы. Вследствие легкой окисляемости фосфор в свободном состоянии в природе не встречается. Но образует большие залежи минералов: фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатит общая формула $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$.

В переводе с греческого слово «фосфор» означает «светоносец». Это название он получил за свойство светиться в темноте.

Фосфор образует четыре аллотропные модификации: белый, красный, фиолетовый и черный фосфор.

Белый фосфор ядовит, окисляется на воздухе и светится в темноте, загорается при 50°C и самовоспламеняется. Остальные модификации фосфора не ядовиты, медленно окисляются на воздухе, не светятся в темноте, загораются при высокой температуре (красный – 260°C, фиолетовый и черный – 490°C).

Фосфор входит в состав некоторых белков растительного и животного происхождения. В растениях содержится, главным образом, в белках семян и плодов; в животных организмах – в белках молока, крови, мозговой и нервной тканей.

Организм человека содержит около 1,5 кг фосфора, из них 1,4 кг в костях, 130 г в мышцах и 12 г в нервной ткани. В виде кислотного остатка фосфорной кислоты фосфор входит в состав нуклеиновых кислот. Эти кислоты принимают непосредственное участие в процессах передачи наследственных свойств живой клетки.

Химические свойства

1. С водородом. Водородные соединения ЭН₃, степень окисления -3, например: NH₃.

В водных растворах гидриды не отщепляют ионы Н и не проявляют кислотных свойств. Молекулы гидридов имеют форму треугольных пирамид. От азота к висмуту уменьшаются электрические моменты диполей (т.е. их полярность) и устойчивость гидридов, но растет их восстановительная активность.

2. С кислородом. В кислородных соединениях проявляется степень окисления +3; +5. Имеют высшие оксиды типа Э₂О₅, например: N₂О₅.

3. С галогенами. Свойственно образование галогенидов типа ЭГ₃, например, NCl₃, PCl₃.

Применение азота: производство аммиака; создание инертной среды в некоторых процессах; азотом насыщают (азотируют) поверхность стальных изделий для сообщения ей большей твердости.

Применение азотной кислоты: производство красителей, лекарств, удобрений, взрывчатых веществ, пластмасс.

Применение фосфора: производство удобрений (суперфосфат) и фосфорорганических препаратов, уничтожающих насекомых – вредителей (тиофос, карбофос, хлорофос); производство спичек – красный фосфор содержится в массе, которая наносится на спичечную коробку; производство моющих средств; белым фосфором наполняют зажигательные снаряды и бомбы, а также гранаты, предназначенные для получения дымовых завес.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Где распространены металлы и неметаллы в природе?
2. Место расположения металлов и неметаллов в Периодической системе?
3. Физические и химические свойства металлов?
4. Химические свойства неметаллов?
5. Какие металлы встречаются в организме человека?
6. По твердости к алмазу приближается элемент:
 - а) натрий
 - б) хром
 - в) цезий
 - г) вольфрам
7. В мелкораздробленном состоянии сохраняют металлический блеск:
 - а) серебро, золото
 - б) хром, палладий
 - в) алюминий, магний
 - г) железо, рубидий
8. Фотоэлектрический эффект лучше всего выражен у элементов:
 - а) IA-группы
 - б) IV-группы
 - в) IIА-группы
 - г) IIВ-группы
9. Не окисляются кислородом даже при нагревании металлы:
 - а) натрий, калий, барий
 - б) железо, кальций, хром
 - в) свинец, олово, магний
 - г) серебро, золото, платина
10. Отсутствует d-подуровень во внешнем электронном слое атома:
 - а) хлор
 - б) фтор
 - в) йод
 - г) бром
11. Самый распространенный элемент на Земле:
 - а) азот
 - б) углерод
 - в) кислород
 - г) железо

12. Химическая устойчивость молекулы азота обусловлена:

- а) полярностью связи
- б) образованием двух общих электронных пар
- в) образованием трех общих электронных пар
- г) валентным углом

9 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

9.1 Предмет, задачи и методы аналитической химии

Все окружающие нас разнообразные тела и предметы состоят из различных химических элементов. Определение состава любого исследуемого вещества сводится к установлению: из каких химических элементов оно состоит. Исследование химического состава различных веществ представляет большой научный и практический интерес. Химический состав определяют разнообразными методами.

Науку о методах исследования качественного и количественного состава веществ называют **аналитической химией**.

Аналитическая химия находит широкое применение во всех хозяйственных отраслях в виде аналитического контроля. Например, продукции животноводства, качественного состава воды, содержание токсических веществ в рыбе и водных растениях, показатели агрохимических свойств почвы и качественного состава растениеводческой продукции.

Задачи аналитической химии:

1. развитие теории методов анализа вещества;
2. усовершенствование существующих методов анализа;
3. разработка новых методов анализа;
4. анализ вещества.

Анализ вещества – получение опытным путем данных о химическом составе вещества различными методами.

В аналитической химии проводят следующие анализы вещества.

Элементный анализ – открытие химических элементов и их количество в составе анализируемого вещества.

Функциональный анализ – открытие и определение различных функциональных групп, например, гидроксильной (ОН), аминогруппы (NH₂), карбоксильной (COOH), карбонильной (C=O) и т.д.

Молекулярный анализ – открытие молекул и определение количественных соотношений в анализируемом веществе.

Фазовый анализ – открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему.

Следует различать метод и методику анализа.

Метод анализа вещества – краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества.

Методика анализа – подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают правильность и воспроизводимость анализа.

Правильность анализа – качество анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности результатов анализа.

Воспроизводимость анализа – степень близости друг к другу результатов отдельных определений при анализе пробы материала.

Анализ вещества можно проводить различными методами: физическими, физико-химическими и химическими.

Физические методы – методы анализа определения состава вещества без использования химических реакций. Основаны они на существовании определенной зависимости физических свойств от химического состава.

К числу известных физических методов относятся:

1. спектральный анализ – исследование спектров испускания и поглощения веществ,
2. люминесцентный анализ – наблюдение свечения веществ под действием ультрафиолетовых лучей,
3. рентгеноструктурный анализ – использование рентгеновских лучей,
4. радиохимический анализ – применение радиоактивной метки.

Физико-химические методы – основаны на наблюдении физических явлений при проведении химических реакций.

К ним относятся:

1. колориметрический – изменение интенсивности окраски в зависимости от концентрации,

2. кондуктометрический – по величине электропроводности,
3. потенциометрический – изменение потенциала индикаторного электрода.

Физические и физико-химические методы называются **инструментальными**, их проводят с помощью различных приборов. С ними вы познакомитесь на других предметах, а на практических занятиях по аналитической химии вы будете использовать химические методы.

Химические методы основаны на химических превращениях, происходящих в результате аналитических реакций. Химические методы подразделяются на качественный и количественный анализ.

Качественный анализ – установление состава (элементов или ионов) исследуемого вещества.

Количественный анализ – выяснение количественных соотношений элементов или ионов в исследуемых веществах.

При исследовании неизвестного вещества сначала устанавливают из каких элементов оно состоит, а затем только их массовое соотношение.

Если качественный состав вещества известен, то можно сразу же приступить к количественному анализу.

9.2 Понятия и методы качественного анализа

В основе качественного анализа, т.е. установления состава исследуемого вещества, лежит аналитическая реакция.

Аналитическая реакция – реакция, которая переводит анализируемое вещество в новое соединение, обладающее видимыми внешними признаками (выпадение осадка, выделение газа, изменение окраски).

Реактивы, которые переводят анализирующее вещество в новое соединение, называются **реагентами**.

При анализе обычно имеют дело с водными растворами сильных электролитов. Сильные электролиты полностью ионизированы и при смешивании растворов в реакцию вступают только ионы. Следовательно,

аналитическими реакциями обнаруживаются не химические вещества, а образуемые ими катионы и анионы.

Качественный анализ делится: **1. анализ катионов, 2. анализ анионов.**

Катионы и анионы делятся на группы.

Аналитическая группа ионов – группа, которая с определенным реагентом при определенных условиях дает тождественные аналитические реакции.

Групповой реагент – реагент, реакция взаимодействия которого с ионами данной группы имеет одинаковый внешний эффект (например, выпадение осадка).

Большое значение имеет также специфичность реакции.

Специфическая или частная аналитическая реакция – реакция, присущая только одному иону. Позволяет открыть его в присутствии любых других ионов. Например, реакция обнаружения NH_4^+ действием щелочи при нагревании, т.к. NH_3 выделяется лишь из солей аммония.

Но специфических реакций немного, более распространены **селективные или избирательные реакции**, дающие сходный внешний эффект с несколькими ионами. Подразделяются на характерные и групповые реакции.

Характерные реакции – присущи ограниченному числу ионов. Например, реагент K_2CrO_4 – ионы Ba^{2+} , Pb^{2+} .

Групповые или общие реакции – позволяют выделить отдельную группу ионов.

В качественном анализе анализирующее вещество можно исследовать **дробным или систематическим анализом.**



Николай Александрович Тананаев
1878-1959 гг.

Дробный ход анализа – определение ионов специфическими реакциями в отдельных порциях анализируемого раствора в любой последовательности в присутствии всех компонентов. Разработан **Н.А. Тананаевым.**

Если открытию мешают другие ионы, то применяют **систематический ход анализа** – соблюдается определенная последовательность выполнения аналитических реакций: каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены мешающие ионы.

Химические методы качественного анализа подразделяют по агрегатному состоянию вещества и по количеству анализируемого вещества.

1. Агрегатное состояние вещества. Анализ ведут «сухим» или «мокрым» способом.

«Сухой» способ анализа:

а) *окрашивание пламени горелки.* Например, натрий окрашивает пламя в желтый цвет, калий – в фиолетовый, кальций – в кирпично-красный, барий – в желто-зеленый и т.д.



Флавиан Михайлович
Флавицкий
1848-1917 гг.

б) **метод растирания** твердого анализируемого вещества с твердым реактивом, когда образуются окрашенные соединения или выделяются газы. Метод предложен **Ф.М. Флавицким**. Например, при растирании $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с твердым NH_4CNS появляется красно-бурая окраска роданида железа. При растирании соли аммония с гидроксидом кальция выделяется аммиак.

