

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ
ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

Б1.Б.09 Неорганическая и аналитическая химия

Направление подготовки 06.03.01 Биология

Профиль образовательной программы Микробиология

Форма обучения очная

СОДЕРЖАНИЕ

1. Конспект лекций	4
1.1 Лекция № 1. Предмет и задачи химии. История развития химических знаний....	4
1.2 Лекция № 2. Основные понятия и законы химии.....	5
1.3 Лекция № 3. Энергетика и направление химических процессов.....	8
1.4 Лекция № 4. Химическая кинетика. Катализ.....	10
1.5 Лекция № 5-6. Общая характеристика растворов. Растворимость веществ. Способы выражения и определения концентрации растворов.....	13
1.6 Лекция № 7. Теория электролитической диссоциации.....	16
1.7 Лекция № 8 Качественный анализ. Аналитические группы катионов и анионов.....	17
1.8 Лекция № 9-10 Ионное произведение воды. Водородный показатель. Гидролиз солей	19
1.9 Лекция № 11 Количественный анализ. Титриметрический анализ	24
1.10 Лекция № 12 Строение атома.....	28
1.11 Лекция № 13 Периодический закон Д.И. Менделеева.....	31
1.12 Лекция № 14. Окислительно-восстановительные реакции.....	32
1.13 Лекция № 15 Влияние среды на направление протекания ОВР.....	33
1.14 Лекция № 16-17. Химическая связь. Строение молекул.	36
1.15 Лекция № 18 Комплексные соединения	41
 2. Методические указания по выполнению лабораторных работ	 46
2.1. Лабораторная работа № ЛР-1. Основные классы неорганических соединений: оксиды, основания, кислоты.....	46
2.2 . Лабораторная работа № ЛР-2. Получение и изучение химических свойств солей.....	47
2.3 . Лабораторная работа № ЛР-3. Стехиометрические законы.....	48
2.4 . Лабораторная работа № ЛР-4. Химическая термодинамика.....	48
2.5 . Лабораторная работа № ЛР-5. Химическая кинетика. Катализ.....	49
2.6. Лабораторная работа № ЛР-6. Химическое равновесие. Обратимые и необратимые реакции.....	51
2.7. Лабораторная работа № ЛР-7. Общая характеристика растворов. Способы выражения концентрации растворов.....	51
2.8. Лабораторная работа № ЛР-8. Теория электролитической диссоциации. Растворы электролитов.....	52

2.9.	Лабораторная работа № ЛР-9. Ионное произведение воды. рН. Методы определения рН.....	53
2.10	Лабораторная работа № ЛР-10. Гидролиз солей.....	54
2.11	Лабораторная работа № ЛР-11. Качественные реакции на некоторые катионы и анионы.....	55
2.12	Лабораторная работа № ЛР-12. Титриметрический анализ. Метод кислотно-основного титрования.....	57
2.13	Лабораторная работа № ЛР-13. Строение атома и периодический закон..	58
2.14	Лабораторная работа № ЛР-14. Окислительно-восстановительные реакции.....	59
2.15	Лабораторная работа № ЛР-15. Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия.....	60
2.16	Лабораторная работа № ЛР-16. Химическая связь.....	61
2.17	Лабораторная работа № ЛР-17. Комплексные соединения.....	61
2.18	Лабораторная работа № ЛР-18. Комплексообразовательное титрование..	62

1. КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

1. 1 Лекция №1 (2 часа).

Тема: «Предмет и задачи химии. История развития химических знаний.»

1.1.1 Вопросы лекции:

1. Представление о дифференциации и интеграции естественных наук.
2. Химия – одна из фундаментальных наук о природе.
3. Предмет и задачи химии.
4. Химическое и сельскохозяйственное производства и проблема охраны биосферы.

1.1.2 Краткое содержание вопросов:

1. Представление о дифференциации и интеграции естественных наук.

Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий нас мир со всем богатством его форм и многообразием происходящих в нем явлений.

Вся природа, весь мир объективно существуют вне и независимо от сознания человека. Мир материален; все существующее представляет собой различные виды движущейся материи, которая всегда находится в состоянии непрерывного движения, изменения, развития.

Формы движения материи разнообразны: нагревание и охлаждение тел, излучение света, электрический ток, химические превращения, жизненные процессы. Одни формы движения материи могут переходить в другие. Отдельные формы движения материи изучаются различными науками: физикой, химией, биологией и т.д.

2. Химия – одна из фундаментальных наук о природе.

Химия – одна из фундаментальных наук о природе, это наука о превращениях веществ. Она изучает состав и строение веществ, зависимость свойств веществ от их состава и строения, условия и пути превращения одних веществ в другие.

Она играет большую роль в решении наиболее актуальных и перспективных проблем современного общества.

3. Предмет и задачи химии.

Основные задачи этой науки:

1. Синтез новых веществ и композиций, необходимых для решения технических задач настоящего и будущего.
2. Увеличение роста эффективности искусственных удобрений для повышения урожайности сельскохозяйственной продукции и проблема синтеза продуктов питания из несельскохозяйственного сырья.
3. Разработка и создание новых источников энергии.
4. Охрана окружающей среды
5. Выяснение механизма важнейших биохимических процессов и их реализация в искусственных условиях.
6. Освоение огромных океанических источников сырья

4. Химическое и сельскохозяйственное производства и проблема охраны биосферы

Большая роль принадлежит химии в решении таких вопросов, как очистка сточных вод, контроль чистоты вод и атмосферы, создание безотходных производств и т.д.

1. 2. Лекция № 2 «Основные понятия и законы химии» (2 часа).

1.2.1. Вопросы лекции

1. Основное содержание атомно-молекулярного учения.
2. Простые и сложные вещества. Химический элемент. Валентность.
3. Атомные и молекулярные массы. Моль. Постоянная Авогадро. Молярная масса.
4. Стехиометрические законы:
 - закон сохранения массы веществ;
 - закон постоянства состава веществ;
 - закон Авогадро;
 - закон эквивалентов.

1.2.2. Краткое содержание вопросов

1. Основное содержание атомно-молекулярного учения. Основы атомно-молекулярного учения разработаны в середине XVIII века великим русским ученым М. В. Ломоносовым. В настоящее время атомно-молекулярное учение формируют так.

- 1) Вещества состоят из атомов, молекул, ионов.
- 2) Частицы вещества находятся в постоянном движении.
- 3) Молекула- наименьшая частица вещества сохраняющая его состав и важнейшие свойства.
- 4) Молекулы состоят из атомов.
- 5) Атом – наименьшая частица химического элемента. Атом – химически неделимая частица.
- 6) Атомы одного химического элемента одинаковы по заряду атомного ядра. Атомы разных химических элементов различны по зарядам атомных ядер.
- 7) Молекулы сохраняются при физических явлениях.
- 8) Сущность химических реакций заключается в том, что молекулы исходных веществ распадаются на атомы, а из них образуются молекулы новых веществ.

2. Вещества простые и сложные. *Простые вещества* состоят из атомов одного химического элемента. Они делятся на металлы и неметаллы. Металлы- натрий Na, серебро Ag, алюминий Al, и т.д. Это вещества с металлическим блеском, ковкие, пластичные, тепло и электропроводные. Неметаллы – сера S₈, кислород O₂, йод I₂ и т.д. у них отсутствуют металлический блеск, они хрупкие, плохо проводят электрический ток и теплоту.

Сложные вещества состоят из атомов нескольких химических элементов. P₂O₅ оксид фосфора (V), H₂SO₄ серная кислота, NaCl соль – хлорид натрия и т.д.

Химический элемент – это вид атомов с одинаковым зарядом атомного ядра. Вид атомов с зарядом ядер +1 – это химический элемент водород. В настоящее время открыто и искусственно получено 110 химических элементов. Они делятся на металлы (Na, Ca, Mg и т.д.), неметаллы (F, O, S, и т.д.) и переходные элементы (Zn, Al, Pb и т.д.). каждый химический элемент имеет условное обозначение: химический знак, он состоит из одной или двух букв латинского алфавита. Эти буквы являются первой и последующей буквой латинского названия элемента.

H (аш) – водород, Hydrogenium.

Ag (аргентум) – серебро, Argentum.

Каждый химический элемент имеет своё название. Названия у химических элементов не случайные.

Валентность – это способность атомов к образованию химических связей. Valentia- сила. (в переводе с латинского). Понятие валентности ввел в химию в 1852г. Английский

ученый Э. Франкланд. Валентность зависит от строения внешнего (s и p - электроны) и предвнешнего (d – электроны) энерго уровней атома, от числа неспаренных электронов. Неспаренные электроны идут на образование химических связей (общих электронных пар), за счет которых атомы связываются в молекулы. Количественно валентность равна числу общих электронных пар или числу химических связей, образованных атомом. (NH₄)₂SO₄ сульфат аммония. Атом азота в его молекуле IV^x валентен, т.к. образует 4 общие электронные пары с четырьмя атомами водорода.

3. Атомные и молекулярные массы. Их выражают в атомных единицах массы (а.е.м.). В настоящее время за атомную единицу массы принимается 1/12 часть массы атома углерода – 12 (изотоп ¹²C), что составляет 1,66*10⁻²⁷ кг. Чтобы рассчитать относительную массу атома, надо найти отношение массы атома к 1/12 части массы атома углерода-12. Например, масса атома изотопа фтора ¹⁹F равна 3,1553*10⁻²⁶ кг. Тогда

$$\frac{3,1553 \cdot 10^{-26}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 18,998$$

относительная атомная масса этого атома Ar (¹⁹F) составит: Ar(¹⁹F) = 18,998.

Относительную молекулярную массу Mr можно рассчитать, сложив относительные атомные массы Ar элементов, из которых состоит молекула, с учетом числа атомов, входящих в молекулу. Mr (H₂SO₄) = 1*2+32+16*4=98. Для веществ с кристаллической (немолекулярной) структурой относительную молекулярную массу рассчитывают для условной молекулы, состав которой соответствует простейшей формуле.

Моль. Одной из основных физических величин является количество вещества. В соответствии с международной системой единиц (СИ) единицей количества вещества, измерения, служит моль. Моль-количество вещества, которое содержит столько структурных единиц (т.е. атомов, молекул, ионов, электронов), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода – 12.

Постоянная Авогадро. – это постоянная величина N_A=6,02*10²³ моль⁻¹. Число атомов в 12г ¹²C равно 6,02*10²³. Постоянная Авогадро показывает число структурных единиц в одном моле любого вещества.

Молярная масса- это отношение массы вещества к его количеству.

$$M(v-va) = \frac{m(v-va)}{n(v-va)}$$

M (v-va) = $\frac{m(v-va)}{n(v-va)}$. Единица СИ молярной массы- кг/моль или г/моль.

Молярная масса вещества (в г/моль) численно равна относительной атомной или молекулярной массе этого вещества. Mr (H₂SO₄) = 98.

M (H₂SO₄) = 98 г/моль.

4. Стехиометрические законы:

- *Закон сохранения массы веществ*

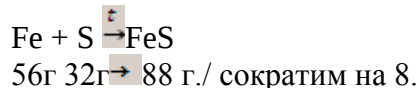
Этот закон открыт в 1756 г. русским ученым М.В. Ломоносовым.

«Масса веществ вступивших в химическую реакцию равна массе веществ получившихся в результате химической реакции».

М.В. Ломоносов прокаливал металлы в реторте (запаянный сосуд) и обнаружил, что вес веществ до и после реакции остался неизменным. Открытие этого закона способствовало развитию химии, как науки; утверждению атомно-молекулярного учения; на основании этого закона составляются уравнения химических реакций и по ним проводятся важные расчеты.

- *Закон постоянства состава веществ.* Открыт в 1779 г. Французским химиком Ж. Л. Прустом. «Состав любого химически чистого вещества постоянен независимо от способа получения и места нахождения».

Согласно этому закону вещества вступают в химические реакции в определенных массовых отношениях.



$$7\text{г} : 4\text{г} \rightarrow 11\text{г}.$$

Берем $8\text{г} + 4\text{г} \rightarrow 11\text{г FeS}$ и 1г Fe в остатке.

Берем $7\text{г} + 5\text{г} \rightarrow 11\text{г FeS}$ и 1г S в остатке.

Этот закон дал химикам возможность выражать состав веществ при помощи химических формул: H_2O вода, CO_2 углекислый газ и т.д. состав веществ определяется экспериментально.

- *Закон Авогадро.* Открыт итальянским ученым Авогадро.

«в равных объёмах любых газов при одинаковых внешних условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.»

Следствие из закона Авогадра:

«1 моль любого газа при постоянных условиях всегда занимает один и тот же объем».

«1 моль любого газа при нормальных условиях (0°C или 273°K и $P = 101,325\text{ кПа}$) занимает объем $22,4\text{ л.}$ »

Постоянная $\frac{V}{n} = 22,4\text{ л/моль}$ называется молярным объёмом газа при н.у.

Из закона Авогадро следует, что если объёмы двух газов при постоянных условиях равны, то и равно число молекул двух газов.

$\frac{V}{n} (1\text{ газа}) = \frac{V}{n} (2\text{ газа})$ при постоянных условиях.
 $n (1\text{ газа}) = n (2\text{ газа})$ при постоянных условиях. отсюда,

$$D_{\text{газ1}} / D_{\text{газ2}} = \frac{Mr(1\text{ газа})}{Mr(2\text{ газа})}$$

D – относительная плотность одного газа по второму. При расчетах чаще всего пользуются относительными плотностями газов по водороду D_{H_2} и по воздуху $D_{\text{воздуха}}$, их определяют экспериментально и по ним вычисляют относительную молекулярную массу газа.

- *Закон эквивалентов.*

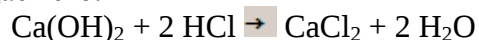
«Массы элементов и веществ, участвующих в химических реакциях, относятся друг к другу, как их эквиваленты».

Математическое выражение закона эквивалентов: $m_1 : m_2 = \varepsilon_1 : \varepsilon_2$ или $m_1 : \varepsilon_1 = m_2 : \varepsilon_2$.

Отсюда: 1) элементы и вещества участвуют в химических реакциях в одинаковых количествах их эквивалентов; 2) масса элемента или вещества в граммах, численно равная эквиваленту, называется грамм-эквивалентом.

Величина эквивалента зависит от типа и характера химической реакции, в которой участвует данный элемент или вещество.

Эквивалентом вещества называется некоторая условная частица этого вещества, которая в данной реакции соединяется с одним атомом или ионом водорода либо замещает его.



В этой реакции одному иону водорода эквивалентна условная частица, равная $\frac{1}{2}\text{ Ca(OH)}_2$. Это и будет эквивалентом гидроксида кальция. Число $1/2$ носит название фактора эквивалентности: f эквивалента. $[\text{Ca(OH)}_2] = 1/2$

Молярная масса эквивалента вещества вычисляют по формуле:

M эквивалента. $[\text{Ca(OH)}_2] = f \text{ экв.} * M = 1/2 * 74\text{ г/моль} = 37\text{ г/моль}$.

Количество вещества эквивалента – это отношение массы вещества к молярной массе эквивалента вещества.

$$N \text{ экв. (в-ва)} = \frac{m (в - ва)}{M \text{ экв. (в - ва)}}, \text{ если } m [\text{Ca(OH)}_2] = 100\text{ г},$$

$$\text{то } n \text{ экв. } [\text{Ca(OH)}_2] = \frac{100\text{ г}}{37\text{ г/моль}} = 2,7\text{ моль}.$$

1.3. Лекция № 3 «Энергетика и направление химических процессов» (2 часа)

1.3.1 Вопросы лекции:

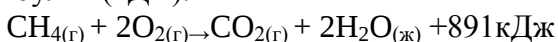
1. Тепловой эффект химических реакций. Экзо- и эндотермические реакции. Термохимические уравнения.
2. Внутренняя энергия и энтальпия.
3. Закон Гесса и следствия из него. Движущие силы химического процесса.
4. Понятие об энтропии. Направление самопроизвольного протекания химической реакции.
5. Энергия Гиббса химической реакции.

1.3.2. Краткое содержание вопросов.

1. Тепловой эффект химических реакций. Экзо- и эндотермические реакции. Термодинамические уравнения.

Одним из признаков химической реакции является выделение и поглощение теплоты, происходящее при химических превращениях одних веществ в другие. Реакции, протекающие с выделением теплоты, носят название экзотермических реакций. Реакции, протекающие с поглощением теплоты, носят название эндотермических реакций. К первым относятся, как правило, все реакции соединения, а типичными реакциями второго типа называются реакции разложения.

Тепловым эффектом химических реакций называется количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся при химической реакции. Обычно его выражают в килоджоулях (кДж).



Тепловой эффект химической реакции горения метана равен 891 кДж.

Теплота, которая выделяется или поглощается при химических реакциях является своеобразным «реагентом» или «продуктом» химической реакции, поэтому для соблюдения закона сохранения и превращения энергии, количество теплоты, сопровождающее химическую реакцию, должно быть включено в ее уравнение.

Термохимическими называются уравнения химических реакций, в которых приводятся значения тепловых эффектов.

Знак «+» перед значением теплового эффекта в правой части уравнения означает, что теплота выделяется, знак «-» — теплота поглощается.

2. Внутренняя энергия и энтальпия.

Откуда берется теплота при химических превращениях? Каждое тело имеет определенный запас внутренней энергии. Внутренняя энергия (U) включает в себя все виды энергии, характеризующие тело: энергию движения молекул относительно друг друга, энергию движения электронов и атомов в молекуле и т.д. Запас внутренней энергии каждого тела зависит от природы этого тела, его массы и условий, в которых оно находится. Протекание химической реакции сопровождается изменением внутренней энергии реагирующих систем. Если внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta U < 0$), то протекает экзотермическая реакция, если увеличивается ($\Delta U > 0$) — эндотермическая реакция. Если в результате протекания химической реакции система поглотила количество теплоты Q и совершила работу A, то изменение внутренней энергии $\Delta U = Q - A$.

Согласно закону сохранения энергии, ΔU зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от способа осуществления процесса (реакции). Напротив, Q и A при разных способах осуществления процесса будут различаться: функцией состояния является только разность этих величин, но не каждая из них в отдельности. Функции U, Q, A выражают в Дж и кДж.

Если реакция идет при постоянном объеме, то работа расширения системы равна 0. Если при этом не совершаются, и другие виды работ, то $\Delta U = Q_v$, где Q_v – тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме. В случае экзотермической реакции $Q_v < 0$, для эндотермической реакции $Q_v > 0$.