«Мокрый» способ анализа. Он чаще всего практикуется, основан на реакциях, протекающих в растворах. Исследуемое вещество сначала растворяют в дистиллированной воде или кислотах, затем определяют состав вещества с помощью аналитической реакции.

2. Количество анализируемого вещества. Для анализа берут определенный объем раствора и определенную массу вещества. По количеству анализируемого вещества методы подразделяют на макрометод, полумикрометод, микрометод и ультрамикрометод (табл. 8).

Таблица 8 – Количество анализируемого вещества

Метод	Объем раствора, мл	Масса вещества, г
Макрометод (пробирочный метод)	10-50	0,1-1,0
Полумикрометод	1-10	0,01-0,1
Микрометод (капельный метод)	0,1-0,5	0,001-0,01
Ультрамикрометод	< 0,1	< 0,001

Проводя аналитическую реакцию, строго соблюдают определенные условия, без которых результат не может считаться достоверным.

Условия проведения аналитических реакций в качественном анализе:

1. **Реакция среды.** Например, AgCl не выпадает в осадок в аммиачной среде, т.к. растворим в гидроксиде аммония.

2. **Температура раствора.** Например, многие аналитические реакции выполняют при охлаждении. Некоторые реакции ведут при нагревании.

3. Концентрация.

Высокочувствительная реакция – соединение выпадает в осадок при небольших концентрациях и мало растворимо.

Малочувствительная реакция – образуемое соединение заметно растворимо в воде.

Количественно чувствительность реакций характеризуют двумя величинами: обнаруживаемый минимум и минимальная концентрация.

Обнаруживаемый минимум – наименьшая масса иона, которую удастся обнаружить аналитической реакцией. Выражают в миллионных долях грамма – микрограммах ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$). Например, обнаруживаемый минимум K^+ составляет 0,1 мкг или 10^{-7} г .

Минимальная концентрация показывает, при каком разбавлении раствора аналитическая реакция еще дает положительный результат. Например, минимальная концентрация K^+ 1:10 000, т.е. на 1 г калия должно приходиться не более 10 000 мл воды.

9.3 Классификация катионов и анионов

Существуют различные аналитические классификации катионов по группам: сульфидная (сероводородная), аммиачно-фосфатная и кислотнo-основная. Классификации основаны на химических свойствах катионов, связаны с положением элементов в периодической системе и их электронным строением.

1. *Сероводородная классификация*: 5 аналитических групп по растворимости их карбонатов, сульфидов, хлоридов и гидроксидов. Разработал этот метод **Н.А. Меншуткин**.



Николай Александрович Меншуткин
1842-1907 гг.



Сергей Дмитриевич Бесков
1904-1970 гг.



Бесков С.Д. со своей женой
Слизковской Ольгой Александровной
(1899-1976 гг.)

2. *Кислотно-основная классификация*: отношение катионов к кислотам и щелочам, аммонию. Разработана **С.Д. Бесковым и О.А. Слизковской**. Кислотно-основная классификация подразделяет катионы на 6 групп (табл. 9).

Общепринятой классификации анионов не существует. Мы с вами будем пользоваться разделением анионов на три аналитические группы по растворимости солей бария и серебра (табл. 10).

Таблица 9 – Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент	Полученные соединения	Характеристика группы
1	K^+ Na^+ NH_4^+	-	-	хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
2	Ag^+ Pb^{2+}	HCl (разб.)	осадки: $AgCl$, $PbCl_2$	хлориды нерастворимы в воде
3	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	H_2SO_4 (разб.)	осадки: $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$	сульфаты нерастворимы в воде
4	Zn^{2+} Al^{3+}	NaOH или KOH избыток	в растворе: ZnO_2^{2-} , AlO_2^-	гидроксиды растворимы в избытке щелочи (амфотерные гидроксиды)
5	Fe^{2+} Fe^{3+} Mn^{2+} Mg^{2+}	NaOH или KOH избыток	осадки: $Fe(OH)_2$ $Fe(OH)_3$ $Mn(OH)_2$ $Mg(OH)_2$	гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи (типичные гидроксиды)
6	Cu^{2+} Co^{2+} Hg^{2+}	NH_4OH конц. избыток	в растворе: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	гидроксиды растворимы в избытке раствора аммиака (катионы комплексообразователи)

Таблица 10 – Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Полученные соединения	Характеристика группы
1	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-}	$BaCl_2$ в нейтральной или слабощелоч- ной среде	$BaSO_4$ $BaCO_3$ $Ba_3(PO_4)_2$	нерастворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах (кроме $BaSO_4$)
2	Cl^- , S^{2-} , Br^- , I^-	$AgNO_3$ в присутствии HNO_3	$AgCl$ AgS_2	нерастворимы в воде и в разбавленной HNO_3
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	-	-	растворимы в воде

9.4 Этапы качественного анализа

В общем случае ход качественного химического анализа вещества включает следующие основные этапы:

1. подготовка вещества к анализу;
2. отбор средней и анализируемой пробы;
3. перевод анализируемого образца в раствор (растворение);
4. открытие катионов;
5. открытие анионов.

1. Подготовка вещества к анализу. Твердый анализируемый объект внимательно осматривают, определяя его внешний вид, цвет, запах, степень измельчения (порошок, крупнозернистая или мелкозернистая смесь, сплошная масса и т.д.), наличие кристаллических или аморфных фаз. Затем образец рассматривают в лупу и под микроскопом. Во многих случаях такой внешний осмотр позволяет установить, является ли анализируемый объект однородным, содержит ли он одну или несколько твердых фаз – кристаллических или аморфных, каковы размеры частиц.

По окраске анализируемого образца иногда можно высказать предположения о наличии или отсутствии в нем тех или иных катионов.

Подготовка твердого вещества включает две последовательные операции:

1. измельчение анализируемого материала;
2. просеивание измельченных частиц через сита с определенными размерами отверстий.

Измельчение. Твердый образец растирают в порошок в агатовой или яшмовой (иногда в фарфоровой) ступке или в специальных мельницах.

Просеивание измельченных частиц проводят с использованием сит (например, шелковых или капроновых), различающихся размерами отверстий (круглых, квадратных, многоугольных), через которые просеиваются измельченные частицы. Более крупные частицы, оставшиеся в сите, растирают и просеивают до тех пор, пока весь порошок не пройдет через сито. Полученный порошок тщательно перемешивают (для достижения максимально возможной однородности всей массы).

Подготовка жидкости. Тщательно перемешать раствор.

2. Отбор средней и анализируемой пробы. Для проведения анализа отбирают определенное количество анализируемого материала – пробу.

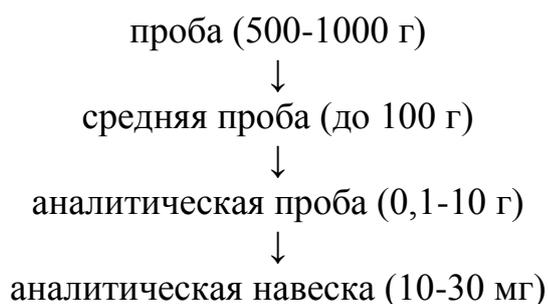
Проба – часть анализируемого материала, представителью отражающая его химический состав.

Отбор пробы жидкости. Перед отбором пробы жидкость тщательно перемешивают, после чего отбирают часть ее, необходимую для проведения анализа.

Твердые вещества могут представлять собой как гомогенные (однофазные), так и гетерогенные (многофазные) смеси.

Отбор пробы однородного твердого вещества. Твердое вещество однородно, если оно состоит из частиц, одинаковых по размеру и химическому составу. При анализе гомогенных объектов, состоящих из одной фазы, пробу берут из любой части анализируемого объекта.

Отбор пробы неоднородного твердого вещества. При анализе неоднородных гетерогенных смесей необходимо отбирать среднюю пробу, из которой затем берут аналитическую пробу меньшей массы (объема). Из аналитической пробы для проведения анализа отбирают аналитическую навеску. В отдельных случаях в качестве аналитической навески используют всю пробу.



Способ отбора средней пробы зависит от природы анализируемого вещества, его агрегатного состояния, однородности. Не существует такой методики отбора пробы, которая была бы универсальной и пригодной для всех анализируемых материалов. Во многих случаях способы отбора пробы для анализа регламентируются соответствующей нормативной документацией (НД). Помимо специфических приемов и методик отбора средней пробы используют и

некоторые общие подходы к отбору проб, для чего часто применяют различные пробоотборники, дозаторы и т. д.

Отбор пробы проводят **методом квартования** (традиционный способ) или с использованием механического делителя. Цель данной стадии подготовки образца к анализу состоит в том, чтобы получить однородный по составу порошок пробы.

Деление квартованием проводят следующим образом. Отбирают полученный после просеивания порошок, высыпают его «горкой» на плоскую горизонтальную поверхность и выравнивают слой порошка в форме квадрата или круга. Затем этот слой разделяют на четыре равные части диагоналями (квадрат – на четыре треугольника, круг – на четыре сектора). Отбирают для анализа две противоположные части (две оставшиеся убирают), смешивают их. При необходимости повторяют квартование, деление продолжают до получения требуемой массы вещества, которую и подвергают анализу.

Метод квартования позволяет получить среднюю пробу, наиболее вероятную по однородности частиц анализируемого материала по сравнению с другими способами отбора пробы.

Масса аналитической пробы и аналитической навески определяется природой анализируемого материала и выбранным методом анализа.

Растворение пробы. Твердый анализируемый образец переводят в раствор, подбирая тот или иной растворитель, или переводят образец в растворимое вещество. Для проведения анализа твердую пробу обычно растворяют в подходящем растворителе: в воде, в водных растворах кислот, в органических растворителях, в растворах, содержащих комплексообразующие компоненты и т.д. Проводят растворение в подобранных растворителях сначала при комнатной температуре, затем при нагревании. Растворимость анализируемого вещества в различных растворителях исследуют, отбирая небольшие порции его (2-5 мг). После перевода пробы в раствор последний подвергают анализу на катионы и анионы.