Химические реакции чаще протекают при постоянном давлении. В подобных случаях для характеристики процесса удобнее пользоваться не внутренней энергией, а энтальпией H которая определяется соотношением: $H = U + p \cdot \Delta V$, т.е. изменение энтальпии равно сумме изменения внутренней энергии (ΔU) и совершенной системой работы расширения ($p \cdot \Delta V$). Если при этом не совершаются другие виды работ, то $\Delta H = Q_p$, где Q_p – тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении. Для экзотермической реакции $Q_p < 0$, для эндотермической $Q_p > 0$.

Изменение внутренней энергии или энтальпии принято относить к стандартному состоянию исходных веществ и продуктов реакции.

Стандартным состоянием вещества при данной температуре называется его состояние в виде чистого вещества при давлении равном нормальному атмосферному давлению (101,325 кПа или 760 мм рт. ст.). Условия, при которых все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях, называются стандартными условиями протекания реакции. Отнесенные к стандартным условиям изменения соответствующих величин называются стандартными изменениями и их обозначения снабжаются верхним индексом $^\circ$. ΔU° – изменение внутренней энергии, ΔH° – стандартное изменение энтальпии при химической реакции (стандартная энтальпия реакции).

Энтальпия и внутренняя энергия образования простых веществ равны нулю. Если элемент образует несколько простых веществ, то энтальпия и внутренняя энергия образования наиболее устойчивой модификации принимаются равными 0.

3. Закон Гесса и следствия из него.

Закон Г.И. Гесса экспериментально установлен в 1840г. «Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса».

Из закона Гесса следует, в частности, что термохимические уравнения можно складывать и умножать на численные множители.

Следствие закона Гесса:

«стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ».

При каждом суммировании следует учитывать число молей участвующих в реакции веществ, в соответствии с уравнениями реакции.

4. Понятие об энтропии. Направление самопроизвольного протекания химической реакции.

Направление самопроизвольного протекания химической реакции определяется совместным действием двух факторов:

1) Тенденцией к переходу системы в состоянии с наименьшей внутренней энергией (в случае изобарных процессов – с наименьшей энтальпией).

2) Тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т.е. состояния, которое может быть реализовано наибольшим числом равновероятных способов (микросостояний).

Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит изменение энтальпии в химической реакции: отрицательный знак ΔH указывает на уменьшение, а положительный – на возрастание энтальпии системы.

Мерой вероятности состояния системы в термодинамике принято считать энтропию S – величину, пропорциональную логарифму числа равновероятных

микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние. Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру; обычно ее относят к молю вещества (молярная энтропия) и выражают в Дж/(моль*К). Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

«Изменение энтропии системы в результате химической реакции (ΔS) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ».

Суммирование также проводят с учетом числа молей, участвующих в реакции веществ.

5. Энергия Гиббса химической реакции.

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обеих вышеупомянутых тенденций на направление протекания химических процессов, служит энергия Гиббса, связанная с энтальпией и энтропией соотношением $G = H - TS$, где T – абсолютная температура.

Энергия Гиббса имеет ту же размерность, что и энтальпия и поэтому обычно выражается в джоулях и килоджоулях. Для изобарно – изотермических процессов (т.е. процессов, протекающих при постоянных температурах и давлении) изменение энергии Гиббса равно:

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

«Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ». Суммирование проводят с учетом числа молей участвующих в реакции веществ. Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и выражают в кДж/моль, при этом ΔG° образования устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в том направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$)

1.4. Лекция № 4 Химическая кинетика. Катализ. (2 часа)

1.4.1. Вопросы лекции:

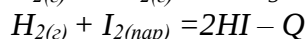
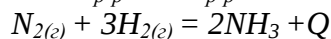
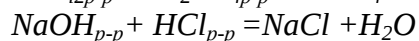
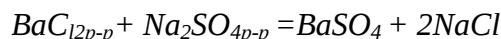
1. Классификация реакций в химической кинетике. Понятие скорости химической реакции.
2. Факторы, влияющие на скорость химических реакций.
3. Зависимость скорости реакции от концентрации. Основной закон химической кинетики. константа скорости.
4. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации.
5. Каталитические реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Механизм катализа. Автокатализ.

1.4.2. Краткое содержание вопросов.

1. Классификация реакций в химической кинетике. Понятие скорости химической реакции.

Химические реакции протекают в гомогенных и гетерогенных средах.

Гомогенная реакция- однородная среда. Это реакции между растворами веществ и между газами.



Эти реакции (гомогенные) идут в объеме всей системы.

Скорость гомогенной реакции определяется числом моль вещества, превращенного в единице объема за единицу времени.

$$= \frac{\Delta n}{V \Delta t}$$

$V_{гом.р-ции}$.

$$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$$

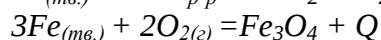
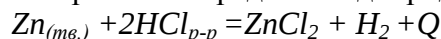
$$\Delta C = \frac{\Delta n}{V}$$

$$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

; отсюда

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$$

Гетерогенная среда – неоднородная среда; она имеет внутренние границы раздела.



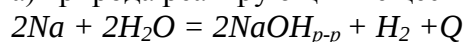
Гетерогенные реакции идут только на границе раздела, т.е. на поверхности твердого вещества. Скорость гетерогенной реакции определяется числом моль вещества, превращенного на единице поверхности в единицу времени.

$$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{С}}$$

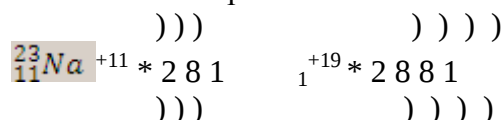
$$V_{гетерог.р-ции} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

2. Факторы, влияющие на скорость химических реакций.

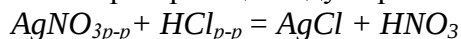
а) Природа реагирующих веществ



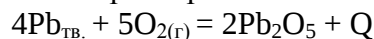
Скорость химической реакции калия с водой значительно больше скорости натрия с водой. Причина: у атомов калия больше радиус, чем у атомов натрия; атомы калия легче отдают внешний электрон.



Некоторые реакции идут практически мгновенно:



Некоторые протекают в течение нескольких минут:

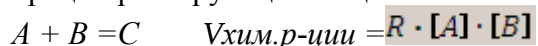


Значительно медленнее идет коррозия металлов.

В течение тысячелетий идут реакции образования в земной коре минералов, ископаемых углей, нефти, природного газа.

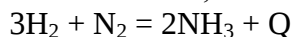
3. Зависимость скорости реакции от концентрации. Основной закон химической кинетики. константа скорости Концентрация газов и растворенных веществ: чем она больше, тем больше скорость химических реакций. Этот вопрос изучали два норвежских ученых: К.Гульдберг и П.Вааге. В 1867 г. Они открыли закон действующих масс.

Скорость химических реакций прямопропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.



R- константа или постоянная скорости, коэффициент пропорциональности. Она зависит от температуры и природы реагирующих веществ;

если 1 моль/л, то $V=R$



$$V_{\text{хим.р-ции}} = R \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]$$

Экспериментальные доказательства реального существования в природе действующих масс: горение веществ на воздухе протекает с меньшей скоростью, чем в чистом кислороде. Скорость реакции горения в чистом кислороде в 5 раз больше, т.к. концентрация кислорода в чистом кислороде в 5 раз больше.

4. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации. Температура: В 1889 г. Шведский химик С.Аррениус установил, что с повышением температуры скорость химической реакции увеличивается. А голландский химик Я.Вант – Гофф вычислил, что при повышении температуры на каждые 10 градусов по Цельсию скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза. Эту величину назвали температурным коэффициентом скорости реакции.

Математическое выражение этой зависимости

$$V(\text{при } t_2) = V(\text{при } t_1) \cdot \sqrt[10]{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Причина: для протекания химической реакции между столкнувшимися молекулами необходимо, чтобы они обладали определенным энергетическим запасом, т.е. были химически активными.

При повышении температуры молекулы получают дополнительную энергию, становятся химически активными и быстрее и реагируют друг с другом;

Если в реакции участвуют твердые вещества, то скорость химической реакции зависит от площади соприкосновения реагентов: чем больше поверхность твердых веществ, тем быстрее протекает химическая реакция. Для увеличения поверхности твердые вещества дробят: магний, железо растирают в порошок; цинк, алюминий гранулируют; соли растворяют в воде.

Мучная пыль, сахарная пудра, смешанные с воздухом – взрываются от искры;

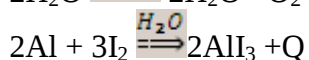
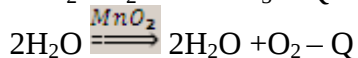
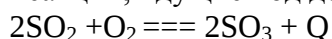
5. Каталитические реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Механизм катализа. Автокатализ

Катализаторы – это вещества, которые увеличивают скорость химических реакций или меняют их направление, но сами при этом не расходуются.

Явление изменения скорости химической реакции под действием катализатора называется катализом.

Катализ бывает гомогенным и гетерогенным.

Реакции, идущие под действием катализаторов, называются каталитическими.



Действие катализатора в том, что он понижает величину энергии активации молекул веществ. Это возможно в связи с тем, что исходные вещества реагируют с катализаторами с образованием промежуточных соединений с меньшей затратой энергии, чем в отсутствие катализаторов.

Катализатором может оказаться продукт данной реакции. Такое явление называется автокатализом, а реакцию- автокаталитической.

Гомогенный катализ – реагирующие вещества и катализаторы находятся в одной фазе.

Гетерогенный катализ – реагирующие вещества и катализаторы находятся в разных фазах.

Ингибиторы – это вещества замедляющие скорость химических реакций. Ингибиторы реагируют с активными веществами с образованием малоактивных соединений.

Пример: ингибиторы добавляют в соляную кислоту, когда ее перевозят в стальных цистернах, чтобы металл цистерн (железо) не реагировал с кислотой.

1.5. Лекция № 5-6 Общая характеристика растворов. Растворимость веществ. Способы выражения и определения концентрации растворов (4 часа)

1.5.1. Вопросы лекции.

1. Общая характеристика растворов. Процесс растворения. Растворимость как физико-химический процесс.
2. Теории растворов: химическая и физическая.
3. Пересыщенные растворы.
4. Осмос.
5. Замерзание и кипение растворов.
6. Способы выражения концентрации растворов. Титриметрический метод определения концентрации растворов.

1.5.2. Краткое содержание вопросов.

Общая характеристика растворов. Процесс растворения. Растворимость как физико-химический процесс.

Раствором называется гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов, которые раздроблены до размеров атомов, ионов или молекул.

Раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, т.е. среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов. Обычно растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор (например, в случае водного раствора соли растворителем конечно, является вода). Если же оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, спирт и вода), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве.

По агрегатному состоянию растворы бывают жидкие, твердые и газообразные. Примером жидких растворов могут быть растворы солей в воде; примером твердых – сплав никеля и меди (из которых делают разменную монету) или сплав серебра и золота; примером газообразных – смеси газов, воздух. Наибольшее значение имеют жидкие (водные) растворы..

2. Теория растворов: химическая и физическая.

Растворение – это сложный физико – химический процесс, при котором происходит взаимодействие (электростатическое, донорно – акцепторное, образование водородной связи) между частицами растворителя и растворенных веществ. В конце XIX века получила распространение физическая теория растворов, в которой процесс растворения веществ рассматривался как их распределение в инертной среде без химического взаимодействия. В соответствии с этой теорией предполагалось, что движение частиц растворенного вещества аналогично хаотическому движению молекул газа. Физическая теория применима к газовым растворам. Большая роль в установлении природы процесса растворения принадлежит Д.И. Менделееву – создателю химической теории растворов. В соответствии с этой теорией растворитель химически взаимодействует с растворенными веществами. Значительный вклад в развитие химической теории растворов внесли русские ученые Д. П. Коновалов, И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский.

Растворение любого вещества сопровождается выделением или поглощением теплоты, что характерно для химических реакций. При растворении в воде 1 моль

газообразного аммиака выделяется теплота (34 кДж), при растворении 1 моль хлорида аммония теплота поглощается (14,8 кДж).

При растворении некоторых веществ получают окрашенные растворы. Окраска раствора обусловлена химическим взаимодействием растворенного вещества с водой. Безводный сульфат меди (II) – бесцветное вещество, раствор же его в воде имеет голубую окраску.

Смешение компонентов раствора не является механическим процессом. Так, если смешать 100 мл безводной фосфорной кислоты и 100 мл воды, то образуется не 200 мл, а 195 мл раствора. Это явление тоже указывает на химическое взаимодействие растворителя с растворенным веществом.

Продуктами взаимодействия растворителя с растворенными веществами являются сольваты, а процесс их образования сольватацией. Частным случаем сольватации является гидратация – взаимодействие растворенных веществ с водой, в результате которого образуются гидраты. Молекулы растворителя при сольватации не разрушаются. Большинство сольватов – малоустойчивые соединения. Однако некоторые гидраты удерживают воду даже в твердом кристаллическом состоянии.

3. Пересыщенные растворы.

Растворимость – это способность вещества образовывать растворы. Ненасыщенным называется раствор, в котором может быть растворено еще некоторое количество растворяемого вещества при данной температуре. Насыщенным называется раствор, находящийся в равновесии с растворенным веществом.

В (кристаллическое)  в (в растворе) Пересыщенные растворы содержат концентрацию растворенного вещества более высокую, чем нужно для насыщения. Такие растворы легко разрушаются; образуется насыщенный раствор, и выделяется избыток растворенного вещества.

Масса вещества (в г), насыщающая при данных условиях 100 г. Растворителя называется коэффициентом растворимости.

В воде растворяются все неорганические вещества, если только они при контакте с водой не разлагаются. По растворимости вещества делят на растворимые (1 г в 100 г воды), малорастворимые (0,1 г – 1 г в 100 г воды) и практически нерастворимые (менее 0,1 г в 100 г воды). Растворимость твердых веществ в воде как правило увеличивается с повышением температуры. Растворимость некоторых газов в воде невелика: водород, кислород, азот. Это обусловлено слабым химическим взаимодействием этих газов с водой. Некоторые газы, сернистый газ, хлороводород, аммиак сильно взаимодействуют с водой и их растворимость велика. Растворимость газов увеличивается с ростом давления и уменьшается с ростом температуры.

4. Осмоз.

Осмоз – это односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку. Этот процесс протекает, когда между двумя растворами помещают полупроницаемую перегородку: растворитель может проникать через нее, а растворенное вещество не может. Количественной характеристикой осмоса является осмотическое давление. Явления осмоса играют очень важную роль в жизни животных и растений. Благодаря осмосу в клетках живых организмов через оболочки клеток поступает вода.

Величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и температуры, но не зависит от природы растворителя и растворенного вещества. В 1886 г. Вант – Гофф показал, что для растворов – не электролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается уравнением (закон Вант – Гоффа)

$$P = C * R * T.$$

P – осмотическое давление, кПа.

C – молярная концентрация раствора, моль/л

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль * К

E – абсолютная температура раствора.

5. Замерзание и кипение растворов.

Изучая замерзание и кипение растворов французский физик Рауль в 1887 г. Установил, что для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E * m \quad \Delta t_{\text{зам.}} = K * m$$

M – молярная концентрация (молярность) моль/кг воды.

E – эбуллиоскопическая константа.

K – криоскопическая константа.

E и K зависят только от природы растворителя, не зависят от природы растворенного вещества. $K_{\text{воды}} = 1,86$, $E_{\text{воды}} = 0,52$, $K_{\text{бензола}} = 5,07$, $E_{\text{бензола}} = 2,6$.

На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ.

6. Способы выражения концентрации растворов.

1) Массовая доля растворенного вещества в растворе.

$$W(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{в-ва}) + m(\text{р-ра})} \text{ выражается в долях от 0 до 1 и в процентах.}$$

2) Молярная концентрация раствора (молярность).

$$C_M = \frac{n(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})} \text{ (моль/л), т.к. } n = \frac{m}{M}, \text{ то } C_M = \frac{m}{M \cdot V}$$

2M раствор H_2SO_4 содержит 2 моль кислоты в 1 л раствора.

3) Эквивалентная или нормальная концентрация.

$$C_{\text{экв.}} = \frac{n(\text{экв.})}{V(\text{р-ра})} \text{ (моль/л)}$$

$$C_{\text{экв.}} = \frac{m(\text{в-ва})}{M_{\text{экв.}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})} \text{ (моль/л)}$$

2N H_2SO_4 – раствор 1 л содержит 2 моль – эквивалентов H_2SO_4 -98 г., т.к. f экв. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2$, $M_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49$ г/моль.

4) Молярная концентрация (молярность)

$$m = \frac{n}{m(\text{воды})} \text{ (моль/кг воды)}$$

$m(\text{р-ра } \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/кг воды.

В этом растворе на каждый кг воды приходится 2 моль серной кислоты, т.е. $98 \text{ г} \times 2 = 196 \text{ г}$ безводной H_2SO_4 .

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/моль.

5) Молярная доля – отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количеств всех веществ, составляющих раствор.

$$N_{(\text{в-ва})} = \frac{n(\text{в-ва})}{n(\text{в-ва}) + n(\text{р-ля})}$$

$$N_{(\text{р-ля})} = \frac{n(\text{р-ля})}{n(\text{в-ва}) + n(\text{р-ля})}$$

Титриметрический метод определения концентрации растворов.

Титриметрический анализ объединяет группу методов количественного химического анализа, основанных на измерении объема раствора реагента точной концентрации, необходимого для взаимодействия с определенным количеством анализируемого вещества.

Основной прием метода- титрование- заключается в постоянном добавлении к определяемому веществу раствора реагента точной концентрации до достижения эквивалентного соотношения между ними.

Момент окончания реакции между взаимодействующими веществами называется точкой эквивалентности (теоретической точкой конца титрования).

На практике в процессе титрования фиксируют конечную точку титрования.

1.6. Лекция № 7 «Теория электролитической диссоциации» (2 часа)

1.6.1. Вопросы лекции.

1. Процесс диссоциации в водных растворах.
2. Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты. Константа и степень диссоциации.
3. Ионно-молекулярные уравнения.

1.6.2. Краткое содержание вопросов.

Это теория, объясняющая особое поведение веществ электролитов (соли, основания, кислоты) в растворенном и расплавленном состояниях диссоциацией (распадом) их на ионы.

Диссоциация – это распад веществ на ионы (катионы и анионы) при растворении в воде и расплавлении.

1. Процесс диссоциации в водных растворах.

а) веществ с ионной химической связью – солей и оснований. Кристалл ионного соединения опускаем в воду. Он со всех сторон окружается молекулами воды. К катионам молекулы воды притягиваются отрицательно заряженными полюсами, а к анионам – положительно заряженными. Гидратация ионов ослабляет химические связи между ионами и ионы переходят в раствор в гидратированном состоянии.

Причина диссоциации ионного соединения – гидратация ионов;

б) веществ с ковалентной полярной связью – кислот. Рассмотрим диссоциацию на примере диссоциации хлороводорода.



Газ хлороводород растворяют в воде. Атом кислорода воды имеет большую по величине степень окисления -2, чем хлор хлороводорода -1, поэтому атом кислорода отнимает протон H^+ у атома хлора и присоединяет к себе за счет одной свободной (неподеленной) электронной пары. Так образуется третья ковалентная полярная связь по донорно-акцепторному механизму. Донор – кислород, он дает неподеленную электронную пару. Акцептор – протон, он принимает неподеленную электронную пару кислорода на свою орбиталь. Две другие ковалентные полярные химические связи в катионе аммония образовались ранее обменным механизмом.

Все три ковалентные молярные связи в ионе гидроксония H_3O^+ по свойствам одинаковые, независимо от механизма их образования.

Вывод: при растворении кислот в воде ковалентная полярная химическая связь между атомами водорода и кислотным остатком под действием полярных молекул воды переходит в ионную. Образовавшиеся ионы переходят в раствор в гидратированном состоянии.

Причина диссоциации кислот в воде – гидратация (сольватация).

2. Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты. Константа и степень диссоциации.

Электролиты в растворах не полностью диссоциируют на ионы, а лишь частично, поэтому Аррениус ввел понятие степеней электролитической диссоциации – это отношение числа молекул электролита, распавшихся в данном растворе на ионы к общему числу его молекул в растворе. Степень электролитической диссоциации обозначается буквой α (альфа).

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

где n – число молекул растворившихся на ионы; N – число растворившихся молекул.

Степень электролитической диссоциации зависит прежде всего от природы электролита.

По природе электролиты делятся на:

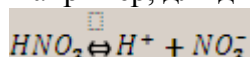
а) сильные электролиты, $\alpha \geq 30\%$. Это большинство растворимых солей, основания щелочных и щелочноземельных металлов (щелочи), кислоты: соляная, хлоро-, бром-, йодоводородная, азотная, серная и другие; самая сильная из кислот – хлорная HClO_4

б) слабые кислоты, $\alpha \leq 3\%$. Это некоторые растворимые и все мало- и практически нерастворимые в воде соли и основания, щелочь – гидроксид аммония; кислоты – плавиковая, сернистая, угольная, кремниевая, сероводородная, хлорноватистая и др.

в) электролиты средней силы, $30\% > \alpha > 3\%$. Степень электролитической диссоциации выражается в долях от 0 до 1 и в процентах.

К химическому равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия.

Например, для диссоциации азотистой кислоты



$$k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

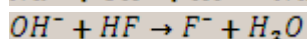
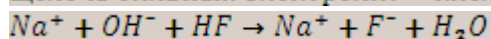
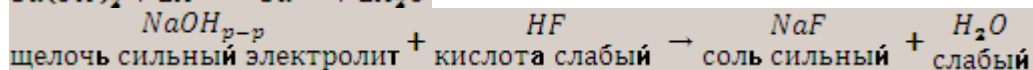
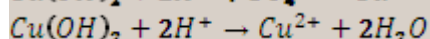
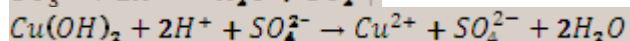
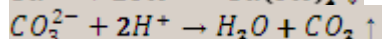
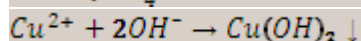
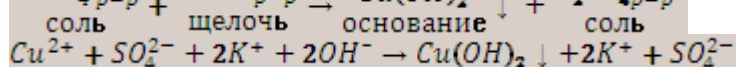
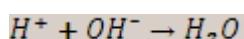
Константа равновесия имеет вид:

Здесь в числителе дроби стоят концентрации ионов продуктов диссоциации, а в знаменателе – концентрация недиссоциированных молекул. Константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется константой диссоциации. Величина k зависит от природы электролита и растворителя, от температуры, но не зависит от концентрации раствора. K характеризует способность электролита распадаться на ионы: чем выше k, тем легче диссоциирует электролит.

У сильных электролитов $k > 1$, у слабых $k < 10^{-4}$

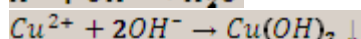
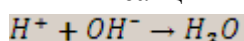
3. Ионно-молекулярные уравнения.

Суть химических реакций между растворами электролитов выражают при помощи молекулярных и ионных (полных и кратких) уравнений, т.к. в растворах сильные электролиты находятся в виде молекул.



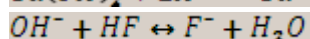
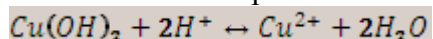
Краткое ионное уравнение показывает суть химической реакции.

Реакция между сильными электролитами практически протекает до конца.



Реакции, при которых молекулы слабодиссоциирующих веществ находятся и в исходных веществах и в продуктах реакции, протекают не до конца. Они доходят до

состояния равновесия, поэтому ионно-молекулярные уравнения таких реакций правильнее записывать со знаком обратимости.



1.7. Лекция № 8 «Ионное произведение воды. Водородный показатель. Гидролиз солей» (2 часа)

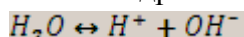
1.7.1. Вопросы лекции.

1. Диссоциация воды. Водородный показатель.
2. Смещение ионных равновесий.

1.7.2. Краткое содержание вопросов.

1. Диссоциация воды. Водородный показатель.

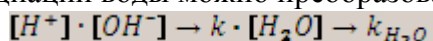
Вода слабый электролит, диссоциирует в незначительной степени, образуя протоны H^+ и гидроксильные ионы OH^-



Этому процессу соответствует константа равновесия:

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

Степень диссоциации воды очень мала, равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ равна общей концентрации воды, т.е. 1000:18=55,55 моль/л. В разбавленных водных растворах концентрация воды мало изменяется, ее можно считать величиной постоянной. Тогда выражение для константы диссоциации воды можно преобразовать следующим образом:

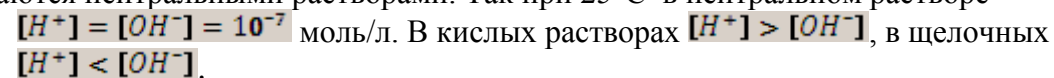


Константа $k_{\text{H}_2\text{O}}$, равная произведению концентраций ионов H^+ и OH^- , представляет собой постоянную при данной температуре величину и называется ионным произведением воды.

В чистой воде концентрация ионов водорода H^+ и гидроксильных ионов OH^- одинаковы и при 25°C $k_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$.

Поскольку диссоциация процесс эндотермический, то с ростом температуры она усиливается, и значение $k_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает.

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксильных ионов равны, называются нейтральными растворами. Так при 25°C в нейтральном растворе



Вместо концентрации ионов водорода и гидроксильных ионов удобнее пользоваться их десятичными логарифмами, взятыми с обратным знаком. Эти величины обозначаются символами $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$; $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$.

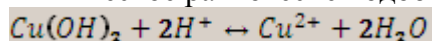
Логарифмируя соотношение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = k_{\text{H}_2\text{O}}$ и меняя знаки на обратные, получим:

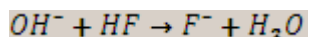
$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}k_{\text{H}_2\text{O}}$. При 25°C $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; в нейтральных растворах $\text{pH} = 7$, в кислых – $\text{pH} < 7$, в щелочных – $\text{pH} > 7$.

2. Смещение ионных равновесий.

Дополнение к №3

Химическое равновесие подобных реакций





будет смещено в сторону образования наименее диссоциируемых веществ. Например в реакции $\text{OH}^- + \text{HF} \rightarrow \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$ участвуют два слабых электролита – слабая кислота (HF) и вода. При этом равновесие сильно смещено в сторону образования более слабого электролита – воды. Константа диссоциации которой ($1,8 \cdot 10^{-16}$) меньше константы диссоциации плавиковой кислоты ($6,61 \cdot 10^{-4}$). Однако до конца такая реакция протекать не будет: в растворе останется небольшое количество недиссоциированных молекул HF и ионов OH^- , так что реакция раствора будет не нейтральной (как при взаимодействии сильной кислоты с сильным основанием), а слабощелочной.

Аналогично реакция $\text{Cu(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ до конца не протекает, равновесие сильно смещено вправо – в сторону образования слабого электролита воды, но при достижении равновесия в растворе останется небольшое количество недиссоциированных молекул Cu(OH)_2 и протонов H^+ , реакция раствора будет слабокислой.

1.8. Лекция № 9-10. Качественный анализ. Аналитические группы катионов и анионов. (4 часа)

1.8.1. Вопросы лекции.

1. Качественный химический анализ
2. Аналитическая классификация катионов
3. Аналитическая классификация анионов
4. Кислотно-основная классификация катионов.
5. Систематический анализ катионов по кислотно-основному методу.

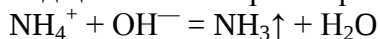
1.8.2. Краткое содержание вопросов.

1. Качественный химический анализ.

Под качественным химическим анализом вещества понимают определение его качественного состава, т.е. открытие (идентификацию) атомов, атомных групп, ионов и молекул в анализируемом веществе.

Существует два метода качественного анализа: дробный и систематический. Дробный качественный анализ предполагает обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы.

Примером такой реакции может служить обнаружение ионов аммония при подщелачивании раствора:



Однако специфических реагентов известно немного. Более распространены групповые реагенты, дающие сходные реакции с целой группой ионов.

Групповые реагенты используются в систематическом качественном анализе, который предусматривает разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам, после чего внутри каждой группы с помощью тех или иных реакций разделяют и открывают индивидуальные ионы.

2. Аналитическая классификация катионов

Все катионы при систематическом ходе анализа делятся на аналитические группы по отношению к групповым реактивам. Если на исследуемый раствор с большим

количеством катионов последовательно действовать групповыми реактивами, то все катионы м/б выделены из раствора в виде отдельных групп. Аналитической группой катионов называется такая их группа, которая при определенных условиях осаждается из общей их смеси групповым реактивом. Т.е аналитическая классификация катионов зависит от тех веществ, которые применяются в качестве групповых реактивов. Существуют различные классификации катионов по аналитическим группам. Наиболее распространенной является классификация, основанная на свойствах сульфидов. Такие реактивы позволяют разделить катионы на аналитические группы:

1 группа - Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} - группового реагента нет;

2 группа - Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} - групповой реагент карбонат NH_4^+ ;

3 группа - Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} - групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в нейтральной или слабощелочной среде;

4 группа - Ag , Hg , Pb , Cu^{2+} , Bi , Cd – осаждается сероводородом в кислой среде As , As^{3+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} осаждается сероводородом в кислой среде. В отличие от 4 группы которые не растворяются в полисульфиде аммония, сульфиды катионов 5 группы в нем растворяются.

3. Аналитическая классификация анионов

Анионы образованы в основном р–элементами и некоторыми d–элементами. Высокой способностью к образованию анионов обладают р–элементы, расположенные в правом верхнем углу периодич системы. Так как они имеют переменную степень окисления, они способны к образованию различных кислот. Большинство р–элементов образуют кислородные кислоты (серная, борная и т.д.) лишь только элементы 6 и 7 А–подгрупп могут образовать бескислородные кислоты, представляющие собой растворы их соединений с водородом (HCl , HF , HBr).

По окислительно–восстановительным свойствам анионы делят на анионы:

окислители, в которых элемент имеет высшую степень окисления (NO_3^-),

анионы восстановители с низшей степенью окисления (Cl^- ; Br^- ; S^{2-})

нейтральные анионы не проявляющие ни окисл. ни восст. Свойств (CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; SO_4^{2-})

Окислительные свойства некоторых анионов зависят от условий протекания реакции и могут меняться. (SO_3^{2-} – NO_2^-).

В основу аналитической классификации анионов легло образование нерастворимых солей бария и серебра. По этой классификации анионы делят на три группы:

1 группа анионов – соли бария не растворимы в воде: SO_4^{2-} ; SO_3^{2-} ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$; JO_4^- – JO_3^- ; AsO_4^{3-} ; AsO_3^{3-} ; F^- ; $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (тарtrat) CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;

2 группа анионов – соли серебра не растворимы в воде и азотной кислоте: Cl^- ; Br^- ; I^- ; SCN^- ; CN^- , бензоат анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

3 группа анионов – соли бария и серебра растворимы в воде, группового реактива нет.: NO_2^- ; NO_3^- ; CH_3COO^- ; BrO_3^- ; ClO_4^- и салицилат анион.

В первую группу входят анионы кислот, дающие в воде осадки бариевых солей, которые растворимы в кислотах, за исключением сульфата бария. Поэтому осаждение анионов 1 группы проводят в нейтральной или слабощелочной среде. Сюда включены анионы кислородных кислот серы, углерода, кремния, фосфора, йода, мышьяка, хрома и бора, органических кислот. Они образуют (кроме F) осадки солей серебра, растворимые в азотной кислоте

(отличие от 2 группы). Нерастворимы в воде их свинцовые соли. Некоторые анионы (SO_3^{2-} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; CrO_4^{2-}) обладают свойствами восстановителей. Все анионы 1 гр–пы бесцветны (кроме анионов d–элементов)

Ко 2 группе отнесены анионы бескислородных кислот элементов 7 A– подгруппы и серы, дающие не растворимые в воде и разб. азотной кислоте осадки солей серебра. Соли серебра в присутствии азотной кислоты являются групповым реагентом. Кроме того, в этой группе рассматриваются часто применяемые соли бензойной кислоты. Серебряная соль которой нерастворима в воде. Анионы 1 гр–пы также дают осадки серебряных солей, но эти осадки растворимы в азотной кислоте, поэтому в ее присутствии их осаждение не происходит. Анионы 2–гр–пы бесцветны, но легко поляризуются, образуя окрашенные соединения с катионами p– и d–элементов. Их бариевые соли растворимы в воде (отличие от анионов 1 гр).

К 3 гр–пе относятся анионы кислородных кислот азота и галогенов, соли бария и серебра которых растворимы в воде. Общего группового реагента эти анионы не имеют. Анионы 3 гр бесцветны. Большинство анионов обнаруживаются дробным методом, поэтому групповые реагенты применяют только при обнаружении групп анионов, что избавляет от необходимости в случае отрицательной реакции с групп реактивами искать в растворе анионы данной гр.

4. Кислотно-основная классификация катионов.

Данная классификация катионов основана на использовании и качестве групповых реагентов водных растворов кислот и оснований — HCl , H_2SO_4 , NaOH или KOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Катионы, открываемые в рамках кислотно-основной классификации, подразделяют на шесть аналитических групп (табл. 1.3).

К первой аналитической группе относят катионы Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Групповой реагент отсутствует.

Вторая аналитическая группа представлена катионами Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Групповой реагент — раствор HCl (обычно с концентрацией 2 моль/л). Групповой реагент осаждает из водных растворов катионы второй аналитической группы в виде осадков малорастворимых в воде AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 . Их произведения растворимости при комнатной температуре равны соответственно $1,8 \cdot 10^{-10}$, $1,3 \cdot 10^{-18}$, $1,6 \cdot 10^{-5}$. При действии группового реагента катионы Pb^{2+} осаждаются не полностью — частично они остаются в растворе.

К третьей аналитической группе относят катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (Pb^{2+} иногда). Групповой реагент — раствор H_2SO_4 . Катионы осаждаются в виде малорастворимых CaSO_4 ($\text{IP} =$

$2,5 \cdot 10^{-5}$), SrSO_4 ($\text{ПР} = 3,2 \cdot 10^{-7}$), BaSO_4 ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$), PbSO_4 , ($\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-8}$). При действии группового реагента ионы Ca^{2+} осаждаются не полностью. Для более полного осаждения ионов кальция в форме CaSO_4 к раствору прибавляют этанол, в присутствии которого растворимость сульфата кальция уменьшается. Осадки CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 практически нерастворимы в разбавленных кислотах и щелочах. Сульфат кальция растворим в водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$.

Четвертая аналитическая группа включает катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Иногда сюда же относят катионы Sb^{3+} . Групповой реагент — водный раствор NaOH (или KOH) в присутствии H_2O_2 (обычно избыток 2 моль/л раствора NaOH в присутствии H_2O_2 (%)), иногда — без H_2O_2 . При действии группового реагента катионы IV аналитической группы осаждаются из водного раствора в виде амфотерных гидроксидов, растворимых в избытке группового реагента с образованием гидроксидных комплексов:

$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- = [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^- = [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$

2. Открытие NH_4^+ :

а) раствор + KOH (NaOH) $\rightarrow \text{NH}_3 \uparrow$ (водяная баня) — запах, влажная лакмусовая бумажка синее

б) раствор + $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$, KOH (реактив Несслера) = $[(\text{JHg})_2\text{NH}_2]\text{J} \downarrow$ — красно-бурый осадок

II. Систематический анализ смеси катионов

Анализ смеси катионов второй аналитической группы: Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} .

Открыть ионы подробно в смеси невозможно, т.к. нет избирательного реагента, поэтому проводят систематический анализ.

К анализируемому раствору прибавляют на холоде групповой реагент-раствор (2 моль/л) HCl до полного выделения осадка, состоящего из AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 (если раствор остается прозрачным при добавлении 2 капель HCl , осаждение считается полным).

Ход систематического анализа смеси катионов данной группы представлен в схеме 2.

Анализ смеси катионов третьей аналитической группы: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Анализ раствора, содержащего смесь катионов третьей аналитической группы, обычно проводят по следующей схеме.

Вначале проводят предварительные испытания: в отдельных небольших пробах анализируемого раствора подробно открывают катионы, присутствующие в растворе, учитывая их взаимное влияние друг на друга. Часто этим ограничиваются. При необходимости проводят систематический анализ, как описано в схеме 3.

I. Предварительные испытания.

1. Открытие катионов бария (II):

$\text{Ba}^{3+} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в прис. CH_3COO^-) $\rightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow$ — желтый, осадок не растворяется в разбавленной уксусной кислоте;

2. Sr^{2+} и Ca^{2+} может открыть, только если нет Ba^{2+} .

$\text{Sr}^{3+} + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{SrSO}_4 \downarrow + \text{Ca}^{2+}$ (реакция с гипсовой водой);

$\text{Ca}^{2+} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2 \text{NH}_4^+ \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ белый осадок (Sr^{2+} не мешает);

3. Если нет Ba^{2+} и Sr^{2+} , то $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ белый

Осадки гидроксидов не растворяются в полном аммиаке, за исключением $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который образует аммиачный комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В присутствии H_2O_2 катионы Cr^{3+} , As^{3+} , Sn^{2+} окисляются соответственно до CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ ионов. Мышьяк (III) и мышьяк (V) считаются катионами As^{3+} , As^{5+} условно, т.к. в полных растворах они присутствуют в виде ионов AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} соответственно.