Если анализируемый образец состоит из раствора с осадком, то осадок отделяют от исходного раствора и затем растворяют в подходящем растворителе. Если растворитель не найден, то анализируемый осадок переводят нагреванием либо сплавлением с тем или иным реагентом в растворимые продукты реакций и растворяют эти продукты в воде или в кислотах.

Анализируемый раствор обычно делят на три части. Одну часть используют для предварительных испытаний, другую – для проведения систематического анализа, третью – оставляют для контроля.

Анализируемый раствор может быть окрашенным или бесцветным. По цвету раствора соли можно ориентировочно установить присутствие ионов: Cr^{3+} (сине-зеленый), Fe^{2+} (бледно-зеленый), Fe^{3+} (желтоватый), Cu^{2+} (голубой), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевый) и CrO_4^{2-} (желтый). Если раствор прозрачный и бесцветный, то можно предположить, что он не содержит этих ионов.

Некоторые предварительные указания можно получить и на основании измерения значения pH раствора. Если значение pH раствора находится в пределах $\text{pH} = 2-4$, то в нем отсутствуют олово (II), олово (IV), сурьма (III), сурьма (IV), висмут (III), ртуть (II), железо (III), т.к. их продукты гидролиза выделялись бы в форме осадков при указанных значениях pH раствора.

В исходном или полученном растворе открывают сначала катион, а затем анион.

4. Открытие катионов. В растворе может быть один катион (одна соль) или несколько катионов (смесь солей), в зависимости от этого ход анализа различный.

1. Анализ соли. Вначале устанавливают, к какой аналитической группе принадлежит катион, используя групповые реагенты. После доказательства принадлежности катиона анализируемой соли к определенной аналитической группе следует открыть этот катион с помощью специфических реакций дробным методом.

Раствор → аналитическая группа → катион

В том случае, если катион относится к первой или шестой группе, следует соблюдать последовательность обнаружения катионов этих групп. В противном случае это приводит к неверному результату анализа. Если катион относится к другим аналитическим группам, то последовательность его обнаружения может быть любой.

2. Анализ смеси солей. В зависимости от того, что представляет собой анализируемый объект – водный раствор без осадка или водный раствор с осадком – выбирают ту или иную схему систематического хода анализа.

Анализ раствора без осадка. В отдельных небольших порциях анализируемого раствора (объемом примерно по 0,3-0,5 мл) определяют наличие катионов I-VI аналитических групп действием групповых реагентов. Определив наличие катионов различных групп, приступают к разделению их с помощью групповых реагентов (см. схему).

Катионы **второй** аналитической группы (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) отделяют действием водного раствора хлороводородной кислоты в виде смеси осадков хлоридов AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 белого цвета, в которой затем открывают каждый из указанных катионов.

Маточник, оставшийся после отделения от анализируемого раствора осадков хлоридов катионов второй аналитической группы, медленно обрабатывают водным раствором серной кислоты (с добавлением этанола, если в растворе присутствуют катионы кальция). Выделяются белые осадки сульфатов катионов **третьей** аналитической группы. Убеждаются в полноте осаждения катионов третьей группы (раствор не должен мутнеть при добавлении небольшого количества серной кислоты). Смесь центрифугируют, отделяют осадки сульфатов, а маточник оставляют для дальнейшего анализа. Осадок растворяют. В полученном растворе затем открывают каждый катион третьей аналитической группы.

аналитической группы, отделяют от осадка, содержащего катионы пятой аналитической группы. Центрифугат и осадок анализируют отдельно.

Катионы **первой** аналитической группы, не имеющей группового реагента, обычно открывают дробным методом в отдельных небольших пробах исходного анализируемого раствора или раствора, полученного после отделения катионов второй и третьей аналитических групп.

Анализ раствора с осадком. Если анализируемый объект представляет собой раствор с осадком, то вначале эту смесь центрифугируют, отделяют осадок от раствора и обе фазы анализируют отдельно.

5. Открытие анионов. При открытии анионов обычно систематический анализ не проводят, а используют дробный метод их обнаружения. Определяют группу анионов, а затем специфическими реакциями устанавливают анионы.

Для открытия аниона большое значение имеет принадлежность к той или иной аналитической группе обнаруженного катиона.

1. В состав соли входит **катион тяжелого металла** (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+}). Его надо удалить, так как он будет мешать обнаружению анионов, т.е. взаимодействовать с прибавляемыми реагентами. Удаление из раствора катиона тяжелого металла проводят с помощью насыщенного раствора карбоната натрия. Осадок удаляют центрифугированием. В центрифугате определяют сначала аналитическую группу аниона, затем анион.

Раствор + Na_2CO_3 → осадок → удаляют
↓
раствор → аналитическая группа → анион

2. Анализируемая соль **не содержит катион тяжелого металла**. Обнаружение аниона можно проводить без предварительной обработки раствора. Для этого сначала надо определить аналитическую группу аниона. После определения группы аниона устанавливают с помощью специфических реакций, какой анион входит в состав определяемой соли. Для подтверждения присутствия в составе соли того или иного аниона нельзя ограничиваться одной качественной реакцией.

Раствор → аналитическая группа → анион

По окончании анализа следует еще раз проверить соответствие обнаруженных вами катиона и аниона анализируемого неорганического соединения тем внешним эффектом, которые вы наблюдали в каждой пробе.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что изучает аналитическая химия?
2. Какие задачи решает аналитическая химия?
3. Дайте определение анализа вещества.
4. Перечислите виды анализа.
5. В чем отличие метода анализа от методики анализа?
6. Какие методы применяют при анализе вещества?
7. Что такое аналитическая реакция и реагенты?
8. Как подразделяются химические методы качественного анализа?
9. Катионы кислотно-основная классификация подразделяет на:
а) 2 группы б) 4 группы в) 5 групп г) 6 групп
10. Групповым реагентом пятой группы является:
а) HNO_3 б) H_2SO_4 в) NaOH г) HCl
11. В избытке раствора аммиака растворимы гидроксиды катионов кислотно-основной классификации:
а) 2 группы б) 4 группы в) 5 группы г) 6 группы
12. Групповой реагент второй группы анионов:
а) BaCl_2
б) NaOH
в) AgNO_3
г) группового реагента нет

10 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

10.1 Химические методы и условия проведения реакций

количественного анализа

Количественный анализ – определение количества элементов или соединений в анализируемом веществе.

Химическое взаимодействие всех веществ происходит в определенных количественных соотношениях. Мерой количества материи является масса, за единицу которой принимается 1 кг. В аналитической химии пользуются кратными частями: кг, г, мг, мкг.

Вес тела, есть сила, с которой оно давит на опору. За единицу веса принят ньютон. Вес тела в отличие от массы не постоянен, изменяется с изменением расстояния от тела до центра земли. Поэтому, аналитика интересуют не веса реагирующих веществ, а их массы.

К **химическим методам** количественного анализа относят:

1. гравиметрические (весовые) методы,
2. титриметрические (объемные) методы.

Гравиметрические методы основаны на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов. Эти методы обладают простотой выполнения, высокой точностью и воспроизводимостью, но они довольно трудоемки и продолжительны.

Титриметрические методы основаны на точном измерении объема реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом. Методы обладают простотой выполнения, высокой точностью и воспроизводимостью, но в большинстве случаев требуют применения индикаторов для определения конца титрования.

Химические аналитические реакции, применяемые в количественном анализе, должны отвечать следующим **требованиям**:

1. Реакции должны протекать быстро, до конца, желательно при комнатной температуре.

2. Исходные вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях и без побочных процессов.

3. Примеси не должны мешать проведению количественного анализа.

Требования эти общие, при использовании различных методик количественного анализа они могут дополняться и уточняться.

10.2 Правильность и воспроизводимость результатов анализа

Для установления количественного состава вещества определяют различные физические величины, которые непосредственно измеряют или рассчитывают на основании проведенных измерений.

Основные физические величины:

1. масса вещества,
2. объем жидкости,
3. концентрация раствора,
4. интенсивность окраски вещества,
5. оптическая плотность среды,
6. окислительно-восстановительные потенциалы,
7. показатели преломления света.

Все физические величины невозможно измерить точно. Измеряются они с некоторой ошибкой (погрешностью), поэтому при проведении количественного анализа необходимо учесть ошибки определения.

Для выявления ошибок и их численной оценки анализ повторяют несколько раз, т.е. проводят параллельные определения.

Параллельные определения – получение нескольких результатов единичных определений для одной пробы в одинаковых условиях. Из результатов единичных определений находят среднее арифметическое значение.

Среднее арифметическое значение (\bar{x}) – наиболее вероятное значение определяемой величины, чем каждое отдельное значение.

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n) / n = \sum x_n / n$$

Правильность результата анализа – разность между средним арифметическим значением и истинным или действительным значением определяемой величины. Показывает близость полученного среднего значения к истинному или действительному значению определяемой величины.

$$\bar{x} - a \rightarrow 0 \text{ или } \bar{x} - \mu \rightarrow 0 \text{ при } n \rightarrow \infty$$

где, a – действительное значение определяемой величины (экспериментально полученное или расчетное значение определяемой величины, близкое к истинному значению);

μ – истинное значение определяемой величины.

Воспроизводимость результата анализа – степень близости результатов единичных определений друг к другу.

Правильность и воспроизводимость результата анализа зависят от различного типа ошибок.

10.3 Ошибки количественного анализа

Источники ошибок могут быть разными. Ошибки количественного анализа условно подразделяют на грубые, систематические и случайные.

1. Грубые ошибки обусловлены несоблюдением методики анализа. Они устраняются повторным проведением анализа с соблюдением условий, требуемых методикой анализа. Повтор некорректно проведенного анализа – обязательное правило.

2. Систематические ошибки. Различают систематическую ошибку и процентную систематическую ошибку.

Систематическая ошибка результата анализа (Δ_0) – статистически значимая разность между средним и действительным или истинным значениями определяемого значения:

$$\Delta_0 = \bar{x} - a \text{ или } \Delta_0 = \bar{x} - \mu$$

Систематическая ошибка результата анализа может быть больше нуля, равна нулю или меньше нуля.

Процентная систематическая ошибка (относительная величина систематической ошибки) – систематическая ошибка, выраженная в процентах от действительного значения или истинного значения определяемой величины.

$$\delta = \frac{(x - a)}{a} \cdot 100\% \text{ или } \delta = \frac{(x - \mu)}{\mu} \cdot 100\%$$

Процентная систематическая ошибка может обозначаться символами Δ_0 или %.

Систематические ошибки могут быть вызваны постоянно действующими причинами и повторяются при многократном проведении анализа. Но могут и изменяться по постоянно действующему закону.

Основные источники систематических ошибок: методические, инструментальные, индивидуальные.

Методические вызваны особенностями методики анализа:

- а) аналитическая реакция идет не до конца,
- б) потери осадка из-за частичной растворимости,
- в) соосаждение примесей с осадком и т.д.

Инструментальные обусловлены несовершенством используемых приборов и оборудования.

На аналитических весах систематическая ошибка взвешивания составляет $\pm 0,0002$ г. В титриметрических методах анализа систематическая ошибка вносится вследствие неточности калибровки бюреток, пипеток, мерных колб, цилиндров, мензурок и т.д.

Индивидуальные вызваны субъективными качествами аналитика. Особенность зрения может влиять на фиксацию изменения окраски индикатора при установлении конечной точки титрования.

Наличие или отсутствие систематических ошибок определяет правильность результатов анализа.

Способы выявления систематических ошибок:

1. Использование стандартных образцов. Содержание определяемого компонента в стандартном образце должно быть точно известно. Состав

стандартного образца должен быть близким к составу анализируемой пробы. Анализ стандартного образца – наиболее надежный способ выявления систематической ошибки.

2. Анализ исследуемого объекта другими методами или методиками. Исследуемый объект анализируют методом, который не дает систематической ошибки, и сравнивают результаты с полученными данными оцениваемой методики анализа.

3. Метод добавок или метод удвоения. Используют при отсутствии стандартов и других методик. Образец анализируют оцениваемой методикой. Затем удваивают массу анализируемой пробы или изменяют в иное число раз. Снова находят содержание определяемого компонента и сравнивают результаты анализов.

3. Случайные ошибки. Показывают отличие результатов параллельных определений и характеризуют воспроизводимость анализа. Однозначно указать причины случайных ошибок невозможно. При повторении анализа они не воспроизводятся или имеют разные численные значения, и даже разные знаки.

Случайные ошибки можно оценить методами математической статистики, если выявлены и устранены систематические ошибки или они меньше случайных. Статистическую обработку результатов исследований будете изучать на старших курсах.

10.4 Методы гравиметрического анализа

Гравиметрический анализ – старый, «классический», хорошо разработанный и точный метод.

Гравиметрический (весовой) анализ, или гравиметрия – точное взвешивание массы устойчивого конечного вещества известного состава, в которое полностью переведен данный определяемый компонент.

Взвешивание проводят на аналитических весах.

Разработаны многочисленные способы и методики гравиметрического определения химических элементов и их соединений.

Гравиметрические методы различают по способу отделения определяемого компонента: 1. методы осаждения; 2. методы отгонки; 3. методы выделения; 4. термогравиметрические методы (термогравиметрия).

1. Методы осаждения. Определяемый компонент раствора вступает в химическую реакцию с прибавляемым реагентом – осадителем, образуется малорастворимое вещество, выпадающее в осадок, который отделяют и после высушивания взвешивают.

На основе методов осаждения разработаны гравиметрические способы и методики определения катионов металлов, анионов, ряда органических веществ.

2. Методы отгонки. Определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде газообразного вещества и измеряют массу отогнанного вещества (прямой метод) или массу остатка (косвенный метод).

Косвенные методы отгонки широко используются для определения содержания летучих веществ, а также для определения сухого остатка.

3. Методы выделения. Определяемый компонент выделяют при электролизе на одном из электродов. Затем электрод с веществом промывают, высушивают и взвешивают.

4. Термогравиметрические методы. Основаны на измерении массы анализируемого вещества при его непрерывном нагревании в заданном температурном интервале. Измерения проводят на специальных приборах – дериватографах, снабженных термовесами непрерывного взвешивания, электропечью для нагревания образца, термопарами для измерения температуры, эталоном для сравнения и самописцем, который непрерывно записывает изменение массы нагретого вещества. В методах термогравиметрии определяемый компонент не отделяют из анализируемого образца, а исследуют сам образец. Термогравиметрический метод относят иногда к инструментальным методам.

Термогравиметрия применяется в анализе неорганических, координационных и органических соединений. Она используется для выяснения

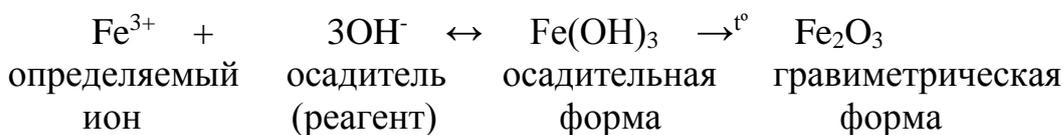
природы и количественных характеристик процессов термических превращений различных веществ.

10.5 Метод осаждения

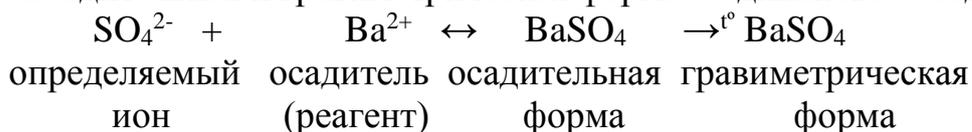
Наиболее распространенный и основательно разработанный метод.

В гравиметрическом анализе различают **осадительную и гравиметрическую (весовую) формы**, которые по химическому составу могут быть одинаковыми и могут различаться.

1. Осадительная и гравиметрическая формы разные соединения:



2. Осадительная и гравиметрическая форма – одинаковое соединение:



Основные этапы в методе осаждения:

1. Расчет массы навески анализируемого образца и объема осадителя.
2. Взвешивание навески анализируемого образца.
3. Растворение навески.
4. Получение осадительной формы определяемого компонента (осаждение).
5. Фильтрование (отделение осадка от раствора) и промывание осадка.
6. Получение гравиметрической (весовой) формы.
7. Взвешивание гравиметрической формы.
8. Расчет результатов анализа, их статистическая обработка.

Рассмотрим этапы в методе осаждения подробнее.

1. Расчет массы навески анализируемого образца и объема осадителя.

Обычно масса навески указывается в методике анализа. В результате обобщения многочисленных исследований была рекомендована оптимальная масса гравиметрической формы: для объемных аморфных осадков – около 0,1 г; для кристаллических осадков – от 0,1 до 0,5 г (для легких осадков – от 0,1 до 0,2 г,

для тяжелых осадков – от 0,4 до 0,5 г). Зная требуемую массу гравиметрической формы, ее состав, примерное содержание определяемого компонента в анализируемой пробе, можно рассчитать массу исходной навески в каждом конкретном случае.

Расчет количества осадителя ведут с учетом возможного содержания определяемого компонента в анализируемой пробе. Для увеличения полноты выделения осадка применяют умеренный избыток осадителя. Летучий осадитель – удаляется при нагревании осадка – берут 2-3 кратный избыток по сравнению со стехиометрическим. Осадитель нелетучий – 1,5 кратный избыток.

Основные требования к осадителю:

- а) осадитель должен быть специфичным к осаждаемому иону;
- б) осадитель по возможности должен быть летучим.

Расчет объема раствора осадителя проводят, исходя из требуемого количества осадителя и его концентрации.

2. Взвешивание навески анализируемого образца. Проводят на аналитических весах с погрешностью взвешивания $\pm 0,0002$ г. Обычно навеску помещают в стеклянный бюкс, предварительно взвешенный на аналитических весах. Иногда навеску вначале взвешивают на технических весах, затем на аналитических. Массу навески определяют вычитанием из массы бюкса с навеской массы пустого бюкса.

3. Растворение навески. Навеску растворяют в растворителе при условиях, предусмотренных методикой анализа.

4. Получение осадительной формы определяемого компонента (осаждение). Самая важная операция в методе осаждения.

Требования к осадительной форме:

1) растворимость осадка должна быть незначительной: масса растворившегося осадка не должна превышать $0,0002$ г (ошибку взвешивания на аналитических весах);

2) осадок не должен растворяться в избытке осадителя с образованием растворимых комплексных соединений;

3) осадок не должен содержать посторонние примеси;

4) осадок должен быть устойчивым к внешним воздействиям: не окисляться, не восстанавливаться и т.д.;

5) при высушивании или прокаливании осадительная форма должна нацело превращаться в гравиметрическую форму без потерь определяемого компонента

6) частицы осадка должны быть крупными, не проходить через поры фильтра и не забивать их.

Осадки могут быть кристаллические и аморфные. Предпочтительнее первые, они лучше фильтруются.

Условия получения кристаллических осадков:

1) к горячему разбавленному анализируемому раствору прибавляют горячий разбавленный раствор осадителя;

2) раствор осадителя приливают медленно по каплям при постоянном перемешивании раствора;

3) выпавший осадок вместе с маточником оставляют на некоторое время для созревания осадка.

Условия получения аморфных осадков:

1) к горячему концентрированному анализируемому раствору прибавляют горячий концентрированный раствор осадителя;

2) раствор осадителя приливают быстро, что уменьшает образование коллоидных растворов;

3) при необходимости в раствор вводят электролит-коагулятор;

4) избегают длительного выдерживания осадка с маточным раствором.

Обычно условия осаждения регламентируются методикой анализа.

5. Фильтрование (отделение осадка от раствора) и промывание осадка.

Отделение осадка от маточного раствора проводят фильтрованием после созревания кристаллического осадка или сразу после осаждения аморфного осадка. Фильтрование проводят с использованием стеклянных или чаще всего беззольных бумажных фильтров. Бумажные фильтры имеют разную плотность

и размеры пор, что обозначается разным цветом надписей на упаковке или цветом ленты на пачке с фильтрами.