В пятую аналитическую группу входят катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Групповой реагент — водный раствор NaOH (обычно 2 моль/л) или 25%-ый водный раствор аммиака. Под действием группового реагента катионы осаждаются в виде соответствующих гидроксидов, которые не растворяются в избытке группового реагента. На воздухе гидроксиды $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ постепенно окисляются кислородом до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

К шестой аналитической группе относятся катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Групповой реагент — 25%-ый водный раствор аммиака. При действии группового реагента на водные растворы, содержащие хлориды катионов данной группы, сначала выделяются осадки различного состава: CuOHCl , CoOHCl , NiOHCl , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, HgNH_2Cl . Осадки растворяются в избытке группового реагента с образованием соответствующих аммиачных комплексов. Осадки, выпавшие из растворов солей Co^{2+} и Hg^{2+} , растворяются в избытке аммиака только в присутствии солей аммония. Аммиачный комплекс кобальта (II) грязно-желтого цвета окисляется на воздухе до аммиачного комплекса кобальта (III) вишнево-красного цвета.

5. Систематический анализ катионов по кислотно-основному методу.

Сначала будут рассмотрены схемы анализа смесей катионов каждой аналитической группы, а затем — ход анализа смеси катионов всех аналитических групп.

Анализ смеси катионов первой аналитической группы: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH^+ .

Катионы первой аналитической группы не имеют группового реагента. Катионы Li^+ и NH_4^+ мешают открытию катионов Na^+ и K^+ , поэтому из анализируемого раствора их нужно удалять. Вначале в отдельных пробах анализируемого раствора открывают катионы Li^+ и NH_4^+ , после чего эти ионы удаляют, а в остатке открывают K^+ , Na^+ .

I. Предварительные испытания (проводят в отдельной порции анализируемого раствора).

1. Открытие катионов Li^+ :

а) раствор + $\text{Na}_2\text{PO}_4 \rightarrow$ белый $\text{Li}_3\text{PO}_4 \downarrow$ (pH=7-8);

б) раствор + $\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{LiF} \downarrow$ (белый)

Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы:

Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , Cr^{3+} , As^{5+} .

При анализе раствора, содержащего катионы четвертой аналитической группы, сначала целесообразно провести предварительные испытания, а затем систематический анализ.

I. Предварительные испытания.

1. Открытие Cr^{3+} (если они присутствуют, раствор должен быть сине-зеленым):
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (зеленый) + H_2O_2 (3%) + NaOH изб. $\rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (желтый)

2. Открытие Sn^{2+} :
 $\text{Sn}^{2+} + \text{NaOH} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (1-2 капли) $\rightarrow \text{Bi} \downarrow + [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$

3. Открытие As^{3+} (AsO_3^{3-} в растворе):
 $\text{AsO}_3^{3-} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_3 \downarrow$ желтый, аморфный

4. Открытие As^{5+} (AsO_4^{3-} в растворе):
 $\text{AsO}_4^{3-} + \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{AsO}_4$ аморфный осадок шоколадного цвета

1.9. Лекция № 11. Количественный анализ. Титриметрический анализ (2 часа)

1.9.1. Вопросы лекции.

1. Методы количественного анализа.
2. Титриметрический (объемный) анализ
3. Классификация титриметрических методов анализа.
4. Закон эквивалентности.

1.9.2. Краткое содержание вопросов.

1. Методы количественного анализа

Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

Современная аналитическая химия включает три раздела: *качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа*. Выделение инструментальных методов анализа в самостоятельный раздел аналитической химии до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа.

Количественный анализ вещества – это экспериментальное определение количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Количественный анализ широко применяется в фармацевтическом анализе (анализ лекарственных препаратов, лекарственного сырья, контроль производства лекарств), в токсикологическом анализе (определение содержания токсических веществ в объектах растительного и животного происхождения), в судебно-химическом анализе, в косметологии.

Обычно методы количественного анализа делятся на *химические, физико-химические, физические и биологические*.

Химические методы анализа включают *гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы*.

Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого компонента, отделенного от других компонентов системы либо в химически чистом состоянии, либо в виде соединения точно известного состава.

Титриметрический анализ основан на измерении объема раствора реактива точно известной концентрации, израсходованного на реакцию с данным количеством определяемого вещества.

Физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа включают оптические, хроматографические, электрохимические и некоторые другие.

Титриметрический (объемный) анализ – это метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом. То есть, это анализ, основанный на титровании.

Титрование – процесс постепенного прибавления стандартного раствора (раствора точно известной концентрации), необходимого для проведения реакции с неизвестным количеством определяемого вещества. Стандартный раствор также называют *титрантом*.

Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называют *точкой эквивалентности ТЭ*. Ее замечают с помощью *индикатора* – вещества, которое проявляет видимое изменение в ТЭ или вблизи ее.

2. Титриметрический (объемный) анализ

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны отвечать следующим основным требованиям:

1. Реакция должна протекать строго по стехиометрическому уравнению, побочные реакции должны быть исключены:



A – титруемое (определяемое) вещество;

B – титрант (раствор точно известной концентрации);

a, b – число молей каждого вещества (стехиометрические коэффициенты реакции).

2. Реакция должна протекать количественно, т.е. практически до конца. Константа равновесия реакции должна быть достаточно велика. Значение константы равновесия (K_p) должно быть $K_p \geq 10^8$, в этих условиях реакция протекает не менее чем на 99,99%.

3. Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования равновесие устанавливалось практически мгновенно.

4. Реакция должна позволять точно и удобно определять конечную точку титрования КТТ вблизи ТЭ.

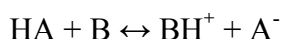
Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

В титриметрических методах анализа используют реакции всех типов – с переносом иона водорода, электрона, реакции образования осадков и комплексов.

3. Классификация титриметрических методов анализа.

Классификация титриметрических методов анализа основана на типе реакции, лежащей в основе определения и названии титранта.

1. *Кислотно-основное титрование* – основано на реакции переноса ионов водорода от одной реагирующей частицы к другой в растворе:



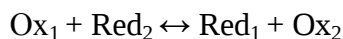
Различают:

– *ацидиметрию (ацидиметрическое титрование)* – определение веществ титрованием стандартным раствором кислоты (H_3O^+);

– *алкалиметрию (алкалиметрическое титрование)* – определение веществ титрованием стандартным раствором сильного основания (OH^-);

– *протолитометрию* (титрование в неводных средах).

2. *Окислительно-восстановительное титрование (редокс-метрия)* – основано на реакции переноса электронов от восстановителя к окислителю:

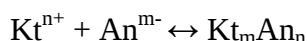


Различают:

– *оксидиметрические методы*: перманганатометрия, иодиметрия, дихроматометрия, бром- и броматометрия, цериметрия, нитритометрия, йодхлорметрия и др.;

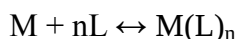
– *редуктометрические методы*: аскорбинометрия, титанометрия, феррометрия и др.

3. *Осадительное титрование* – основано на реакции образования малорастворимых соединений:



Различают: аргентометрию, меркурометрию, тиоцианатометрию и др.

4. *Комплексиметрическое титрование* – основано на реакции образования слабодиссоциирующего растворимого комплекса:



Различают: комплексонометрию, меркуриметрию, фториметрию и др.

4. Закон эквивалентности.

Взаимодействие между веществами должно проходить в строго определенных соотношениях, т.е. согласно **закону эквивалентов**, в соответствии с которым вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах $n_1 = n_2$. Поскольку

$$n = C_{\text{Мэ}} \cdot V, \text{ где}$$

$C_{\text{Мэ}}$ – молярная концентрация эквивалента;

V – объем;

то для двух стехиометрически реагирующих веществ, справедливо соотношение:

$$C_{\text{Мэ1}} \cdot V_1 = C_{\text{Мэ2}} \cdot V_2$$

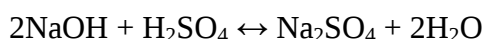
Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ (например, $C_{\text{Мэ2}}$), если известны объем его раствора и объем и концентрация прореагировавшего с ним вещества, поскольку вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

***Эквивалентом** соединения называется реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.*

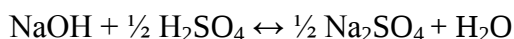
*Число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному катиону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции, называют **фактором эквивалентности** $f_{\text{э}}$.*

Это безразмерная величина, которая рассчитывается на основании стехеометрических коэффициентов конкретной реакции.

Например, в реакции:

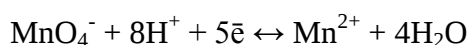


в точке эквивалентности каждая реагирующая частица H_2SO_4 будет эквивалентна двум частицам NaOH . Это же уравнение реакции можно записать в виде:



Видно, что $f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$, т.е. количества реагирующих веществ будут эквивалентны, когда $n(\text{NaOH}) = n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)$.

В окислительно-восстановительной реакции



молекула KMnO_4 принимает 5 электронов, т.е. одному электрону эквивалентна условная частица $1/5$ молекулы KMnO_4 , $f_{\text{э}} = 1/5$.

Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие.

Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, равной или меньше единицы.

Важное значение в титриметрическом анализе имеют понятие о молярной массе эквивалента.

Молярной массой эквивалента вещества называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.

$$M_{\text{э}} = f_{\text{э}} \cdot M$$

В наших примерах:

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98,08 = 49,04 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) = f_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot 158 = 31,6 \text{ г/моль}.$$

1.10. Лекция № 12. Строение атома. (2 часа)

1.7.1. Вопросы лекции.

1. Состав атомов. Изотопы и изобары, изотопы
2. Квантово-механическая модель атома.
 - главное квантовое число;
 - орбитальное квантовое число;
 - магнитное квантовое число;
 - спиновое квантовое число.
3. Распределение электронов в атоме:
 - Принцип минимума энергии. Правило Клечковского;
 - Принцип Паули;
 - Правило Хунда.
4. Электронные конфигурации атомов и ионов. Способы записи электронных конфигураций.

1.7.2. Краткое содержание вопросов.

1. Состав атомов. Изотопы и изобары.

Атом любого химического элемента состоит из ядра положительно заряженного и оболочки электронной отрицательно заряженной. Ядро состоит из протонов и нейтронов.

Протон имеет заряд «+» и массу 1. Нейтрон электрически нейтрален, его масса 1.

Электрон имеет заряд «-», его масса ничтожно мала $9,1095 \cdot 10^{-28}$ г. Величина заряда атомного ядра, количество протонов в ядре и электронов в атоме определяют по порядковому номеру химического элемента. Чтобы определить количество нейтронов в ядре, необходимо от относительной массы элемента отнять порядковый номер.

Изотопы – это атомы одного химического элемента; у них одинаковый заряд атомного ядра, одинаковое число протонов в ядре и электронов в атоме, но разная масса, так как в ядре разное число нейтронов.

Н водород: ^1_1H протий; ^2_1H дейтерий (Д); ^3_1H тритий (Т)

О кислород: $^{16}_8\text{O}$; $^{17}_8\text{O}$; $^{18}_8\text{O}$ содержание в природе соответственно 99,76%; 0,04%; 0,2%.

$$A_r(\text{O}) = 16 \cdot 0,9976 + 17 \cdot 0,0004 + 18 \cdot 0,002 = 16$$

Изотопы одного химического элемента в химическом отношении ведут себя одинаково, но отличаются некоторыми физическими свойствами. Наибольшее число изотопов у элементов с порядковыми номерами (z) равно 40-56. Число устойчивых изотопов у элементов меньше числа неустойчивых (радиоактивных). Из 19 изотопов йода устойчив лишь изотоп $^{127}_{53}\text{I}$, он входит в состав природных соединений.

Изобары – это атомы одинаковые по массе, но разные по заряду ядра. К ним относятся:

^{40}Ar , ^{40}K и ^{40}Ca , ^{54}Cr и ^{54}Fe , ^{70}Zn и ^{70}Ge . В некоторых случаях два элемента имеют две, три и даже четыре пары изобаров. Например атомы с массами 124, 126, 128 и 130 известны и для Те и для Хе. Существование изобаров особенно наглядно показывает, что сама по себе масса атома не является определяющей для его химических свойств.

2. Квантово-механическая модель атомов. Свойства электронов и других микрообъектов не могут быть описаны на основе представлений классической механики. Микрочастицы подчиняются законам квантовой механики, которая стала основой для создания современной модели атома.

Основные положения квантовой механики.

- 1) Энергия испускается и поглощается телами отдельными порциями – квантами. Следовательно, энергия микрочастиц изменяется скачкообразно.
- 2) Электроны и другие микрочастицы имеют двойственную природу: они проявляют свойства частицы (имеют массу и заряд), при движении они обладают свойствами электромагнитной волны.
- 3) Квантовая механика отрицает наличие определенных орбит у микрочастиц. Для движущихся электронов невозможно определить точное местоположение. Они находятся в пространстве вблизи атомного ядра. Можно лишь определить вероятность нахождения электрона в различных частях пространства.

Орбиталь – это пространство вблизи ядра, в котором достаточно велика вероятность нахождения электрона (примерно 90 %). Это пространство ограничивается поверхностью, т.е. представляет собой объемную геометрическую фигуру.

- *главное квантовое число*, n определяет энергию электрона и размещение электронного облака на том или ином энергочувствительном уровне; имеет значения от 1 до 7.

При $n=1$ – электрон расположен на первом энергочувствительном уровне, при $n=2$ – на втором и т.д.

При переходе «е» с одного энергочувствительного уровня на другой – энергия либо выделяется, либо поглощается: выделяется, если электрон переходит с более удаленного энергочувствительного уровня на более близкий к ядру; поглощается – если «е» переходит с более близко к ядру энергочувствительного уровня на более удаленный. Значения главного квантового числа соответствуют номером периодов П.С.Х.Э. Д.И. Менделеева.

- *орбитальное квантовое число «l»* характеризует форму атомной орбитали,

$l=n-1$.

а) при $n=1$, $l=0$. Такое значение (0) характеризует атомные орбитали со сферической (шаровой) симметрией в пространстве. Электроны, l которых равно 0, называются S-электронами. На первом энергочувствительном уровне только S-электроны находятся.

б) при $n=2$, $l=0; 1$. $l=1$ соответствует гантелевидная (объемная восьмерка) форма атомной орбитали. Электроны, у которых $l=1$ – p-электроны. На втором энергочувствительном уровне могут находиться S и p-электроны, они образуют два подуровня: 2S и 2p; в) при $n=3$, $l=0; 1; 2$. При $l=2$, форма атомных орбиталей более сложная. Электроны, у которых $l=2$ – d-электроны. На третьем энергочувствительном уровне три подуровня: 3s, 3p, 3d; г) при $n=4$, $l=0; 1; 2; 3$.

Орбитальному числу 3 соответствует еще более сплошная форма атомной орбитали. Электроны, у которых $l=3$, называется f-электронами. На четвертом энергочувствительном уровне – четыре подуровня: 4s, 4p, 4d, 4f.

-*Магнитное квантовое число «m»* характеризует пространственную ориентацию атомных орбиталей, «m» может принимать значения целых чисел от +1 до -1 через 0.

а) $l=0, m=0$ сфера имеет одну ориентацию в пространстве.

б) $l=1, m=+1, 0, -1$. Гантель имеет три пространственные ориентации p_x, p_y, p_z .

в) $l=2, m=+2, +1, 0, -1, -2$. d-атомные орбитали имеют пять пространственных ориентаций.

г) $l=3, m=+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$. f-атомные орбитали имеют семь пространственных ориентаций.

-*Спиновое квантовое число. S* характеризует вращение электрона вокруг собственной оси: если «e» вращается по часовой стрелке, то $S=+1/2$; если против, то $S=-1/2$.

Спин – величина векторная, его условно обозначают стрелкой вверх ($+1/2$) и вниз ($-1/2$).

Электроны, спины которых имеют одинаковые значения ($S_1=+1/2$; $S_2=+1/2$ или $S_1=-1/2$, $S_2=-1/2$) – называются параллельными; при противоположных значениях ($S_1=+1/2$, $S_2=-1/2$) – антипараллельными.

3. Распределение электронов в атоме:

Электроны в атоме занимают наиболее низкое энергетическое состояние, отвечающее максимальной устойчивости, поэтому энергетические уровни заполняются в порядке от 1 до 7, подуровни от s, p, d, f.

-*Правило Клечковского* – первое – при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$) к орбитальным с большими значениями этой суммы.

Второе правило Клечковского – при одинаковых значениях суммы ($n+l$) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания главного квантового числа «n».

-*Принцип Паули*: в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.

-*Правило Хунда*: устойчивому состоянию атомов соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально.

4. Электронные конфигурации атомов и ионов.

Способы записи электронных конфигураций.

Порядок заполнения атомных орбиталей:

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4d \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p$

Номер энергетического уровня.	Максимальное число «e» на уровне $2n^2$	Распределение «e» по подуровням	Обозначение атомных орбиталей
1	2	2	1s
2	8	2, 6	2s, 2p
3	18	2, 6, 10	3s, 3p, 3d
4	32	2, 6, 10, 14	4s, 4p, 4d, 4f

Атом хлора.

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^0$ электронная формула.

Электронная формула – визитная карточка элемента, содержащая богатую информацию о строении атомов и свойствах химических элементов.

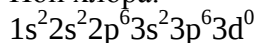
Графическая формула – составление ее имеет большое значение, она показывает валентность элементов (число неспаренных электронов).

Число внешних электронов для элементов А-групп (главных подгрупп) показывает номер группы.

У элементов В групп (побочных подгрупп) число внешних электронов 2 или 1,

у палладия – 0.

Ион хлора.



1.11. Лекция № 13. Периодический закон Д.И. Менделеева. (2 часа)

1.7.1. Вопросы лекции.

1. Периодический закон. Явление периодичности с точки зрения строения атома.
2. Структура периодической системы.

1.7.2. Краткое содержание вопросов.

1. Периодический закон. Явление периодичности с точки зрения строения атома.

Открыт Д.И. Менделеевым 1 марта 1869 года. Свойства простых тел, а также форма и свойства соединения химических элементов находятся в периодической зависимости от величин зарядов их атомных ядер. (это современное определение)

Явление периодичности с точки зрения строения атома.

- 1) Атомный радиус. В периодах системы Д.И. Менделеева атомные радиусы элементов, как правило, уменьшаются с ростом положительного заряда ядра. В пределах периода энергия ионизации увеличивается с возрастанием зарядов атомных ядер и уменьшением атомных радиусов. В главных подгруппах с увеличением атомных радиусов сверху вниз энергия ионизации уменьшается. В периодах металличность ослабевает, в главных подгруппах – возрастает.
- 2) Энергия ионизации – энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома. В пределах периода энергия ионизации увеличивается с возрастанием зарядов атомных ядер и уменьшением атомных радиусов. В главных подгруппах с увеличением атомных радиусов сверху вниз энергия ионизации уменьшается. В периодах металличность ослабевает, в главных подгруппах – возрастает.
- 3) Электроотрицательность. В пределах периодов она увеличивается, в главных подгруппах – уменьшается.