Бумажные фильтры:

1. синяя лента – наиболее плотные фильтры,
2. белая лента – средней плотности фильтры,
3. черная или красная лента – наименее плотные фильтры.

Наименее плотные фильтры используют для фильтрования аморфных осадков, остальные – кристаллических. Диаметр фильтров обычно 6, 7, 9 и 11 см. При сгорании образуют золу, масса которой меньше ошибки взвешивания на аналитических весах.

При фильтровании пропускают вначале прозрачный надосадочный раствор, осадок промывают, сливают промывную жидкость вместе с частицами осадка, а затем переносят весь осадок.

На фильтре осадок промывают несколькими порциями промывной жидкости. Состав промывной жидкости и условия промывания указываются в методике.

6. Получение гравиметрической (весовой) формы. Осадок вместе с фильтром высушивают в вытяжном шкафу при температуре около 100°C. Сухой фильтр с осадком помещают в прокаленный и взвешенный тигель и озоляют в пламени газовой горелки, следят, чтобы фильтр тлел, не воспламенялся, затем прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при температуре, зависящей от природы осадка (BaSO_4 – 700-900°C), в течение времени, указанного в методике.

Требования к гравиметрической форме:

- 1) состав формы должен точно соответствовать ее стехиометрии (BaSO_4);
- 2) форма должна быть стабильной на воздухе.

7. Взвешивание гравиметрической формы. После прокаливания тигель переносят в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры и взвешивают. Затем прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до тех

пор, пока разность двух последних взвешиваний не будет превышать ошибку взвешивания на аналитических весах.

8. Расчет результатов анализа, их статистическая обработка. После измерения массы гравиметрической формы рассчитывают содержание определяемого компонента в анализируемом образце, зная состав гравиметрической формы. Проводят статистическую обработку полученных данных.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что определяет количественный анализ?
2. Назовите химические методы количественного анализа.
3. Укажите требования, предъявляемые к аналитическим реакциям в количественном анализе.
4. Правильность и воспроизводимость анализа – в чём их отличие?
5. Какие типы ошибок в количественном анализе?
6. Методы гравиметрического анализа.
7. Имеется ли отличие осадительной формы от гравиметрической?
8. Основные этапы в методе осаждения.
9. Гравиметрические методы основаны на измерении:
 - а) объема реактива
 - б) массы вещества
 - в) концентрации раствора
 - г) окислительно-восстановительного потенциала
10. Титриметрические методы основаны на измерении:
 - а) объема реактива
 - б) массы вещества
 - в) концентрации раствора
 - г) окислительно-восстановительного потенциала
11. Основные источники систематических ошибок количественного анализа:
 - а) не соблюдение методики
 - б) грубые, методические, инструментальные,

в) методические, инструментальные, индивидуальные

г) случайные, грубые

12. В методе отгонки определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде:

а) газообразного вещества

б) осадка

в) осадка на одном из электродов

11 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

11.1 Титриметрические методы

Титриметрические методы основаны на точном измерении объема реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом. Методы обладают простотой выполнения, высокой точностью и воспроизводимостью, но в большинстве случаев требуют применения индикаторов для определения конца титрования.

В титриметрии используют так называемые **титрованные растворы**, концентрация (**титр**) которых точно известен.

Титрование – процесс постепенного приливания титранта к анализируемому раствору. Титруя, прибавляют не избыток титранта, а количество, эквивалентное определяемому веществу, точно отвечающее уравнению реакции.

Титрант или титрованный раствор – раствор, содержащий активный реагент, с помощью которого проводят титрование и титр его точно известен.

Титр – массовое количество растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл):

$$T = m/V,$$

где m – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, мл.

Обычно титрование проводят, прибавляя титрант из калиброванной бюретки в колбу для титрования с анализируемым раствором. В эту колбу перед титрованием вносят аликвотную долю анализируемого раствора.

Аликвотная доля (аликвота) – точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа. Часто она отбирается калиброванной пипеткой, и ее объем обычно обозначается символом V_n .

В ходе титрования всегда устанавливают момент окончания реакции, определяя точку эквивалентности по изменению окраски индикатора или по изменению электропроводности раствора (физико-химические способы).

Точка эквивалентности (ТЭ) – момент титрования, при котором количество прибавленного реактива эквивалентно количеству исследуемого вещества. В момент эквивалентности титрование прекращают, по объему титранта и его концентрации вычисляют результат анализа.

Конечная точка титрования (КТТ) – момент титрования, в котором некоторое свойство раствора (например, его окраска) резко изменяется. КТТ может соответствовать ТЭ, но чаще всего не совпадает с ней.

Индикатор – вещество, которое проявляет видимое изменение в ТЭ или КТТ. В идеальном случае индикатор присутствует в достаточно малой концентрации, чтобы в интервале перехода окраски не затрачивалось существенное количество титранта. Резкое видимое изменение окраски индикатора соответствует КТТ.

Методы титриметрии делят на 3 группы.

1. Метод кислотно-основного титрования или метод нейтрализации.

Метод основан на реакциях соединения ионов.

Ацидиметрия (от лат. acidum – кислота). В качестве титранта используют растворы кислот при определении в растворах щелочей или гидролитически щелочных солей.

Алкалиметрия (от лат. alkali – щелочь). В качестве титрантов используют растворы щелочей при определении кислот или гидролитически кислых солей.

Эквивалентную точку в этом методе определяют по изменению окраски индикатора:

нейтральная реакция среды – метиловый красный;

кислая реакция среды – метиловый оранжевый;

щелочная реакция среды – фенолфталеин.

2. Оксидиметрический или метод окислительно-восстановительного титрования.

Метод основан на реакциях окисления-восстановления. Названия частных окислительно-восстановительных методов титриметрического анализа происходят от наименований, используемых титрантов.

Перманганометрия – титрантом служит перманганат калия, играющий роль окислителя. Индикатора нет. Раствор KMnO_4 играет роль индикатора.

Йодометрия – метод основан на том, что свободный йод ведет себя в реакциях как окислитель, а ион как восстановитель. Индикатором служит крахмал.

Хроматометрия – в основе ее лежат процессы окисления веществ рабочим раствором дихромата калия.

3. Метод комплексонометрического титрования. Метод основан на образовании комплексных ионов. Широкое распространение получили методы анализа, основанные на взаимодействии катионов с органическими реактивами – комплексонометрическими индикаторами. Специфические индикаторы – комплексообразователи, т.е. органические красители, дающие с катионами окрашенные комплексные соединения.

11.2 Титрованные растворы

Титрованные растворы (или их еще называют рабочими) получают разными способами.

1. Рабочие растворы с приготовленным титром или стандартные растворы. Их получают из точной навески веществ, которые называют установочные или стандартные вещества. Они должны отвечать определенным требованиям:

- а) должны быть химически чистыми;
- б) устойчивыми при хранении в твердом виде и в растворе;
- в) состав их должен соответствовать формуле.

Например, к ним относятся тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), карбонат натрия (Na_2CO_3), щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Расчеты:

3. Расчетная (теоретическая) навеска $q_T = N \cdot \text{Э} \cdot V / 1000$, где

N – нормальная концентрация раствора,

Э – эквивалентная масса вещества,

V – объем раствора.

2. Расчет титра $T = q_{\text{пр.}} / V$

3. Расчет нормальности раствора $N = T \cdot 1000 / \text{Э}$

2. Рабочие растворы с установленным титром или стандартизированные растворы. Это растворы минеральных кислот, щелочей, KMnO_4 . Эти вещества не удовлетворяют требованиям к стандартным веществам. Их растворы нельзя готовить непосредственно из навески. Состав минеральных кислот непостоянен, выделить их в чистом виде невозможно. Щелочи поглощают CO_2 и влагу, состав изменяется при хранении и даже при взвешивании. Приблизительное количество таких веществ растворяют в необходимом объеме воды и титруют подходящим стандартным раствором. NaOH – устанавливают по щавелевой кислоте, HCl – по тетраборату натрия. Таким образом, титр этих растворов находят не по точной навеске, а устанавливают по стандартному веществу титрованием.

Расчеты:

1. Расчетная (теоретическая) навеска $q_{\text{т}} = N \cdot \text{Э} \cdot V / 1000$

2. Расчет нормальности раствора $V_1 / V_2 = N_2 / N_1$, $N_2 = V_1 \cdot N_1 / V_2$

3. Расчет титра $T = N \cdot \text{Э} / 1000$

В практике титрованные растворы готовят из фиксаналов или стандарт-титров – запаянных ампул с количеством вещества, необходимым для приготовления 1 л точно 0,1 н или 0,01 н раствора. Фиксаналы могут содержать вещества как в растворённом виде, так и в сухом. Содержимое ампул количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки. Титрованные растворы служат несколько месяцев, не изменяя своей концентрации при правильном хранении.

11.3 Виды титрования

1. Прямое титрование – определяемое вещество непосредственно титруется стандартным раствором титранта или наоборот.



2. Обратное титрование (титрование по остатку) – титрование непрореагировавшего вещества, которое прибавлено в избытке к анализируемому раствору.

К анализируемому раствору определенного объема прибавляют в избытке точно известный объем стандартного раствора вещества А. Определяемое вещество Х реагирует с А нацело.

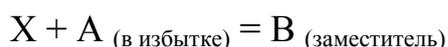


Затем непрореагировавший избыток вещества А оттитровывают стандартным раствором титранта Т.



3. Косвенное титрование (заместительное титрование) – титрование, при котором определяемое вещество определяется косвенно в результате использования реакции с образованием другого вещества, реагирующего с титрантом.

К анализируемому раствору, содержащему определяемый компонент Х, прибавляют реагент А в избытке (для обеспечения полноты протекания реакции) по сравнению со стехиометрическим количеством. При этом образуется вещество В – заместитель в количестве, эквивалентном прореагировавшему компоненту Х.



Образовавшийся заместитель оттитровывают стандартным раствором титранта.



11.4 Ошибки титрования

Результаты любого измерения получают с какими-то ошибками. Эти ошибки могут быть как случайными, так и систематическими и иметь различную природу.

1. Ошибки, обусловленные неточностью измерения объема растворов. Для проведения титрования отбирают аликвотную часть анализируемого раствора, измеряя его объем с помощью бюретки или пипетки. Если раствор

отбирают с помощью бюретки, то проводят два измерения объема раствора в бюретке: до и после отбора раствора. Случайная ошибка каждого такого измерения при использовании обычных лабораторных бюреток составляет примерно $\pm 0,01-0,02$ мл.

Если объем отобранного раствора равен V , то максимальная случайная относительная ошибка ε измерения объема, взятого для титрования, составит (в процентах):

$$\varepsilon = \pm v \cdot 100\% / V,$$

где $v = 0,02 + 0,02 = 0,04$ мл. При объеме отобранного раствора $V = 20$ мл величина максимальной относительной ошибки измерения объема раствора с помощью бюретки составит

$$\varepsilon = \pm 0,04 \cdot 100\% / 20 = 0,2\%.$$

Величину ε можно уменьшить, если увеличить объем V отбираемого раствора. Так, если $V = 50$ мл, то согласно (1)

$$\varepsilon = \pm 0,04 \cdot 100\% / 50 = 0,08\%.$$

Напротив, при уменьшении объема V отбираемого раствора максимальная относительная ошибка его измерения увеличивается. Если, например, из бюретки отбирают всего $V = 2$ мл раствора, то составляет заметную величину:

$$\varepsilon = \pm 0,04 \cdot 100\% / 2 = 2\%$$

При уменьшении объема V отбираемого раствора максимальная относительная ошибка его измерения увеличивается. Поэтому при проведении титрования следует отбирать из бюретки раствор объемом не менее 20-30 мл.

Расход титранта в типичном эксперименте измеряют в бюретке, поэтому максимальная относительная ошибка измерения объема титранта, затраченного на титрование, также определяется первой формулой.

При проведении титрования обычно прибавляют одну каплю избыточного титранта, т.е. раствор слегка перетитровывают. Объем одной капли раствора, прибавленного из бюретки, часто составляет около $\sim 0,05$ мл. В этом случае ошибка, связанная с перерасходом титранта, будет равна

$$\varepsilon_1 = 0,05 \cdot 100\% / V$$

и при объеме раствора, затраченного на титрование, равном $V=20$ мл, составит

$$\varepsilon_1 = 0,05 \cdot 100\% / 20 = 0,25\%.$$

Суммарная максимальная относительная ошибка измерения объема титранта составит

$$\varepsilon + \varepsilon_1 = (0,04 + 0,05) 100\% / 20 = 0,45\%.$$

Ошибку измерения объема, израсходованного титранта, обусловленную перерасходом одной избыточной капли титранта, можно устранить, вводя поправку на перерасход титранта, т.е. вычитая из общего объема израсходованного титранта объем одной капли раствора.

2. Индикаторные ошибки. Они относятся к систематическим ошибкам титрования, обусловлены несовпадением значений рН титруемого раствора в ТЭ и рТ индикатора в КТТ. Практически невозможно подобрать такой индикатор кислотно-основного титрования, значение рТ которого точно совпадало бы со значением рН в ТЭ. Поэтому индикатор меняет свою окраску в КТТ либо до ТЭ, либо после нее. Если изменение окраски индикатора происходит до ТЭ, то раствор недотитрован, в КТТ остается некоторое количество неоттитрованного определяемого вещества. Если же окраска индикатора изменяется после ТЭ, то раствор перетитрован, в КТТ имеется некоторое избыточное количество титранта. В связи с этим измеренный объем израсходованного титранта может быть либо меньше, либо больше его стехиометрического объема в ТЭ. Величина индикаторной ошибки кислотно-основного титрования тем заметнее, чем больше разность между значениями рТ индикатора и рН титруемого раствора в ТЭ. Обычно стремятся свести индикаторные ошибки к минимуму так, чтобы они не превышали 0,2%. Это достигается в основном путем выбора соответствующего индикатора.

Иногда индикаторную ошибку титрования рекомендуют называть просто ошибкой титрования. Ошибка титрования – разница в количествах титранта или соответствующая разница в количествах титруемого вещества: величина,

найденная в конечной точке, минус величина, отвечающая точке эквивалентности.

3. Другие источники ошибок титрования. Индикатор, присутствующий в растворе, взаимодействует с титрантом, на что расходуется некоторое количество титранта. Чем больше индикатора введено в раствор, тем больше расходуется титранта на взаимодействие с индикатором. Поэтому следует прибавлять минимальное количество индикатора, обеспечивающее надежную фиксацию КТТ.

Кроме того, при значительном изменении концентрации индикатора несколько меняется и значение рН перехода окраски индикатора, что приводит к появлению концентрационной индикаторной ошибки.

Для учета подобных ошибок проводят контрольный опыт, при котором титруют такой же объем воды, как и объем титруемого анализируемого раствора, содержащий точно такое же количество индикатора, что и анализируемый раствор. Объем титранта, израсходованный в контрольном опыте, вычитают из объема раствора титранта, израсходованного на титрование анализируемого раствора.

В процессе титрования может меняться ионная сила раствора, что влияет на изменение коэффициентов активности и приводит к изменению концентрационных констант равновесия и к смещению рТ индикатора в ту или иную сторону от ТЭ. Вследствие этого возникает солевая ошибка. Обычно солевая ошибка невелика.

Например, при изменении ионной силы раствора от 0,0025 до 0,5 величина смещения интервала перехода окраски индикатора (солевая поправка) может изменяться в единицах рН:

для фенолфталеина – от - 0,21 до +0,18;

Солевые поправки для наиболее часто применяемых индикаторов можно найти в аналитических справочниках.

Величину солевой ошибки оценивают, проводя контрольное титрование раствора с той же ионной силой, что и анализируемый раствор в КТТ.

11.5 Кисотно-основное титрование

Кисотно-основное титрование – метод определения кислот, оснований, солей, основанный на реакции взаимодействия между протолитами – кислотой НА и основанием В:

$$НА + В = А^- + НВ^+$$

В водных растворах – реакция нейтрализации: $H^+ + OH^- = H_2O$

Поэтому метод кислотно-основного титрования также называют методом нейтрализации.

Титрантами метода являются растворы сильных кислот и оснований: HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH. Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому концентрацию титрантов устанавливают стандартизацией их растворов. В качестве первичных стандартов чаще всего используют буру Na₂B₄O₇·10H₂O, безводный карбонат натрия Na₂CO₃, дигидрат щавелевой кислоты H₂C₂O₄·2H₂O и некоторые другие.

Как упоминалось ранее при характеристике классификации титриметрических методов, кислотно-основное титрование бывает двух типов.

Ацидиметрическое титрование (ацидиметрия) – метод определения сильных и слабых оснований, солей слабых кислот, основных солей и других соединений, обладающих основными свойствами, путем титрования стандартным раствором сильной кислоты.

При ацидиметрическом титровании среда в ТЭ может быть нейтральной, слабо щелочной или слабокислой в зависимости от природы титруемого вещества.

Алкалиметрическое титрование (алкалиметрия) – метод определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований путем титрования стандартным раствором сильного основания.

При алкалиметрическом титровании реакция среды в ТЭ может быть нейтральной, слабощелочной или кислой.

Индикаторы кислотно-основного титрования. Кислотно-основной индикатор сам является кислотой или основанием и при кислотно-основном титровании изменяет свою окраску в ТЭ или вблизи ее.

При визуальном индикаторном методе фиксации КТТ в кислотно-основном титровании прибавление титранта к титруемому раствору прекращают, когда резко меняется окраска раствора вследствие изменения цвета индикатора, введенного в титруемый раствор.

Индикаторы кислотно-основного титрования должны отвечать, по крайней мере, следующим основным требованиям.

- 1) Окраска индикатора должна быть интенсивной и различаться в кислой и щелочной среде.
- 2) Изменение окраски должно быть быстрым, четким и обратимым.
- 3) Окраска индикатора должна меняться в узком интервале изменения рН раствора.
- 4) Индикатор должен быть чувствительным и менять свою окраску в присутствии минимального избытка кислоты или щелочи.
- 5) Индикатор должен быть стабильным, не разлагаться в водном растворе и на воздухе.

Интервал изменения (перехода) окраски индикатора. Для каждого кислотно-основного индикатора существует такой интервал изменения рН раствора, в котором происходит изменение окраски индикатора (табл. 11).

Интервал перехода кислотно-основного индикатора – область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в окраске визуального индикатора, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм индикатора.

Таблица 11 – Интервал перехода кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pT	Интервал перехода	Изменение окраски
Метиловый оранжевый	4,0	3,2-4,4	красная – желтая
Метиловый красный	5,5	4,2-6,2	красная – желтая
Фенолфталеин	9,0	8,2-10,0	бесцветная – красная

Примечание: pT – показатель титрования – значение рН, при котором наблюдатель отчетливо отмечает изменение окраски индикатора и признает титрование законченным.

Кислотно-основные индикаторы, как правило, обратимые индикаторы, способные обратимо изменять окраску в зависимости от рН раствора.

Предложено более 200 органических соединений в качестве кислотно-основных индикаторов.

Для приготовления растворов индикаторов используют реагенты высокой степени чистоты – «химически чистые» и «чистые для анализа». Навеску индикатора и вспомогательные вещества (если они добавляются к индикатору) тонко истирают в ступке и растворяют в соответствующем растворителе в мерной колбе. Все операции проводят под тягой, соблюдая необходимую предосторожность!

Индикаторы и растворы индикаторов хранят в темном месте. Срок годности при хранении растворов индикаторов различный для разных индикаторов и обычно указывается в прописи для приготовления раствора индикатора, если его готовят в лабораторных условиях, или в маркировке на упаковке индикатора, если его готовят в производственных условиях.

11.6 Перманганатометрическое титрование

Перманганатометрическое титрование или перманганатометрия – метод количественного определения веществ (восстановителей, реже – окислителей и соединений, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами) с применением титранта – раствора перманганата калия KMnO_4 .