2. Структура периодической системы.

П.С.Х.Э.Д.И. Менделеева является графическим изображением периодического закона. В настоящее время она содержит 110 химических элементов. Предложено большое количество вариантов Периодической системы элементов.

Наибольшее распространение имеет короткая форма периодической системы. Каждый химический элемент занимает в таблице строго определенное положение (клетку). Все элементы пронумерованы в порядке их последовательности. Эти номера называют порядковыми или атомными. В клетке записывается химический символ элемента, его название и основные характеристики (порядковый номер, относительная атомная масса, характеристика электронного строения атомов).

В таблице по горизонтали элементы образуют семь периодов. (I-VII). Периоды I, II, III состоят из одного ряда называются малыми, остальные периоды (IV-VII) – большие состоят из двух рядов. Элементы II и III периодов Д.И. Менделеев назвал типическими: по ним наиболее наглядно можно проследить изменение свойств элементов и их соединений.

В VI периоде в одной клетке дописаны находиться 15 элементов, которые сходны на свойствам и называются лантаноидами. Аналогично в VII периоде одна клетка должна включать элементы семейства актиноидов. В таблице в соответствующих клетках записаны только символы этих элементов и их порядковые номера [$_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$ и $_{71}\text{Ac} - _{103}\text{Lr}$], а подобное описание этих элементов выписано в низ таблицы.

По вертикали в таблице расположено восемь групп (I-VIII). Каждая из них состоит из двух подгрупп: А(главных) и В(побочных). Подгруппы объединяют наиболее схожие по свойствам элементы. Побочную подгруппу VIII группы составляют 9 элементов: семейство железа (Fe,Co,Ni) и семейство платины (Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt).

1.12. Лекция № 14. Окислительно-восстановительные реакции (2 часа).

1.12.1. Вопросы лекции.

1. Понятие об окислении-восстановлении. Степень окисления элементов.
2. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
3. Важнейшие окислители и восстановители. Окислительно-восстановительная двойственность.

1.12.2. Краткое содержание вопросов.

1.Понятие об окислении – восстановлении. Степень окисления элементов.

Окислительно – восстановительными называются такие реакции, в ходе которых у элементов, входящих в состав реагирующих веществ, у одного или нескольких элементов, изменяется степень окисления.

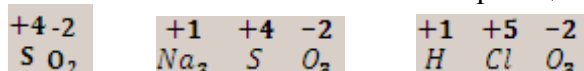
Окисление – это процесс отдачи электронов атомами или ионами химического элемента.

Восстановление – это процесс принятия электронов атомами или ионами химического элемента.

Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется восстановителем.

Вещество в состав которого входит восстанавливающийся элемент, называется окислителем.

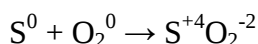
Степень окисления показывает число отданных электронов (положительная) и число принятых электронов (отрицательная) химическими элементами в ходе окислительно-восстановительной реакции.



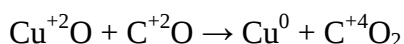
2. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

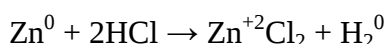
Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



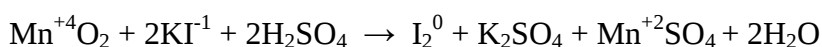
S - восстановитель; O₂ - окислитель



CO - восстановитель; CuO - окислитель

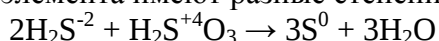


Zn - восстановитель; HCl - окислитель



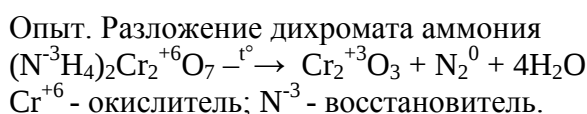
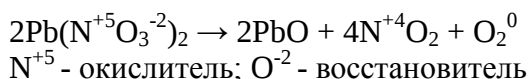
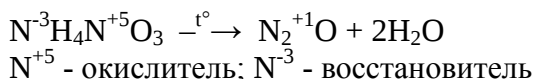
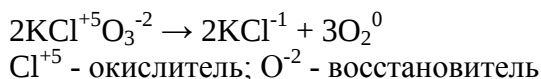
KI - восстановитель; MnO₂ - окислитель.

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

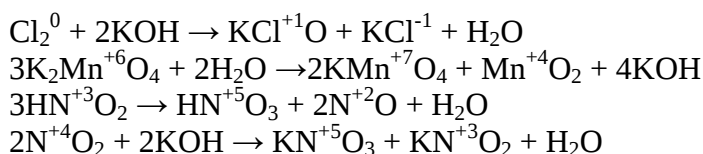


Внутримолекулярные окислительно- восстановительные реакции

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



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



3.Важнейшие восстановители и окислители

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

1.13. Лекция № 15. Влияние среды на направление протекания ОВР (2 часа).

1.13.1. Вопросы лекции.

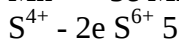
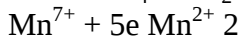
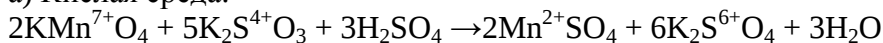
1. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций. Направление протекания ОВР.
2. Правила составления уравнений реакций ОВР методом электронно-ионного баланса.
3. Окислительные свойства азотной и серной кислот.

1.13.2. Краткое содержание вопросов.

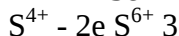
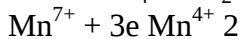
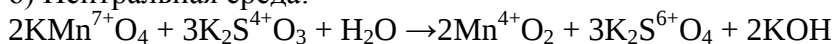
1. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций

Реакции окисления-восстановления могут протекать в различных средах (кислой, нейтральной и щелочной), при этом в зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Рассмотрим взаимодействие перманганата калия с сульфитом калия в различных средах.

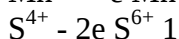
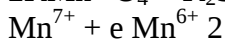
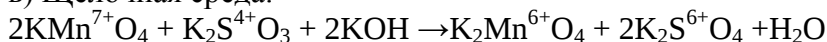
а) Кислая среда:



б) Нейтральная среда:



в) Щелочная среда:



2. Правила составления уравнений реакций ОВР методом электронно-ионного баланса.

- а) Составить схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ, отметить элементы, изменяющие в результате реакции степень окисленности, найти окислитель и восстановитель;
- б) Составить схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся реально существующих в условиях реакции ионов или молекул;
- в) Уравнять число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; надо помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы H_2O , ион H^+ и OH^-
- г) Уравнять суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавить к левой и правой частям полуреакции необходимое число электронов;
- д) Подобрать множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении;
- е) Сложить уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов;
- ж) Расставить коэффициенты в уравнении реакций.

3 Окислительные свойства азотной кислоты. Характерным свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная окислительная способность. Азотная кислота — один из энергичнейших окислителей. Многие неметаллы легко окисляются ею, превращаясь в соответствующие кислоты. Так, сера при кипячении с азотной кислотой постепенно окисляется в серную кислоту, фосфор — фосфорную. Тлеющий уголек, погруженный в концентрированную HNO_3 , ярко разгорается.

Азотная кислота действует почти на все металлы (за исключением золота, платины, тантала, родия, иридия), превращая их в нитраты, а некоторые металлы — в оксиды.

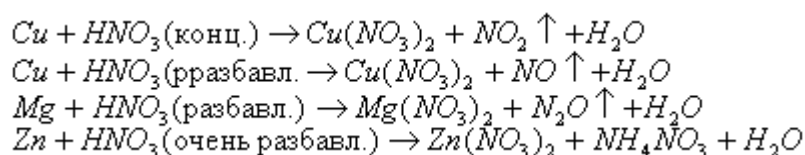
Концентрированная HNO_3 пассивирует некоторые металлы. Еще Ломоносов открыл, что железо, легко растворяющееся в разбавленной азотной кислоте, не растворяется в холодной концентрированной HNO_3 . Позже было установлено, что аналогичное действие азотная кислота оказывает на хром и алюминий. Эти металлы переходят под действием концентрированной азотной кислоты в пассивное состояние.

Степень окисленности азота в азотной кислоте равна 4-5. Выступая в качестве окислителя, HNO_3 может восстанавливаться до различных продуктов:



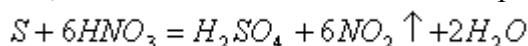
Какое из этих веществ образуется, т. е. насколько глубоко восстанавливается азотная кислота в то или ином случае, зависит от природы восстановителя и от условий реакции, прежде всего от концентрации кислоты. Чем выше концентрации HNO_3 , тем менее глубоко она восстанавливается. При реакциях с концентрированной кислотой чаще всего выделяется NO_2 . При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с малоактивными металлами, например, с медью, выделяется NO . В случае более активных металлов — железа, цинка, — образуется N_2O . Сильно разбавленная азотная кислота взаимодействует с активными металлами — цинком, магнием, алюминием — с образованием иона аммония, дающего с кислотой нитрат аммония. Обычно одновременно образуются несколько продуктов.

Для иллюстрации приведем схемы реакций окисления некоторых металлов азотной кислотой;

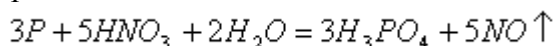


При действии азотной кислоты на металлы водород, как правило, не выделяется.

При окислении неметаллов концентрированная азотная кислота, как и в случае металлов, восстанавливается до NO_2 , например

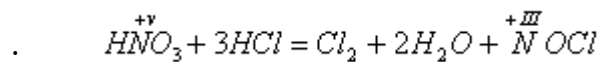


Более разбавленная кислота обычно восстанавливается до NO , например:

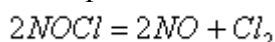


Приведенные схемы иллюстрируют наиболее типичные случаи взаимодействия азотной кислоты с металлами и неметаллами. Вообще же, окислительно-восстановительные реакции, идущие с участием HNO_3 , протекают сложно.

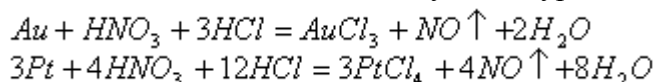
Смесь, состоящая из 1 объема азотной и 3—4 объемов концентрированной соляной кислоты, называется *царской водкой*. Царская водка растворяет некоторые металлы, не взаимодействующие с азотной кислотой, в том числе и «царя металлов» — золото. Действие ее объясняется тем, что азотная кислота окисляет соляную с выделением свободного хлора и образованием *хлороксида азота(III)*, или *хлорида нитрозила*, NOCl



Хлорид нитрозила является промежуточным продуктом реакции и разлагается:



Хлор в момент выделения состоит из атомов, что и обуславливает высокую окислительную способность царской водки. Реакции окисления золота и платины протекают в основном согласно следующим уравнениям.



С избытком соляной кислоты хлорид золота(III) и хлорид платины (IV) образуют комплексные соединения $H[AuCl_4]$ и $H_2[PtCl_6]$

Серная кислота - довольно сильный окислитель, особенно при нагревании; окисляет HI и частично HBr до свободных галогенов, углерод - до CO_2 , S - до SO_2 , окисляет многие металлы (Cu, Hg и др.). При этом **серная кислота** восстанавливается до SO_2 , а наиболее сильными восстановителями - до S и H_2S . Концентрированная H_2SO_4 частично восстанавливается H_2 , из-за чего не может применяться для его сушки. Разбавленная H_2SO_4 взаимодействует со всеми металлами, находящимися в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, с выделением H_2 . Окислительные свойства для разбавленной H_2SO_4 нехарактерны. **Серная кислота** дает два ряда солей: средние - сульфаты и кислые - гидросульфаты а также эфиры. Известны пероксомоносерная (кислота Каро) H_2SO_5 и пероксодисерная $H_2S_2O_8$ кислоты

1.14. Лекция № 16-17. Химическая связь. Строение молекул. 4 часа)

1.14.1. Вопросы лекции.

1. Теория химического строения. Типы химической связи.
2. Ковалентная связь. Механизмы образования (обменный и донорно-акцепторный).
3. Свойства ковалентной связи:
 - длина;
 - энергия;
 - насыщенность;
 - направленность.
4. Гибридизация атомных орбиталей. Форма молекулы.
5. Виды ковалентной связи: полярная и неполярная. Электроотрицательность. Поляризация. полярность молекул.
6. Ионная связь.
7. Металлическая связь.

1.14.2. Краткое содержание вопросов.

1. Теория химического строения разработана в 60-х г.г. XIX века великим русским ученым химиком А. М. Бутлеровым. Основу теории составляют следующие положения:

1) Атомы в молекулах реально существуют. Атомы в молекулах располагаются не беспорядочно, они соединены друг с другом химическими связями в определенной последовательности согласно валентности.

2) Свойства веществ зависят не только от качественного и количественного состава их молекул, но и от их « химического строения», т.е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой и т.д.

Химические элементы в природе существуют главным образом в виде простых и сложных веществ. Лишь благородные газы находятся в атомном состоянии, т.к. их атомы имеют завершенные внешние энергетические уровни. У атомов остальных химических элементов незавершенные внешние энергетические уровни, на них движется от 1 до 7 электронов. Завершение внешних энергетических уровней этих атомов достигается разными способами, поэтому существует несколько видов химической связи: ковалентная (неполярная и полярная), ионная, металлическая. Химическая связь – это совокупность сил, которые удерживают атомы в веществах. химическая связь образуется только в том случае, если полная энергия системы взаимодействующих атомов при их сближении понижается.

А) длина – это межъядерное расстояние. Химическая связь тем прочнее, чем меньше её длина. Н – Н 0,074 нм; С – С 0,154 нм; С=С 0,134 нм; С $\equiv$ С 0,120 нм. С увеличением кратности связи её длина уменьшается.

Б) энергия связи- это количество энергии необходимое для разрыва связи. Величина энергии связи является мерой прочности связи. Н-Н 436 кДж/моль; Cl-Cl 242 кДж/моль ;

Н $\equiv$ Н 936 кДж/моль. С увеличением кратности связи энергия связи увеличивается.

В) насыщенность – под ней понимают способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей: атом водорода имеет один неспаренный электрон – образует одну связь, атом углерода имеет в возбужденном состоянии четыре неспаренных электрона – образует не более четырех связей, атом азота имеет три неспаренных электрона и одну неподеленную электронную пару – образует не более четырех связей.

Г) направленность – обуславливает пространственную форму молекул, т.е. её геометрию.

4. Гибридизация атомных орбиталей. Форма молекул.

Ковалентные связи, образуемые многовалентными атомами (кислород, азот, углерод и др.) всегда имеют пространственную направленность. Углы между связями называются валентными. Часто электроны, образующие ковалентные связи, находятся в различных состояниях: например, один в S, другой в Р орбиталях. Казалось бы и ковалентные связи в молекуле должны быть неравноценными по прочности. Однако опыт показывает что, они равнозначны. Это явление объясняется гибридизацией атомных орбиталей, введенных Л. Полингом. Это выравнивание атомных орбиталей – они принимают форму ассиметричных восьмерок (гантелей) и располагаются в пространстве под определенными валентными углами. Затем происходит образование ковалентной связи с атомами других элементов: галогенов, водорода.

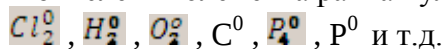
Формула вещества	Тип гибридизации атомных орбиталей	Валентный угол.	Пространственная форма молекулы.	Полярность молекулы.
H ₂ O	O – SP ³	104° 5'	Угловая	Полярная.
NH ₃	N - SP ³	107° 3'	Пирамидальная	Полярная.
CH ₄	C - SP ³	109° 28'	Тетраэдр	неполярная.
CCl ₄	C - SP ³	109° 28'	Тетраэдр	неполярная.
SO ₂	S – SP ²	Близок к 120°	Треугольная	Полярная.
BeCl ₂	Be - SP	180°	Линейная	неполярная.
BCl ₃	B – SP ²	120°	Треугольная	неполярная.

Валентный угол в молекуле воды, аммиака несколько меньше тетраэдрического: (109° 28'). Сказывается отталкивающее действие неподелённых электронных пар атомов кислорода и азота.

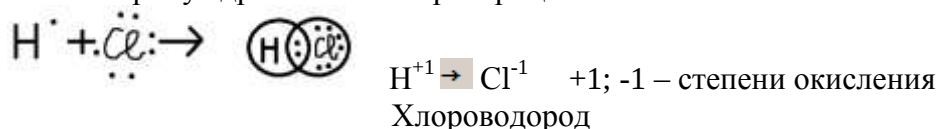
5. Виды ковалентной связи: полярная и неполярная. Электроотрицательность. Поляризация. Полярность молекул.

К соединениям с ковалентной неполярной связью относятся простые вещества, образованные атомами неметаллов. (водород, кислород, азот, фтор, хлор, бром, йод, графит, алмаз, кремний, белый фосфор, красный фосфор, сера и т.д.)

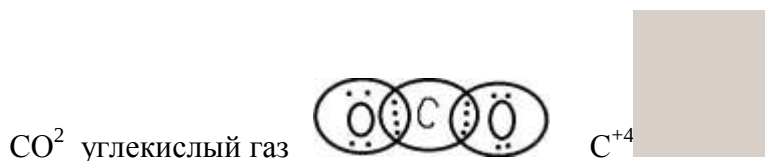
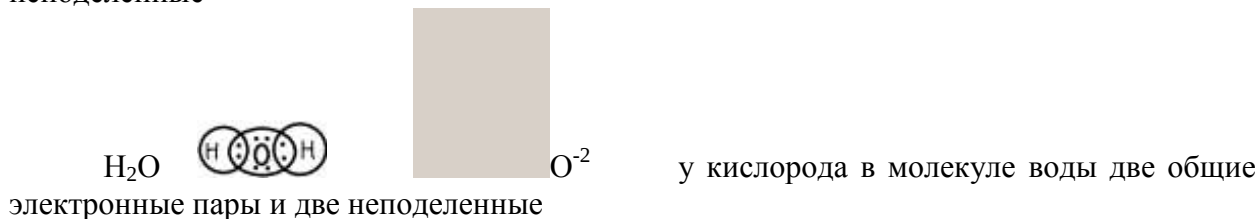
Электроотрицательность у атомов одного химического элемента имеет одинаковое значение. В молекулах и кристаллах этих веществ, наибольшая электронная плотность в равной степени принадлежит обоим атомам, смещение электронной плотности нет. Степень окисления элемента равна нулю.



Ковалентная полярная связь образуется между атомами двух элементов, не резко отличающихся друг от друга по электроотрицательности. Общая электронная пара смещается в сторону ядра более электроотрицательного элемента



Э.О. (H) = 2,1. Э.О. (Cl) = 2,83. У хлора одна общая электронная пара и три неподеленные



У каждого атома кислорода в молекуле CO_2 по 2-е общие электронные пары и по 2-е неподеленные.