Сущность метода. Перманганат калия сильный окислитель, обладающий интенсивной фиолетово-малиновой окраской. В зависимости от кислотности титруемого раствора окислительные свойства перманганат-иона проявляются по-разному.

В сильноокислой среде ($\text{pH} < 7$) перманганат-ион восстанавливается до катионов марганца (II) Mn^{2+} , которые обладают очень слабой розоватой окраской (практически бесцветны):



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}$ имеет довольно высокое значение и при комнатной температуре равен 1,51 В.

В нейтральной среде стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-|\text{MnO}_2$ сравнительно невелик и при комнатной температуре равен $E^0=0,60$ В, поэтому в нейтральной среде эффективность перманганата калия как окислителя значительно ниже, чем в сильноокислых растворах.

В щелочных средах стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-|\text{MnO}_4^{2-}$ невелик и при комнатной температуре равен $E^0 = 0,56$ В, т.е. в щелочных средах перманганат калия как окислитель менее эффективен, чем в кислых растворах. Кроме того, щелочные растворы способны поглощать диоксид углерода из воздуха с образованием гидрокарбонатных соединений, что также затрудняет проведение количественного анализа.

Таким образом, на основе вышеизложенного можно сделать вывод о том, что перманганатометрическое титрование целесообразно проводить в сильноокислых средах. Кислым раствором перманганата калия можно оттитровать целый ряд восстановителей, причем большинство таких окислительно-восстановительных реакций протекает с высокой скоростью.

Условия проведения перманганатометрического титрования:

1. Влияние pH среды. Перманганатометрическое титрование проводят в сильно кислой среде при концентрации ионов водорода $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1-2$ моль/л. Кислая среда создается введением серной кислоты. Азотную кислоту применять нельзя, т.к. она сама является сильным окислителем и может окислять определяемое вещество.

Хлороводородную кислоту в перманганатометрии также не используют, т.к. хлорид-ионы окисляются перманганат-ионами до хлора. При этом часть титранта расходуется на окисление хлорид-ионов, что вызывает перерасход

титранта и увеличивает ошибку анализа. В обычных условиях эта реакция идет медленно, однако ускоряется в присутствии соединений железа (II).

В сернокислой среде указанные побочные процессы отсутствуют, поэтому перманганатометрическое титрование ведут в сернокислой среде.

2. Влияние температуры. Чаще всего перманганатометрическое определение проводят при комнатной температуре. Исключением является реакция перманганат-иона с щавелевой кислотой и оксалатами, которую проводят при нагревании титруемого раствора.

3. Фиксация конечной точки титрования. При перманганатометрическом титровании обычно не применяют посторонний индикатор, так как сам титрант – раствор перманганата калия – обладает интенсивной малиново-фиолетовой окраской. Прибавление одной избыточной капли титранта в ТЭ приводит к окрашиванию титруемого раствора в розовый цвет.

Окраска раствора в КТТ неустойчива, раствор постепенно обесцвечивается, поэтому реакция протекает даже в кислой среде. Правда, скорость данной реакции в обычных условиях мала, поэтому окраска раствора в КТТ ослабляется медленно, в течение одной-двух минут. Указанное обстоятельство необходимо иметь в виду во избежание перетитрования раствора.

В некоторых (редких) случаях перманганатометрическое титрование ведут очень разбавленным раствором титранта. В такой ситуации для более четкого фиксирования КТТ в титруемый раствор вводят редокс-индикатор, например, ферроин или N-фенилантраниловую кислоту.

Ход титрования. Обычно в перманганатометрии к раствору определяемого вещества медленно, по каплям прибавляют раствор титранта, для того чтобы в растворе не было локального избытка окислителя – перманганат-иона и не протекали бы побочные процессы.

Для титрования применяют бюретки со стеклянными кранами; использование резиновых трубок исключается, так как резина взаимодействует с перманганатом калия.

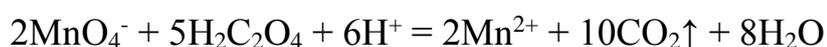
Титрант метода. Титрантом метода, как уже говорилось выше, является водный раствор перманганата калия, чаще всего с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Сам кристаллический перманганат калия обычно содержит примеси диоксида марганца. Водные растворы перманганата калия неустойчивы из-за склонности перманганат-ионов окислять воду.

Хотя константа равновесия этой реакции довольно велика, однако в обычных условиях процесс протекает медленно, поэтому свежеприготовленный раствор перманганата калия можно использовать некоторое время в качестве титранта.

Разложение перманганат-ионов ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот и оснований, в присутствии катионов марганца (II) Mn^{2+} , диоксида марганца MnO_2 , который осаждается на стенках сосуда, образуя темный налет.

В силу указанных обстоятельств стандартный раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной навеске. Для получения титранта вначале готовят раствор перманганата калия с приблизительной концентрацией, например, разбавляя водой более концентрированный раствор. Поскольку дистиллированная вода всегда содержит следы различных веществ, при окислении которых перманганатом калия образуется диоксид марганца, то приготовленный первоначальный раствор перманганата калия следует либо прокипятить, охладить и профильтровать через стеклянный фильтр, либо выдержать длительное время (до нескольких недель) в темном месте и затем также профильтровать через стеклянный фильтр. После этого раствор стандартизируют.

Стандартизацию раствора перманганата калия проводят по различным установочным веществам: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, As_2O_3 , KI , $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, по металлическому железу и т.д. Часто стандартизацию проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты на основе реакции



При комнатной температуре реакция идет медленно; она ускоряется по мере накопления катализатора – катионов марганца (II) Mn^{2+} (реакция автокаталитическая). Поэтому исходный раствор щавелевой кислоты нагревают до $\sim 60-80^{\circ}C$. В начале титрования горячий раствор обесцвечивается медленно; при достижении определенной концентрации катионов марганца (II) реакция протекает быстро (практически мгновенно).

Разработаны две методики стандартизации раствора перманганата калия по стандартному раствору щавелевой кислоты.

1) Медленно титруют аликвоту раствора щавелевой кислоты, нагретого до $\sim 60-80^{\circ}C$, до появления устойчивой розовой окраски раствора, лишь постепенно ослабевающей при стоянии раствора в течение одной-двух минут.

При этом расход титранта занижен на $\sim 0,4\%$ вследствие протекания побочного процесса – окисления небольшой части щавелевой кислоты кислородом воздуха.

2) К нагретому раствору щавелевой кислоты быстро прибавляют $\sim 95\%$ требуемого объема раствора перманганата калия, нагревают смесь примерно до $\sim 60^{\circ}C$ и заканчивают титрование, уже медленно прибавляя оставшуюся часть стандартизуемого раствора перманганата калия до получения устойчивой розовой окраски титруемого раствора, исчезающей в течение одной-двух минут. Данная методика позволяет получить результаты с меньшей ошибкой.

Стандартизованный раствор перманганата калия хранят в темной склянке в темном месте. Концентрацию раствора уточняют перед проведением анализа, поскольку по причинам, описанным выше, она несколько изменяется при хранении раствора.

Применение перманганатометрии. Перманганатометрическое титрование применяют преимущественно для определения веществ, играющих по отношению к перманганат-иону роль восстановителей, таких, как H_2O_2 , MgO , $NaNO_2$, металлическое железо и некоторые другие металлы, карбоновые кислоты, соединения с гидразогруппами $R-NH-NH-R$, для определения общей

окисляемости воды и почвы (т.е. для определения суммы восстановителей, присутствующих в этих объектах).

Перманганатометрию применяют для определения не только восстановителей, но и окислителей, используя обратное титрование.

Перманганатометрия – один из самых распространенных методов окислительно-восстановительного титрования. Метод обладает рядом достоинств: титрование проводится без постороннего индикатора, в широком диапазоне изменения рН раствора; высокое значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары MnO_4^- , H^+ | Mn^{2+} позволяет определять большое число веществ; перманганат калия доступен и сравнительно недорог.

К недостаткам перманганатометрии относятся: невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске, его нестабильность при хранении, необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования, регламентируемых соответствующей аналитической методикой.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что такое титрование, титрант, аликвота, индикатор?
2. По какой формуле вычисляют титр?
3. Методы титриметрии.
4. Как готовятся стандартные растворы?
5. Как можно приготовить рабочие растворы с установленным титром?
6. Виды и ошибки титрования.
7. В каких случаях применяются кислотно-основное и окислительно-восстановительное титрования?
8. Конечная точка титрования (КТТ) – это:
 - а) момент титрования, при котором количество прибавленного титранта эквивалентно количеству исследуемого вещества

б) момент титрования, в котором некоторое свойство раствора (например, его окраска) резко изменяется

в) момент титрования, при котором количество прибавленного титранта соответствует количеству исследуемого вещества

г) момент титрования, при котором исследуемое вещество выпадает в осадок

9. У стандартных растворов титр определяют по формуле:

а) $T = N \cdot \mathcal{E} / 1000$

б) $N = T \cdot 1000 / \mathcal{E}$

в) $T = q_{\text{пр.}} / V$

г) $T = N \cdot 1000 / \mathcal{E}$

10. У стандартизированных растворов титр определяют по формуле:

а) $T = N \cdot \mathcal{E} / 1000$

б) $N = T \cdot 1000 / \mathcal{E}$

в) $T = q_{\text{пр.}} / V$

г) $T = N \cdot 1000 / \mathcal{E}$

11. Кислотно-основное титрование основано на реакции:

а) комплексообразования

б) разложения

в) соединения ионов

г) окислительно-восстановительной

12. При определении количества исследуемого вещества обратным видом титрования титруется:

а) непосредственно определяемое вещество

б) непрореагировавший избыток прибавленного вещества к анализируемому раствору

в) заместитель

г) реагент

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка – М., 2010. – 749 с.
2. Карнаухова И.В. Исследование содержания меди и активности медь-зависимой супероксиддисмутазы в организме человека / И.В. Карнаухова, О.Ю. Ширяева // Научное обозрение. Биологические науки. – 2018. – № 2. – С. 10-14.
3. Ооржак У.С. Неорганическая и аналитическая химия: учебно-методическое пособие / У.С. Ооржак, Е.С. Кашкак. – Кызыл: ТувГУ, 2020. – 98 с. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/175193> (дата обращения: 21.08.2024). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
5. Петров М.М. Неорганическая химия / М.М. Петров, Л.А. Михилев, Ю.Н. Кукушкин. – Л., 1976. – 480 с.
6. Саргаев П. М. Общая и неорганическая химия / П.М. Саргаев. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2023. – 276 с. – ISBN 978-5-507-46508-8. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/310232> (дата обращения: 21.08.2024). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
7. Хомченко Г.П. Неорганическая химия: учебник для студентов сельскохозяйственных высших учебных заведений / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. – СПб, 2009. – 463 с.
8. Цитович И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – СПб., 2004. – 494 с.
9. Чернобельская Г.М. Химия: Учебник / Г.М. Чернобельская, И.Н. Чертков. – М., 1991. – 576 с.
10. Шевельков А.В. Неорганическая химия. Учебник / А.В. Шевельков, А.А. Дроздов, М.Е. Тамм; под редакцией А.В. Шевелькова. – Москва: Лаборатория знаний, 2021. – 591 с. – ISBN 978-5-00101-937-4. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/166744> (дата обращения: 21.08.2024). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

11. Википедия. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://ru.wikipedia.org/> (дата обращения: 20.03.2024).