Электроотрицательность – способность атома в молекуле притягивать к себе электроны. Это понятие ввел в химию Л. Полинг. В периодах Э.О. с увеличением заряда атомного ядра увеличивается.

В А-группах (главных подгруппах) с увеличением заряда атомного ядра Э.О. уменьшается, т.к. увеличивается атомный радиус. У благородных газов Э.О. отсутствует.

Li	Na	Mg	Ca	Al	Si	H	C	S	N	O	Cl	F
1	0,9	1,2	1,0	1,5	1,8	2,1	2,5	2,5	2,1	3,5	2,8	4,1

Это шкала электроотрицательности.

Полярность молекул. В ковалентных полярных соединениях один атом приобретает частичный положительный заряд δ^+ , а другой частичный отрицательный δ^- .

HCl хлороводород. Подобную систему (заряды равны по величине, но противоположны по знаку), заряды находятся на определенном расстоянии друг от друга, называют электрическим диполем. Напряженность поля, создаваемая диполем, прямопропорциональна дипольному моменту молекулы, представляющему собой произведение абсолютного значения заряда электрона q ($1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл) на расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов в диполе.

$M = q \cdot l$ Дипольный момент молекулы служит количественной мерой её полярности, его обычно измеряют в дебаях (Д). $1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Дипольный момент – величина векторная, направленная от положительного конца диполя к отрицательному, поэтому дипольный момент многоатомной молекулы следует

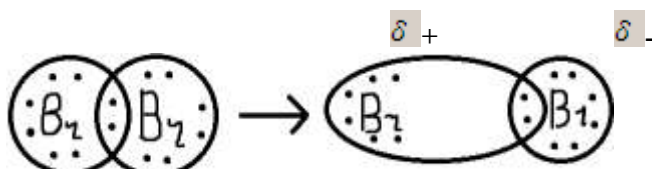
рассматривать как векторную сумму дипольных моментов связей; он зависит от полярности каждой связи и от взаимного расположения этих связей. В линейных молекулах (BeCl_2 ; CO_2); плоских треугольных (BCl_3), тетраэдрических (CH_4 , CCl_4), квадратных (AB_4) дипольные моменты связей А-В взаимно компенсируют друг друга и поэтому суммарные дипольные моменты молекул равны нулю. Подобные молекулы неполярные, несмотря на полярность отдельных связей.

В угловых молекулах (H_2O , H_2S , H_2Se , SO_2), пирамидальных (NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3) векторная сумма дипольных моментов связей А – В отличается от 0. такие молекулы обладают дипольным моментом и являются полярными.

$$M(\text{SO}_2) = 1,61 \text{ D} \quad M(\text{NH}_3) = 1,46 \text{ D} \quad M(\text{HCl}) = 1,06 \text{ D}$$

Поляризация связей. Ковалентные неполярные и малополярные связи обладают способностью к поляризации.

Например, при взаимодействии молекул алкенов с галогенами, под действием условий при которых происходит реакция, ковалентная неполярная связь в молекуле галогена поляризуется: общая электронная пара смещается к ядру одного из атомов, он приобретает частичный отрицательный заряд δ^- , а второй атом – частичный положительный заряд δ^+ .



Неполярная молекула полярная молекула

2-й пример: молекула метана прореагировала с молекулой хлора.



Метан хлорметан

Внедрившийся атом галогена оттянул на себя электронную плотность от атома углерода, а он в свою очередь для компенсации возникшего частичного положительного заряда δ^+ , оттянул на себя электронную плотность от атомов водорода. Связь С-Н углерод-водородной стала полярной.

6. Ионная связь.

Образуется при взаимодействии атомов, резко отличающихся между собой по электроотрицательности: ярких металлов: щелочных, щелочноземельных, магния и галогенов, кислорода.

Атомы ярких металлов характеризуются относительно малыми зарядами ядер и относительно большими радиусами, слабо удерживают небольшое количество внешних электронов (1,2), легко их отдают, окисляясь и превращаясь в катионы – положительно заряженные ионы.

Атомы ярких неметаллов имеют относительно большие заряды ядер, относительно малые радиусы, прочно удерживают внешние электроны (7,6) и легко принимают недостающие (1,2) завершая внешний энергетический уровень, восстанавливаясь и образуя анионы (отрицательно заряженные ионы)

Анионы и катионы притягиваются друг к другу как противоположно заряженные частицы и образуя ионную химическую связь. К ионным соединениям относятся:

- 1) Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов.
- 2) Оксиды этих же металлов.
- 3) Щелочи – оснований этих же металлов.
- 4) Соли щелочных и щелочноземельных металлов и кислородсодержащих кислот.
- 5) Гидриды этих же металлов.

6) Соли аммония.

7. Металлическая связь действует в металлах и их сплавах. Кристалл металла состоит из нейтральных атомов, положительнозаряженных ионов (катионов). Между ними свободно движутся обобществленные электроны, которые образовались из нейтральных атомов, и теперь принадлежат всем его атомам. Связь между обобществленными электронами (с одной стороны) и катионами, нейтральными атомами (с другой стороны) – называется металлической.

1.15. Лекция № 18. Комплексные соединения. (2 часа)

1.15.1. Вопросы лекции.

1. Строение комплексных соединений
2. Определение заряда основных частиц комплексных соединений
3. Номенклатура комплексных соединений
4. Химическая связь и строение комплексных соединений

1.15.2. Краткое содержание вопросов.

Комплексные соединения - наиболее обширный и разнообразный класс соединений. В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов с белками, аминокислотами, порфи-ринами, нуклеиновыми кислотами, углеводами, макроциклическими соединениями. Важнейшие процессы жизнедеятельности протекают с участием комплексных соединений. Некоторые из них (гемоглобин, хлорофилл, гемоцианин, витамин B₁₂ и др.) играют значительную роль в биохимических процессах. Многие лекарственные препараты содержат комплексы металлов. Например, инсулин (комплекс цинка), витамин B₁₂ (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д.

1. Строение комплексных соединений

При взаимодействии частиц наблюдается взаимная координация частиц, которую можно определить как процесс комплексообразования. Например, процесс гидратации ионов заканчивается образованием аквакомплексов. Реакции комплексообразования сопровождаются переносом электронных пар и приводят к образованию или разрушению соединений высшего порядка, так называемых комплексных (координационных) соединений. **Особенностью комплексных соединений является наличие в них координационной связи, возникшей по донорно-акцепторному механизму:**

Комплексными соединениями называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома, окруженного лигандами. Комплексные соединения можно рассматривать как сложные соединения высшего порядка, состоящие из простых молекул, способных к самостоятельному существованию в растворе.

По координационной теории Вернера в комплексном соединении различают *внутреннюю* и *внешнюю сферы*. Центральный атом с окружающими его лигандами образуют внутреннюю сферу комплекса. Ее обычно заключают в квадратные скобки. Все остальное в комплексном соединении составляет внешнюю сферу и пишется за квадратными скобками. Вокруг центрального атома размещается определенное число лигандов, которое определяется *координационным числом* (кч). Число координированных лигандов чаще всего равно 6 или 4. Лиганд занимает около центрального атома координационное место. При координации изменяются свойства как лигандов, так и центрального атома. Часто координированные лиганды невозможно обнаружить с помощью химических реакций,

характерных для них в свободном состоянии. Более прочно связанные частицы внутренней сферы называются *комплексом (комплексным ионом)*. Между центральным атомом и лигандами действуют силы притяжения (образуется ковалентная связь по обменному и (или) донорно-акцепторному механизму), между лигандами - силы отталкивания. Если заряд внутренней сферы равен 0, то внешняя координационная сфера отсутствует.

Центральный атом (комплексообразователь) - атом или ион, который занимает центральное положение в комплексном соединении. Роль комплексообразователя чаще всего выполняют частицы, имеющие свободные орбитали и достаточно большой положительный заряд ядра, а следовательно, могут быть акцепторами электронов. Это катионы переходных элементов. Наиболее сильные комплексообразователи - элементы IB и VIIIВ групп. Редко в качестве комплексообразователей выступают нейтральные атомы d-элементов $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и атомы неметаллов в различной степени окисления $[\text{PF}_6]^-$. Число свободных атомных орбиталей, предоставляемых комплексообразователем, определяет его координационное число. Величина координационного числа зависит от многих факторов, но обычно она равна удвоенному заряду иона-комплексообразователя:

Лиганды - ионы или молекулы, которые непосредственно связаны с комплексообразователем и являются донорами электронных пар.

Соединения p-элементов проявляют комплексообразующие свойства и выступают в комплексном соединении в качестве лигандов. Лигандами могут быть атомы и молекулы (белка, аминокислот, нуклеиновых кислот, углеводов). *По числу связей, образуемых лигандами с комплексообразователем, лиганды делятся на моно-, ди- и полидентатные лиганды.* Вышеперечисленные лиганды (молекулы и анионы) являются монодентатными, так как они доноры одной электронной пары. К бидентатным лигандам относятся молекулы или ионы, содержащие две функциональные группы, способные быть донором двух электронных пар:

К полидентатным лигандам можно отнести 6-дентатный лиганд этилендиаминтетрауксусной кислоты:

Число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплексного соединения, называется *координационной емкостью (дентатностью) лиганда*. Она определяется числом электронных пар лиганда, которые участвуют в образовании координационной связи с центральным атомом.

Кроме комплексных соединений, координационная химия охватывает двойные соли, кристаллогидраты, распадающиеся в водном растворе на составные части, которые в твердом состоянии во многих случаях построены аналогично комплексным, но неустойчивы.

Наиболее устойчивые и разнообразные комплексы по составу и выполняемым ими функциям образуют d-элементы. Особенно большое значение имеют комплексные соединения переходных элементов: железа, марганца, титана, кобальта, меди, цинка и молибдена. Биогенные s-элементы (Na, K, Mg, Ca) образуют комплексные соединения только с лигандами определенной циклической структуры, выступая также в качестве комплексообразователя. Основная часть p-элементов (N, P, S, O) является активной действующей частью комплексообразующих частиц (лигандов), в том числе и биолигандов. В этом состоит их биологическая значимость.

Следовательно, способность к комплексообразованию - это общее свойство химических элементов периодической системы, эта способность уменьшается в следующем порядке: $f > d > p > s$.

2. Определение заряда основных частиц комплексных соединений

Заряд внутренней сферы комплексного соединения представляет собой алгебраическую сумму зарядов образующих ее частиц. Например, величина и знак заряда комплекса $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ определяются следующим образом. Заряд иона алюминия равен +3, суммарный заряд шести гидроксид-ионов -6. Следовательно, заряд комплекса равен $(+3) + (-6) = -3$ и формула комплекса $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Заряд комплексного иона численно равен суммарному заряду внешней сферы и противоположен ему по знаку. Например, заряд внешней сферы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ равен +3. Следовательно, заряд комплексного иона равен -3. Заряд комплексообразователя равен по величине и противоположен по знаку алгебраической сумме зарядов всех остальных частиц комплексного соединения. Отсюда, в $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ заряд иона железа равен +3, так как суммарный заряд всех остальных частиц комплексного соединения равен $(+3) + (-6) = -3$.

3. Номенклатура комплексных соединений

Основы номенклатуры разработаны в классических трудах Вернера. В соответствии с ними в комплексном соединении вначале называют катион, а затем анион. Если соединение неэлектролитного типа, то его называют одним словом. Название комплексного иона пишется в одно слово.

Нейтральный лиганд называют так же, как и молекулу, а к лигандам-анионам добавляют в конце «о». Для координированной молекулы воды используют обозначение «аква-». Для обозначения числа одинаковых лигандов во внутренней сфере комплекса в качестве приставки перед названием лигандов используют греческие числительные ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д. Приставку мононе употребляют. Лиганды перечисляют в алфавитном порядке. Название лиганда рассматривают как единое целое. После названия лиганда следует наименование центрального атома с указанием степени окисления, которую обозначают римскими цифрами в круглых скобках. Слово *аммин* (с двумя «м») пишется применительно к аммиаку. Для всех других аминов употребляется только одно «м».

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ - гексамминкобальта (III) хлорид.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ - аквапентамминкобальта (III) хлорид.

$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ - пентаметиламминхлорокобальта (III) хлорид.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ - диамминдибромоплатина (II).

Если комплексный ион является анионом, то его латинское название имеет окончание «ат».

$(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ - аммоний тетрахловопалладат (II).

$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$ - калий пентабромамминплатинат (IV).

$\text{K}_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ - калий тетрароданокобальтат (II).

Название сложного лиганда обычно заключают в круглые скобки.

$[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ - дихлоро-ди-(этилендиамин) кобальта (III) нитрат.

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]\text{Br}$ - бром-трис-(трифенилфосфин) платины (II) бромид.

В тех случаях, когда лиганд связывает два центральных иона, перед его названием употребляется греческая буква μ .

Такие лиганды называют *мостиковыми* и перечисляют последними.

4. Химическая связь и строение комплексных соединений

В образовании комплексных соединений важную роль играют донорно-акцепторные взаимодействия лиганда и центрального атома. Донором электронной пары, как правило, является лиганд. Акцептором - центральный атом, который имеет свободные орбитали. Связь эта прочна и не разрывается при растворении комплекса (неио-ногенна), и ее называют *координационной*.

Наряду с σ -связями образуются π -связи по донорно-акцепторному механизму. При этом донором служит ион металла, отдающий свои спаренные d -электроны лиганду, имеющему энергетически выгодные вакантные орбитали. Такие связи называют дативными. Они образуются:

а) за счет перекрывания вакантных p -орбиталей металла с d -орбиталью металла, на которой находятся электроны, не вступившие в σ -связь;

б) при перекрывании вакантных d -орбиталей лиганда с заполненными d -орбиталями металла.

Мерой ее прочности является степень перекрывания орбиталей лиганда и центрального атома. Направленность связей центрального атома определяет геометрию комплекса. Для объяснения направленности связей используются представления о гибридизации атомных орбиталей центрального атома. Гибридные орбитали центрального атома являются результатом смещения неравноценных атомных орбиталей, в результате форма и энергия орбиталей взаимно изменяются, и образуются орбитали новой одинаковой формы и энергии. Число гибридных орбиталей всегда равно числу исходных. Гибридные облака располагаются в атоме на максимальном удалении друг от друга (табл. 7.1).

Эффективность донорно-акцепторного взаимодействия лиганда и комплексообразователя, а следовательно, и прочность связи между ними (устойчивость комплекса) определяются их поляризуемостью, т.е. способностью трансформировать свои электронные оболочки под внешним воздействием. По этому признаку реагенты подразделяются на «жесткие», или малополяризуемые, и «мягкие» - легкополяризуемые. Полярность атома, молекулы или иона зависит от их размера и числа электронных слоев. Чем меньше радиус и электронов у частицы, тем она меньше поляризуется. Чем меньше радиус и меньше электронов у частицы, тем она хуже поляризуется.

Жесткие кислоты образуют с электроотрицательными атомами O, N, F лигандов (жестких оснований) прочные (жесткие) комплексы, а мягкие кислоты образуют с донорными атомами P, S и I лигандов, имеющих низкую электроотрицательность и высокую

поляризуемость, прочные (мягкие) комплексы. Мы наблюдаем здесь проявление общего принципа «подобное с подобным».

Ионы натрия, калия вследствие своей жесткости практически не образуют устойчивых комплексов с биосубстратами и в физиологических средах находятся в виде аквакомплексов. Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют достаточно устойчивые комплексы с белками и поэтому в физиологических средах находятся как в ионном, так и в связанном состоянии.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

2.1 Лабораторная работа № 1 (2 часа)

Тема: «Основные классы неорганических соединений: оксиды, основания, кислоты.».

2.1.1. Цель работы: Изучить способы получения и химические свойства оксидов и оснований, кислот.

2.1.2. Задачи работы:

1. Дать определение оксидам. Познакомиться с классификацией, способами получения и химическими свойствами.
2. Дать определение гидроксидам, познакомиться с классификацией.
3. Дать понятие основным гидроксидам (основаниям): классификация, способы получения и свойства. Диссоциация.
4. Дать понятие амфотерным гидроксидам.

2.1.3. Перечень приборов и материалов:

1. 0,2 н. раствор гидроксида натрия или калия.
2. 2 н. раствор хлорида железа (II),
3. 2 н. раствор хлорида алюминия,
4. 2 н. раствор сульфата цинка,
5. 2 н. раствор сульфата меди;
6. штатив с пробирками,
7. фарфоровая чашка,
8. спиртовка.

2.1.4. Описание (ход) работы:

Опыт 1. Открытие гидроксид-иона в растворе.

В три пробирки налить по 1 мл раствора гидроксида натрия. Затем в каждую из них добавить по 3 – 4 капли растворов лакмуса, метилоранжа, фенолфталеина. Наблюдать изменение окраски индикаторов. (Результаты внести в таблицу.)

Индикатор	NaOH
Лакмус	
Метилоранж	
Фенолфталеин	

Опыт 2. Открытие катиона водорода в растворе.

В три пробирки налить по 1 мл раствора соляной кислоты. В одну из них добавить 3 – 4 капли лакмуса, в другую – 3 – 4 капли метилоранжа, в третью – столько же фенолфталеина. Отметить изменение окраски индикаторов. (Результаты внести в таблицу).

Индикатор	HCl
Лакмус	
Метилоранж	
Фенолфталеин	

Опыт 3. Солеобразование.

В фарфоровую чашку налить 1 мл раствора соляной кислоты и столько же по объему раствора гидроксида натрия. Смесь нагреть до полного испарения воды. Остается поваренная соль, убедиться можно по вкусу. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Опыт 4. Амфотерность гидроксидов.

В 4 пробирки к 1 мл растворов солей железа (II), цинка, алюминия, меди добавить по каплям раствор гидроксида натрия. Полученные осадки гидроксидов разделить на две части и проверить их растворимость в минеральных кислотах и щелочах. Отметить какие гидроксиды растворяются только в кислотах, какие – в кислотах и щелочах. Составить уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2.2. Лабораторная работа № 2 (2 часа)

Тема: «Получение и изучение химических свойств солей»

2.2.1. Цель работы: Ознакомиться с разными способами получения солей и их химическими свойствами.

2.2.2. Задачи работы:

1. Изучить лабораторные способы получения солей.
2. Изучить химические свойства солей.

2.2.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 2н растворы соды, серной и соляной кислот, гидроксидов натрия и калия, сульфата меди, хлорида аммония, хлорида бария, хлорида висмута (III),
2. пробирки,
3. спиртовка,
4. индикаторная бумага.

2.2.4 Описание (ход) работы:

Опыт 1. Получение летучей кислоты из соли.

К 1 мл раствора карбоната натрия прибавить по каплям раствор соляной или серной кислоты. Что наблюдается? Какая кислота образуется? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. Получение основания из соли.

К 1 мл раствора сульфата меди прилить по каплям раствор гидроксида натрия или калия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Опыт 3. Получение летучего основания из соли.

К 1 мл раствора хлорида аммония прилить 0,5 мл раствора гидроксида натрия и содержимое пробирки нагреть. Над пробиркой держать полоску индикаторной бумаги, смоченной дистиллированной водой. Что наблюдается? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Опыт 4. Взаимодействие солей.

К 1 мл раствора хлорида бария прилить 1 мл раствора сульфата натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Опыт 5. Получение основной соли висмута (III).

К 1 мл раствора хлорида висмута добавить 3 – 4 мл воды. Образуется белый осадок основной соли висмута (гидроксохлорида висмута). К образовавшемуся осадку прилить

несколько капель соляной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2.3. Лабораторная работа № 3 (2 часа)

Тема: «Стехиометрические законы»

2.3.1. Цель работы: Изучить основные понятия химии и стехиометрические расчеты.

2.3.2. Задачи работы:

1. Дать понятие химический элемент, простое и сложное вещество. Определение относительных атомных и молекулярных масс. Основные положения атомно-молекулярного учения.

2. Дать понятие Количество вещества, моль. Молярная масса.

3. Дать формулировку Закон сохранения массы веществ. Расчеты по уравнениям химических реакций.

4. Дать формулировку Закон Авогадро. Молярный объем. Определение молекулярных масс веществ, находящихся в газообразном состоянии.

5. Дать понятие Химический эквивалент. Молярная масса эквивалента. Фактор эквивалентности. Закон эквивалентов.

2.3.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.

2.3.4 Описание (ход) работы.

Решение задач и упражнений:

1. 250 мл неизвестного газа, взятого при нормальных условиях, имеют массу 0,357 г. Определить молярную массу газа.

2. Определить молярную массу газа, если его плотность по воздуху равна 0,965.

3. Определить плотность хлора по водороду и кислороду, если масса 1 л его при н.у. 3,16 г, масса 1 л водорода 0,089 г и 1 л кислорода - 1,43 г.

4. 100 г газа при 47° С и давлении 405,2 кПа занимает объем 41 л. Найти молекулярную массу газа.

5. Найти эквивалент металла, если его оксид содержит 79,9% металла и 20,1% кислорода.

6. При соединении 4,5 г трехвалентного металла с серой образовалось 12,5 г сульфида этого металла. Определить эквивалентную массу и название металла.

7. Найти эквивалентные массы следующих веществ: HCl, H₂SO₄, KOH, Cu(OH)₂, FeCl₃, Al₂(SO₄)₃, Na₂O, P₂O₅.

8. Неизвестный газ имеет относительную плотность по воздуху 1,31. Определите массу образца этого газа объемом 168 л.

9. Замкнутый сосуд с оксидом серы (IV) содержит при нормальных условиях $2,1 \cdot 10^{22}$ молекул. Определите вместимость сосуда и массу находящегося в нем газа.

10. Вычислите относительную плотность по водороду газовой смеси, состоящей из оксида углерода (II) объемом 56 л и оксида углерода (IV) объемом 28 л.

2.4. Лабораторная работа № 4 (2 часа)

Тема: «Химическая термодинамика»

2.4.1. Цель работы: Изучить основные энергетические преобразования, происходящие в результате химических реакций.

2.4.2. Задачи работы:

1. Дать понятие экзо- и эндотермических процессов.
2. Научиться определять в лабораторных условиях теплоту, выделяющуюся в результате химической реакции.

2.4.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе

1. Химический стакан с теплоизоляцией (термостат),
2. сухой стакан на 100 мл, термометр,
3. 2 цилиндра на 50 мл,
4. 1 н растворы едкого натра и соляной кислоты.

2.4.4. Описание (ход) работы.

Теплота нейтрализации – это количество теплоты, выделяющегося при нейтрализации 1 эквивалентной массы щелочи 1 эквивалентной массой кислоты. Ее можно измерить по изменению температуры реакционной смеси до и после реакции:

$$Q = V \cdot \rho \cdot C \cdot \Delta t, \text{ где}$$

Q – количество выделившейся теплоты

V – объем раствора

ρ – плотность раствора

C – удельная теплоемкость раствора

Δt – разность между конечной и начальной температурами раствора.

Налить в сухой стакан 25 мл 1н раствора щелочи, опустить в него термометр и поставить в стакан с теплоизоляцией. Через 10 – 15 минут замерить температуру раствора NaOH.

Отмерить цилиндром 25 мл 1н раствора соляной кислоты и быстро вылить его в раствор щелочи. Осторожно помешивая термометром, замерить максимальную температуру раствора.

Принимая удельную теплоемкость раствора равной 1, плотность раствора равной $1/\text{см}^3$, рассчитывают количество теплоты, выделенное при реакции.

Чтобы рассчитать теплоту нейтрализации, нужно рассчитать количество теплоты, которое выделится при нейтрализации 1 л раствора щелочи. Раствор NaOH однонормальный. Это значит, что 1 эквивалентная масса щелочи содержится в 1 л этого раствора.

Составляем пропорцию:

25 мл раствора NaOH – Q ДЖ

1000 мл раствора NaOH – x ДЖ, где x – и есть теплота нейтрализации.

2.5. Лабораторная работа № 5 (2 часа)

Тема: «Химическая кинетика. Катализ»

2.5.1. Цель работы: Изучить факторы, влияющие на скорость химической реакции.

2.5.2. Задачи работы:

1. Дать понятие скорости химической реакции. Гомогенные и гетерогенные реакции.
2. Установить зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ.
3. Установить зависимость скорости от температуры.
4. Изучить влияние катализаторов на скорость химической реакции.

2.5.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

Приборы и реактивы: штативы с пробирками, секундомер, спиртовка, 2 н. раствор H_2SO_4 , 2 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2 н. раствор NaOH , 2 н. раствор NH_4Cl , 0,1 н. раствор KMnO_4 , кристаллический KNO_3 , гранулы цинка, порошок MnO_2 , 3% раствор H_2O_2 , лучинки.

2.5.4. Описание (ход) работы.

Опыт 1. Влияние концентрации на скорость химической реакции.

Заполнить 3 пробирки согласно табличным данным:

Раствор	1	2	3
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	2 мл	4 мл	6 мл
H_2O	4 мл	2 мл	-
H_2SO_4	2 мл	2 мл	2 мл
Время помутнения раствора			

Вначале во все пробирки наливают тиосульфат натрия, затем воду и в последнюю очередь серную кислоту. В момент добавления серной кислоты пускают секундомер и засекают время до появления первых признаков помутнения. Данные заносят в таблицу.

Сравнив время помутнения раствора в каждой пробирке, сделать вывод о влиянии концентрации на скорость реакции.



Опыт 2. Влияние температуры на скорость химической реакции.

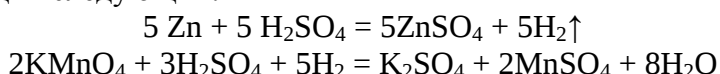
К 1 мл раствора хлорида аммония прибавить 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Запах аммиака чувствуется слегка. Нагреть содержимое пробирки на спиртовке - чувствуется сильный запах аммиака.

Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме. Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

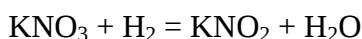
Опыт 3. Гомогенный катализ.

В три пробирки налить по 2 мл раствора серной кислоты и по 2 мл раствора перманганата калия. В первую пробирку насыпать несколько крупинок нитрата калия, затем в первую и во вторую пробирки прибавить по три кусочка гранулированного цинка. Третья пробирка служит эталоном исходной окраски раствора. Нитрат калия служит катализатором.

Механизм реакции следующий:



Водород, выделяющийся из кислоты, восстанавливает перманганат калия. Нитрат калия играет роль катализатора. Здесь имеет место образование промежуточного продукта по схеме:



KNO_2 восстанавливает перманганат калия, а сам окисляется до KNO_3 . (Катализатор остается без существенных изменений). Чтобы убедиться, что нитрит калия восстанавливает перманганат, добавьте в третью пробирку несколько крупинок KNO_2 . Окраска раствора почти моментально исчезает.

Опыт 4. Гетерогенный катализ.

В пробирку налить 1 мл раствора пероксида водорода и внести тлеющую лучинку. Что наблюдается? Затем прибавить несколько крупинок порошка оксида марганца (IV) и вновь внести лучинку. С помощью тлеющей лучинки убедиться, что выделяется кислород.

Написать уравнение реакции разложения пероксида водорода. Объяснить роль оксида марганца (IV).

2.6. Лабораторная работа № 6 (2 часа)

Тема: «Химическое равновесие. Обратимые и необратимые реакции»

2.6.1. Цель работы: Изучить явление химического равновесия и факторы, на него влияющие.

2.6.2. Задачи работы:

1. Дать характеристику обратимым и необратимым реакция, условия необратимости реакций.
2. Научиться выводить константу равновесия.
3. Изучить влияние различных факторов на смещение химического равновесия

2.6.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

Приборы и реактивы: штативы с пробирками, разбавленные и концентрированные растворы FeCl_3 , NH_4SCN , кристаллы NH_4Cl .

2.6.4. Описание (ход) работы.

Опыт 1. Смещение химического равновесия изменением концентрации.

В пробирку налить 5 мл разбавленного раствора хлорида железа и 5 мл разбавленного раствора роданида аммония. Полученный раствор разделить на четыре части.

Первая пробирка служит эталоном сравнения, во вторую пробирку добавить 1 – 2 капли концентрированного хлорида железа, в третью – 1-2 капли концентрированного раствора роданида аммония и в четвертую пробирку – несколько кристалликов хлорида аммония. Сравнить окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона. Написать уравнение реакции взаимодействия хлорида железа с роданидом аммония. записать выражение константы химического равновесия для данной реакции. Отметить изменение окраски и сделать вывод о смещении химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ.

2.7. Лабораторная работа № 7 (2 часа)

Тема: «Общая характеристика растворов. Способы выражения концентрации растворов».

2.7.1. Цель работы: Определить место растворов в системе дисперсных систем. Изучить способы выражения концентрации растворов.

2.7. 2. Задачи работы:

1. Дать характеристику дисперсных систем. Истинные и коллоидные растворы.
2. Дать понятие растворимость веществ, факторы, влияющие на растворимость (температура, природа вещества, природа растворителя).
3. Выучить способы выражения концентрации растворов: массовая доля растворенного вещества в растворе, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, моляльная концентрация, титр, мольная доля, объемная доля.
4. Ознакомиться с принципом титриметрического анализа. Расчеты в титриметрии.

2.7.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Таблицы растворимости, кривые титрования
2. Лабораторная посуда для титрования

2.7.4. Описание (ход) работы.

Решение задач и упражнений.

1. К 500 мл раствора соляной кислоты ($\rho = 1,10$ г/мл) прибавили 2,5 л воды, после чего раствор стал 4%-ным. Определите процентное содержание растворенного вещества в исходном растворе.
2. Определите молярную концентрацию раствора сульфата калия, в 200 мл которого содержится 1,74 г растворенного вещества.
3. Определите молярную концентрацию 10%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,07$ г/мл).
4. До какого объема следует разбавить 1,5 л 20%-ного раствора хлорида аммония ($\rho = 1,06$ г/мл), чтобы получить 10%-ный раствор ($\rho = 1,03$ г/мл)?
5. Сколько миллилитров 36%-ного раствора соляной кислоты ($\rho = 1,18$ г/мл) требуется для приготовления 4 л 0,5 М раствора?
6. Сколько миллилитров воды следует прибавить к 25 мл 40%-ного раствора КОН ($\rho = 1,40$ г/мл), чтобы получить 2%-ный раствор? а) Определите процентное содержание растворенного вещества в 0,25 М растворе гидроксида натрия ($\rho = 1,01$ г/мл). б) Сколько миллилитров 0,1 М раствора HCl можно приготовить из 20 мл 0,5 М раствора этой кислоты?
7. Рассчитать нормальность раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, титр которого 0,003700 г/мл.
8. В 500 мл раствора содержится 2,6578 г Na_2CO_3 . Вычислить титр и молярную концентрацию эквивалента раствора.
9. На титрование 20,00 мл раствора HNO_3 затрачено 15,00 мл 0,1200 н раствора NaOH. Вычислите нормальность, титр и количество HNO_3 в 250 мл раствора.
10. На титрование 10 мл 0,1 н раствора H_2SO_4 было затрачено 9,5 мл раствора КОН. Рассчитать нормальность, титр и поправочный коэффициент раствора КОН.
11. На титрование 10 мл раствора КОН было затрачено 10,5 мл 0,1 н раствора HCl ($K=0,95$). Сколько граммов КОН содержится в 500 мл раствора?
12. На титрование 10 мл раствора буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, приготовленного растворением 2,0000 г буры в мерной колбе на 100 мл, было израсходовано 11,0 мл раствора HCl. Найти титр раствора HCl.
13. Какой объем 0,1500 н. раствора NaOH пойдет на титрование а) 21,00 мл 0,1133 н. раствора HCl; б) 21,00 мл раствора HCl с титром 0,003810 г/мл?
14. Определите нормальность 65%-ной азотной кислоты с плотностью 1,44 г/мл.
15. На титрование 20 мл раствора соды Na_2CO_3 , приготовленного растворением 0,5356 г ее в мерной колбе на 100 мл, пошло 19,7 мл раствора соляной кислоты. Определить нормальность соляной кислоты.
16. Сколько мл 96 %-ной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл) нужно взять для приготовления 2 л 0,2 н. раствора?
17. К 550 мл 0,1925 М HCl прибавили 50,00 мл раствора HCl с титром 0,02370 г/мл. Вычислить молярную концентрацию и титр полученного раствора.
18. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 9,3% ($\rho = 1,105$ г/см³) потребуется для приготовления 40 мл 0,35 М раствора H_2SO_4 ?
19. Какой объем хлороводородной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл) необходим для приготовления 1 л 0,1000 М раствора?
20. Для приготовления 500 мл раствора было взято 20,00 мл хлороводородной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл). Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

2.8. Лабораторная работа № 8 (2 часа)

Тема: «Теория электролитической диссоциации. Растворы электролитов».

2.8.1. Цель работы: Дать определение электролитической диссоциации, растворам электролитов, факторам, влияющим на электролитическую диссоциацию.

2.8.2. Задачи работы:

1. Дать понятие процесс диссоциации. Положения ТЭД.
2. Дать понятие растворы электролитов.
3. Охарактеризовать труднорастворимые электролиты. Произведение растворимости.
4. Дать характеристику реакций ионного обмена. Условия протекания реакций ионного обмена. Ионные уравнения.
5. Рассмотреть свойства кислот, оснований и солей с точки зрения ТЭД

2.8.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 2 н. растворы ацетата свинца, сульфата натрия,
2. соляная кислота, серная кислота,
3. уксусная кислота, ацетат натрия,
4. гидроксид аммония, хлорид аммония,
5. фенолфталеин, метиловый оранжевый,
6. кусочки мрамора,
7. стеклянные палочки, пробирки.

2.8.4. Описание (ход) работы.

Опыт 1. Получение малорастворимых солей.

В две пробирки внести по 2-3 капли раствора ацетата свинца. В первую – добавить несколько капель серной кислоты, во вторую – сульфат натрия.

Какой осадок выпадает в том и другом случае? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Опыт 2. Взаимодействие соляной и уксусной кислот с мрамором.

В одну пробирку 1 мл раствора соляной кислоты, в другую – столько же раствора уксусной кислоты. В каждую бросить по кусочку мрамора. Какой газ выделяется? В какой пробирке процесс идет более энергично? Почему? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, сделать вывод о силе исследуемых кислот.

Опыт 3. Влияние соли слабой кислоты на диссоциацию этой кислоты.

В две пробирки налить по 2 мл уксусной кислоты и добавить по одной капле метилоранжа. Отметить окраску индикатора. В одну пробирку внести несколько кристалликов ацетата натрия и перемешать стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской раствора в другой пробирке. Объяснить смещение равновесия диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия.

Опыт 4. Влияние соли слабого основания на диссоциацию этого основания.

В две пробирки налить по 2 мл раствора аммиака и добавить по одной капле фенолфталеина. Отметить окраску индикатора. В одну пробирку добавить несколько кристалликов хлорида аммония и перемешать раствор стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской раствора в другой пробирке. Объяснить смещение равновесия диссоциации основания при добавлении к ней хлорида аммония.

2.9. Лабораторная работа № 9 (2 часа)

Тема: «Ионное произведение воды. рН. Методы определения рН.»

2.9.1. Цель работы: Вывести ионное произведение воды; дать понятие водородного показателя, гидролиза солей

2.9.2. Задачи работы:

1. Разобрать диссоциацию воды, вывести ионное произведение воды.
2. Дать определение водородному показателю.
3. Ознакомиться с методами определения рН.

4. Разобрать основные случаи гидролиза и факторы, на него влияющие.

2.9.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 2 н. раствор соляной и серной кислот,
2. 0,2 н. раствор гидроксида натрия или калия,
3. 1н растворы солей: сульфата натрия, карбоната натрия, ацетата натрия, сульфата алюминия, гидрокарбоната натрия, хлорида аммония, хлорида цинка, хлорида железа (III), хлорида висмута, концентрированная соляная кислота.
4. штатив с пробирками, фарфоровая чашка, спиртовка.

2.9.4 Описание (ход) работы:

Опыт 1. Открытие катиона водорода в растворе.

В три пробирки налить по 1 мл раствора соляной кислоты. В одну из них добавить 3 – 4 капли лакмуса, в другую – 3 – 4 капли метилоранжа, в третью – столько же фенолфталеина. Отметить изменение окраски индикаторов. (Результаты внести в таблицу).

Опыт 2. Открытие гидроксид-иона в растворе.

В три пробирки налить по 1 мл раствора гидроксида натрия. Затем в каждую из них добавить по 3 – 4 капли растворов лакмуса, метилоранжа, фенолфталеина. Наблюдать изменение окраски индикаторов. (Результаты внести в таблицу.)

Индикатор	HCl	NaOH
Лакмус		
Метилоранж		
Фенолфталеин		

2.10. Лабораторная работа № 10 (2 часа)

Тема: « Гидролиз солей»

2.10.1. Цель работы: Изучить типы гидролиза солей и факторы, на него влияющие.

2.10.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть основные случаи гидролиза солей.
2. рассмотреть факторы, влияющие на гидролиз.

2.10.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 2 н. раствор соляной и серной кислот,
2. 0,2 н. раствор гидроксида натрия или калия,
3. 1н растворы солей: сульфата натрия, карбоната натрия, ацетата натрия, сульфата алюминия, гидрокарбоната натрия, хлорида аммония, хлорида цинка, хлорида железа (III), хлорида висмута, концентрированная соляная кислота.
4. штатив с пробирками, фарфоровая чашка, спиртовка.