ОТВЕТЫ ПО ЗАДАНИЯМ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Глава 1: 1) б, 2) а, 3) г, 4) г, 5) в, 6) б, 7) в, 8) г, 9) в, 10) г, 11) в, 12)

Формула вещества	Масса 1 моль, г/моль	Количество моль	Масса вещества, г	Эквивалентная масса, г/моль	Количество молекул	Объем при н.у. для газов
NO	30	0,5	15	15	$3,01 \cdot 10^{23}$	11,2
Na ₂ CO ₃	106	2	212	53	$12,04 \cdot 10^{23}$	-

Глава 2: 7) в, 8) в, 9) б, 10) Al₂O₃ – амфотерный оксид, Na₂O – основной оксид, Fe₂O₃ – основной оксид, SO₃ – кислотный оксид, 11) в, 12) г, FePO₄ – средняя соль, фосфат железа, Fe(H₂PO₄)₃ – кислая соль, дигидрофосфат железа, Fe₂(HPO₄)₃ кислая соль, гидрофосфат железа, [Fe(OH)₂]₃PO₄ – основная соль, дигидроксофосфат железа, (FeOH)₃(PO₄)₂ – основная соль, гидроксофосфат железа.

Глава 3: 10) б, 11) а, 12) в.

Глава 4: 7) б

8) Найти процентную и молярную концентрации 0,3 Н раствора H₃PO₄ (плотность раствора 1,01 г/мл).

Дано: C _H = 0,3 М ρ = 1,01 г/мл	Решение: M=98 г/моль, Э=98:3=33 г/моль 1 Н – 33 г 0,3 Н – x г x = 9,9 г 9,9 г – 1010 г x г – 100 г x = 0,98 г или 0,98% 1 М – 98 г x М – 9,9 г x = 0,1 М
C% = ? C _M = ?	

Ответ: C%=0,98%, C_M=0,1 М

9) Какую массу CaCl₂ надо взять, чтобы приготовить 250 мл раствора с концентрацией 0,5 М?

Дано: C _M = 0,5 М V=250 мл	Решение: M=111 г/моль 1 М – 111 г 0,5 М – x г x = 55,5 г 55,5 г – 1000 мл x г – 250 мл x г = 13,9 г
m _{в-ва} = ?	Ответ: m _{в-ва} =13,9 г

10) Рассчитать массу нитрата свинца необходимую для приготовления 200 мл 0,2 Н раствора?

Дано: $C_H = 0,2 \text{ Н}$ $V = 100 \text{ мл}$	Решение: $M_{Pb(NO_3)_2} = 331 \text{ г/моль}$ $\Xi_{Pb(NO_3)_2} = 165,5 \text{ г/моль}$ 1 Н – 165,5 г 0,2 Н – x г x г = 33,1 г 33,1 г – 1000 мл x г – 100 мл x г = 3,31 г	Ответ: $m_{в-ва} = 3,31 \text{ г}$
$m_{в-ва} = ?$		

11) Какие массы 70% и 10% растворов одного и того же вещества необходимо взять, чтобы приготовить 300 г 20% раствора.

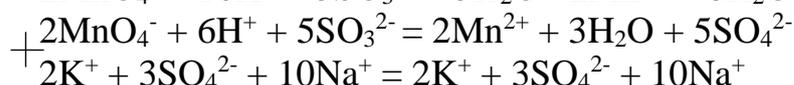
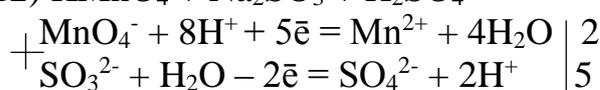
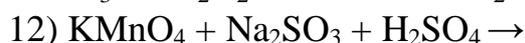
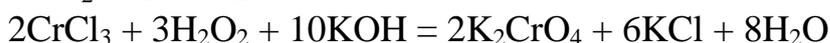
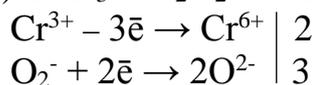
Дано: $C_1 = 70 \%$ $C_2 = 10 \%$ $C\% = 20 \%$	Решение: Диагональная схема 70 \ / 10 - 1 часть – 50 г 20 10 / \ 50 - 5 частей – 250 г Всего частей 1+5=6 частей 300 г : 6 = 50 г на 1 в.ч. Ответ: 70% раствор – 50 г, 10% раствор – 250 г
$m_1 = ?$ $m_2 = ?$	

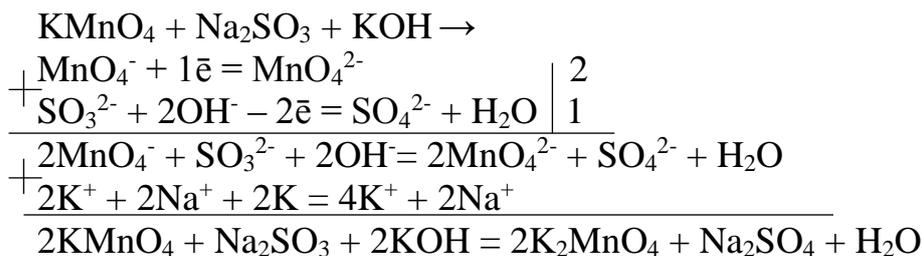
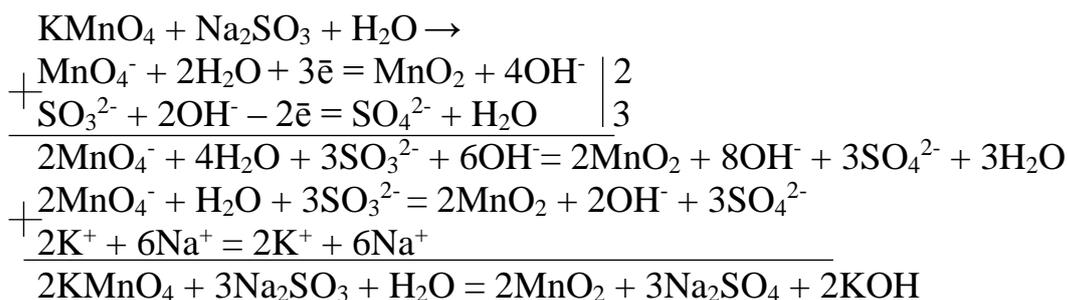
12) Какой объем 5 Н раствора NaOH можно приготовить из 2 л раствора NaOH с массовой долей 50% (плотность раствора 1,525 г/мл).

Дано: $C_H = 5 \text{ Н}$ $C\% = 50\%$ $\rho = 1,525 \text{ г/мл}$	Решение: $M = 40 \text{ г/моль}$, $\Xi = 40 \text{ г/моль}$ $m_{р-ра} = 2000 \cdot 1,525 = 3050 \text{ г}$ 100 г – 50 г 3050 г – x г x = 1525 г 1 Н – 40 г 5 Н – x г x = 200 г 1 л – 200 г x л – 1525 г x = 7,6 л
$V = ?$	Ответ: $V = 7,6 \text{ л}$

Глава 5: 9) а, 10) б, 11) а, 12) б.

Глава 6: 6) б, в, 7) а, в, 8) а, в, 9) б, 10) $S^{6+} + 2e^- \rightarrow S^{4+}$ – восстановление;
 $Cl^{1-} - 6e^- \rightarrow Cl^{5+}$ – окисление; $N^{5+} + 8e^- \rightarrow N^{3-}$ – восстановление,





Глава 7: 10) а, 11) в,
12)

№	Комплексообразователь	Лиганды	Координационное число	Внутренняя сфера комплекса	Ионы внешней сферы	Формула комплексного соединения	Название комплексного соединения
1	Fe^{2+}	H_2O	6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	SO_4^{2-}	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	сульфат гексааква железа (2)
2	Zn^{2+}	OH^-	4	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	Na^+	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	тетрагидроксоцинкат (2) натрия

Глава 8: 6) б, 7) в, 8) а, 9) г, 10) б, 11) в, 12) в

Глава 9: 9) г, 10) в, 11) г, 12) в

Глава 10: 9) б, 10) а, 11) в, 12) а

Глава 11: 8) б, 9) в, 10) а, 11) в, 12) б

Размещается в сети Internet на сайте ГАУ Северного Зауралья
<https://www.gausz.ru/nauka/setevye-izdaniya/2024/grehova.pdf>,
в научной электронной библиотеке eLIBRARY, РГБ, доступ свободный

Издательство электронного ресурса
Редакционно-издательский отдел ФГБОУ ВО «ГАУ Северного Зауралья».
Заказ № 1249 от 24.12.2024; авторская редакция
Почтовый адрес: 625003, Тюменская область, г. Тюмень, ул. Республики, 7.
Тел.: 8 (3452) 290-111, e-mail: rio2121@bk.ru

ISBN 978-5-98346-186-4