2.10.4 Описание (ход) работы:

Опыт 1. Изменение реакции среды при гидролизе солей.

Налить в 5 пробирок по 2 мл растворов солей сульфата натрия, карбоната натрия, сульфата алюминия, ацетата натрия, дистиллированной воды. Добавить по 1 мл раствора

лакмуса в дистиллированной воде. Отметить для каждого случая цвет индикатора. Какие соли подвергаются гидролизу.

Составить уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах. Объяснить, чем обусловлена реакция среды в каждом случае.

Опыт 2. Влияние температуры на гидролиз.

В пробирку налить 3 мл раствора ацетата натрия, прибавить 3 капли раствора фенолфталеина. Нагреть почти до кипения, отметить изменение окраски раствора. Как влияет температура на гидролиз? Написать уравнение реакции гидролиза в молекулярной и ионной формах.

Опыт 3. Смещение равновесия гидролиза.

Налить в пробирку 3 мл хлорида висмута и прибавлять по каплям воду. Выпадает осадок гидроксохлорида висмута. При подкислении раствора концентрированной соляной кислотой осадок растворяется и вновь выпадает при повторном разбавлении водой.

Написать уравнения происходящих реакций.

2.11. Лабораторная работа № 11 (2 часа)

Тема: «Качественный анализ. Аналитические группы катионов и анионов»

2.11.1. Цель работы: Познакомиться с наиболее используемыми качественными реакциями на катионы и анионы.

2.11.2. Задачи работы:

1. Дать понятие качественного анализа. Чувствительность и специфичность аналитических реакций. Внешний аналитический эффект.
2. Дать понятие аналитические группы катионов. Сероводородная и кислотнo-основная классификация.
3. Дать понятие аналитические группы анионов.

2.11.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 2 н. растворы ацетата свинца, сульфата натрия,
2. соляная кислота, серная кислота,
3. уксусная кислота, ацетат натрия,
4. гидроксид аммония, хлорид аммония,
5. фенолфталеин, метиловый оранжевый,
6. кусочки мрамора,
7. стеклянные палочки, пробирки.

2.11.4. Описание (ход) работы:

Провести качественные реакции в соответствии с теми, которые приведены в таблице.

Качественные реакции на некоторые катионы

Катион	Реактив	Аналитический эффект
K^+	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ гексанитрокобальтат (III) натрия $NaHC_4H_4O_6$ гидротартрат натрия	$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] =$ $K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow + 2 NaCl$ желтый кристаллический осадок $KCl + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 \downarrow +$ $NaCl$ белый кристаллический осадок
Na^+	$K[Sb(OH)_6]$ гексагидроксоантимонат (V)	$NaCl + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6] \downarrow$ белый кристаллический осадок

	калия	+ KCl
NH_4^+	Щелочь OH^- Реактив Несслера (смесь комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ с KOH)	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ Выделение газа (аммиака) с резким запахом: $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4\text{KOH} \rightarrow [\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{I} \downarrow + 7\text{KI} + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ осадок красно-бурого цвета
Ag^+	Cl^- Соляная кислота и ее соли K_2CrO_4 хромат калия	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ белый творожистый осадок $\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{AgCrO}_4 \downarrow$ красно-бурый осадок
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ оксалат аммония	$\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ белый мелкокристаллический осадок $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ белый мелкокристаллический осадок
Ba^{2+}	SO_4^{2-} серная кислота и ее растворимые соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дихромат калия	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ белый кристаллический. осадок , нерастворимый в кислотах $2\text{BaCl}_2 + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{BaCrO}_4 \downarrow + 4\text{KCl}$ желтый кристаллический осадок
Al^{3+}	Щелочь OH^- (амфотерные свойства гидроксида) $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ Ализарин (1,2-диоксиантрахинон)	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ белый хлопьевидный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в избытке щелочи с образованием $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ $\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} + \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2 = \text{Al}(\text{OH})_3\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH}) \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ярко-красный осадок
Zn^{2+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль)	$\text{ZnSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$ белый осадок
Fe^{2+}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ красная кровяная соль Щелочь OH^-	$3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ синий осадок (турнбулева синь) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ аморфный осадок грязно-зеленого цвета
Fe^{3+}	NH_4SCN Роданид аммония $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ желтая кровяная соль Щелочь OH^-	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$ крово-красный раствор $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^- \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$ осадок темно-синего цвета (берлинская лазурь) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ аморфный осадок красно-бурого цвета
Cu^{2+}	NH_4OH (в избытке)	$\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 +$

		васильково-синее окрашивание 4H ₂ O
--	--	---

Качественные реакции на некоторые анионы

Анион	Реактив	Аналитический эффект
Cl ⁻	Ag ⁺ Нитрат серебра	Ag ⁺ + Cl ⁻ → AgCl↓ белый творожистый осадок
Br ⁻	Ag ⁺ Нитрат серебра	Br ⁻ + Ag ⁺ → Ag Br↓ желтоватый осадок
I ⁻	Ag ⁺ Нитрат серебра	I ⁻ + Ag ⁺ → Ag I↓ желтый осадок
CO ₃ ²⁻	Растворы кислот H ⁺	CO ₃ ²⁻ + 2H ⁺ → H ₂ O + CO ₂ ↑ Выделение газа без запаха, вызывающего помутнение гидроксида бария Ba(OH) ₂ CO ₃ ²⁻ + Ba ²⁺ → BaCO ₃ ↓
S ²⁻	Pb(NO ₃) ₂ Нитрат свинца(II)	S ²⁻ + Pb ²⁺ → Pb S↓ черный осадок
SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺ Соли бария	SO ₄ ²⁻ + Ba ²⁺ → Ba SO ₄ ↓ белый осадок
NO ₃ ⁻	(C ₆ H ₅)NH Дифениламин	Фиолетовое окрашивание
PO ₄ ³⁻	Ag ⁺ Нитрат серебра	PO ₄ ³⁻ + 3Ag ⁺ → Ag ₃ PO ₄ ↓ ярко-желтый осадок
CrO ₄ ²⁻	Ba ²⁺ Соли бария	CrO ₄ ²⁻ + Ba ²⁺ → Ba CrO ₄ ↓ желтый осадок
SCN ⁻	Нитрат серебра, сульфат меди (II)	Ag ⁺ + SCN ⁻ → Ag SCN↓ осадок белого цвета Cu ²⁺ + SCN ⁻ → Cu (SCN) ₂ ↓ осадок черного цвета
NO ₂ ⁻	Иодид калия KI в кислой среде	2I ⁻ + 2 NO ₂ ⁻ + 4H ⁺ → I ₂ + 2H ₂ O + 2NO↑ I ₂ окрашивает раствор в бурый цвет (или образуется темно-серый осадок)
CH ₃ COO ⁻	FeCl ₃ Хлорид железа(III)	3CH ₃ COO ⁻ + Fe ³⁺ → Fe(CH ₃ COO) ₃ красно-бурый раствор Fe(CH ₃ COO) ₃ + 2H ₂ O → Fe(OH) ₂ CH ₃ COO +CH ₃ COOH

2.12. Лабораторная работа № 12 (2 часа)

Тема: «Титриметрический анализ. Расчеты в титриметрии. Метод кислотно-основного титрования»

2.12.1. Цель работы: Ознакомиться с основными приемами титрования и расчетами в титриметрическом анализе.

2.12.2. Задачи работы:

1. Дать понятие кислотно-основному методу титрования.

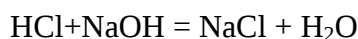
2. Научиться подбирать индикаторы в методе кислотно-основного титрования.
3. Научиться рассчитывать концентрацию и титр исследуемого раствора.

2.12.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 0,1н раствор HCl
2. 0,1н раствор NaOH
3. 0,1н раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
4. фенолфталеин, метиловый оранжевый
5. пипетки
6. колбы для титрования

2.12.4. Описание (ход) работы:

Опыт. Определение содержания соляной кислоты в растворе



1. Стандартизация рабочего раствора щелочи (NaOH) по щавелевой кислоте
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

1.1. Бюретку для титрования заполнить рабочим раствором щелочи (NaOH), предварительно ополоснув ее этим раствором.

1.2. В колбу для титрования емкостью 50-100 см³ пипеткой отмерить 10 см³ стандартного раствора щавелевой кислоты и 1-2 капли индикатора фенолфталеина.

1.3. Оттитровать раствор щавелевой кислоты рабочим раствором щелочи до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 секунд. Титровать 3 раза. Рассчитать среднее значение объема щелочи, а затем молярную концентрацию эквивалента (нормальность) щелочи, титр и коэффициент поправки. Если два результата совпали, можно ограничиться двумя титрованиями. Расхождение между параллельными определениями должно быть не более 0,2 см³.

2. Определение концентрации соляной кислоты в растворе.

2.1. Бюретку для титрования заполнить рабочим раствором щелочи (NaOH), предварительно ополоснув ее этим раствором.

2.2. В колбу для титрования емкостью 50-100 см³ пипеткой отмерить 10 см³ исследуемого раствора соляной кислоты и добавить 1 -2 капли индикатора фенолфталеина.

2.3 Оттитровать исследуемый раствор кислоты рабочим раствором щелочи до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 секунд. Титровать 3 раза. Рассчитать среднее значение объема щелочи, а затем молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты и ее массу в 1 дм³ исследуемого раствора.

2.13. Лабораторная работа № 13 (2 часа)

Тема: «Строение атома и периодический закон»

2.13.1. Цель работы: Изучить современные представления о строении атома и свойствах электрона.

2.13.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть двойственные свойства электрона. Квантовые числа.
2. Рассмотреть правила заполнения электронами уровней и подуровней.
3. Рассмотреть периодический закон в свете теории строения атома.

2.13.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

2.13.4 Описание (ход) работы:

Выполнение упражнений.

1. Не пользуясь периодической системой, определите, в какой группе и в каком периоде находится элемент с порядковым номером 49.
2. Покажите распределение электронов по энергетическим уровням в атомах азота, титана, галлия, цезия, вольфрама.
3. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 13, 27 и 56. К каким типам элементов с точки зрения строения атома они относятся?
4. Напишите электронные формулы ионов: Na^+ , Cl^- , Fe^{2+} , S^{2-} , Bi^{3+} .
5. Элементы какой группы периодической системы имеют электронное строение внешнего энергетического уровня s^2p^5

2.14. Лабораторная работа № 14 (2 часа)

Тема: «Окислительно-восстановительные реакции»

2.14.1. Цель работы: Изучить процессы окисления-восстановления на примере перманганата калия и пероксида водорода.

2.14.2. Задачи работы:

1. Познакомиться с важнейшими окислителями и восстановителями.
2. Рассмотреть окислительно-восстановительную двойственность на примере пероксида водорода.
3. Научиться составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций:
 - методом электронного баланса;
 - методом электронно-ионного баланса.
5. Рассмотреть влияние среды на характер ОВР (на примере перманганата калия, соединений хрома, пероксида водорода).

2.14.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. пробирки,
2. растворы KI (0,1 н.), FeCl_3 (0,5 н.), H_2O_2 (3%),
3. H_2SO_4 разбавленная,
4. KMnO_4 (0,5 н.),
5. NaOH (2 н.),
6. Na_2SO_3 (2 н.),
7. крахмал.

2.14.4. Описание (ход) работы:

Опыт 1. Окислительные свойства иона Fe^{3+} .

К 0,5 мл раствора иодида калия прибавить такой же объем раствора хлорида железа (III), разбавить водой до 3 – 4 мл и добавить несколько капель крахмального клейстера.

Появление синей окраски свидетельствует о наличии в растворе свободного йода.

Написать уравнение реакции методом полуреакций.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода.

В пробирку с 0,5 мл раствора иодида калия прибавить такое же количество раствора серной кислоты и несколько капель раствора пероксида водорода. Выделяется свободный йод.

В пробирку с 0,5 мл раствора KMnO_4 прибавить такое же количество раствора серной кислоты и несколько капель раствора пероксида водорода до обесцвечивания. Выделяется газ.

Как доказать наличие свободного йода в первой пробирке? Какой газ выделяется во второй пробирке? Написать уравнения реакций методом полуреакций.

Опыт 3. Влияние среды на окисление-восстановление.

В три пробирки налить по 1 мл раствора перманганата калия. В первую добавить 1 мл серной кислоты, во вторую – 1 мл раствора щелочи, в третью – 1 мл воды. В каждую из этих пробирок добавить по 1 мл сульфита натрия. Какие изменения произошли в пробирках? Записать уравнения реакций.

2.15. Лабораторная работа № 15 (2 часа)

Тема: «Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия»

2.15.1. Цель работы: Изучить использование окислительно-восстановительных реакций при количественном определении веществ.

2.15.2. Задачи работы:

1. Познакомиться с особенностями применения перманганата в качестве рабочего раствора.
2. Рассмотреть применение индикаторов в методе перманганатометрии.
3. Рассмотреть применение перманганата калия для определения железа Fe^{2+}

2.15.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 0,1 н раствор перманганата калия.
2. 0,1 н раствор щавелевой кислоты
3. 2 н раствор серной кислоты.
4. колбы для титрования, пипетки, бюретки.

2.15.4. Описание (ход) работы:

1. Стандартизация рабочего раствора перманганата калия.

1.1. Приготовить 100см^3 0,1н раствора KMnO_4 , разбавив налитый в колбу рабочий раствор до метки дистиллированной водой. После приготовления раствор перемешать.

1.2. Заполнить бюретку приготовленным раствором KMnO_4 , предварительно ополоснув ее этим раствором. Установить нулевой уровень раствора на бюретке по верхнему мениску раствора.

1.3. В колбу для титрования емкостью 50 – 100 см^3 пипеткой отмерить 10см^3 стандартного раствора щавелевой кислоты, предварительно ополоснув пипетку этим раствором. Добавить 10см^3 2н раствора серной кислоты и нагреть до 70 – 80 °С (не допуская кипения). Оттитровать раствор щавелевой кислоты рабочим раствором KMnO_4 до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 секунд. Титровать 3 раза. Рассчитать среднее значение объема KMnO_4 , а затем молярную концентрацию эквивалента (нормальность) KMnO_4 , титр и коэффициент поправки. Если два результата совпали, можно ограничиться двумя титрованиями. Расхождение между параллельными определениями должно быть не более $0,2\text{ см}^3$

2. Определение содержания железа (II) в растворе его соли.

2.1. Заполнить бюретку рабочим раствором KMnO_4 , предварительно ополоснув ее этим раствором. Установить нулевой уровень раствора на бюретке по верхнему мениску раствора.

2.2 В колбу для титрования емкостью 50-100 см^3 пипеткой отмерить 10см^3 исследуемого раствора соли железа (II), предварительно ополоснув пипетку этим раствором. Добавить 10см^3 2н раствора серной кислоты. Оттитровать исследуемый раствор соли железа (II) рабочим раствором KMnO_4 до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 секунд. Титровать 3 раза. Рассчитать среднее значение объема KMnO_4 , а затем молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора соли железа и его массу в 1дм^3 раствора.

$$C(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C(\text{KMnO}_4) * V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{FeSO}_4)}$$

2.16. Лабораторная работа № 16 (2 часа)

Тема: «Химическая связь»

2.16.1. Цель работы: Изучить механизмы образования ковалентной связи, свойства и виды ковалентной связи.

2.16.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть механизмы образования ковалентной связи (обменный и донорно-акцепторный)
2. Рассмотреть виды ковалентной связи (полярная и неполярная)
3. Дать понятие гибридизация атомных орбиталей.

2.16.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.

2.16.4. Описание (ход) работы:

Выполнение упражнений:

1. В каких из приведенных веществ химическая связь полярна, а в каких – нет: а) H_2 ;
б) H_2O ; в) Cl_2 ; г) HCl ?
2. Какие типы химической связи существуют в следующих веществах: а) LiI ;
б) N_2 ; в) BaCl_2 ; г) CH_4 ?
3. Как изменяется прочность химической связи в молекулах следующих веществ: HF , HCl , HBr , HI ?
4. Приведите примеры веществ, которые обладают ионной, атомной и молекулярной кристаллическими решетками. Какое из этих веществ будет иметь самую низкую температуру плавления, какое – самую высокую.

2.17. Лабораторная работа № 17 (2 часа)

Тема: «Комплексные соединения»

2.17.1. Цель работы: Изучить свойства комплексных соединений.

2.17.2. Задачи работы:

1. Дать понятие комплексным соединениям.
2. Рассмотреть строение и номенклатуру комплексных соединений.

2.17.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Растворы сульфата меди, гидроксида натрия, раствор аммиака.
2. Растворы хлорида железа (II), (III),
3. Растворы йодида калия и йодида ртути.

2.17.4. Описание (ход) работы:

Опыт 1. Получение комплексного катиона.

К 1 мл раствора сульфата меди прибавить такой же объем раствора гидроксида натрия. Наблюдать образование осадка голубого цвета.

К образовавшемуся осадку по каплям добавлять раствор аммиака до полного его растворения. Образуется аммиакат меди, содержащий комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

синего цвета. Записать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. Получение комплексного аниона.

К 0,5 мл раствора нитрата ртути (II) прибавить 2 – 3 капли раствора йодида калия. Наблюдать образование ярко-оранжевого осадка йодида ртути. Продолжать добавление раствора йодида калия до полного растворения осадка и обесцвечивания раствора. Получающийся бесцветный раствор свидетельствует об образовании комплексного аниона $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Записать в молекулярной и ионной формах уравнения происходящих реакций.

2.18. Лабораторная работа № 18 (2 часа)

Тема: «Комплексообразовательное титрование»

2.18.1. Цель работы: Изучить применение комплексных соединений для количественного содержания веществ.

2.18.2. Задачи работы:

1. Дать понятие комплексонам.
2. Рассмотреть применение комплексонов для определения общей жесткости воды.

2.18.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 0,1 н раствор трилона Б.
2. аммиачный буферный раствор.
3. эриохром черный.
4. колбы для титрования, пипетки, бюретки.

2.18.4. Описание (ход) работы:

1. Заполнить бюретку для титрования рабочим раствором ЭДТА (трилон Б), предварительно ополоснув ее этим раствором.
2. В колбу для титрования на 250 – 500 см³ пипеткой отмерить 100 см³ водопроводной воды, прибавить 5 см³ аммиачного буферного раствора с pH 8-10 и на конце шпателя 20-30 мг сухой смеси индикатора хромоген черного с хлоридом натрия.
3. Оттитровать воду стандартным раствором ЭДТА до перехода окраски из винно-красной в синюю.
4. Титровать 3 раза, рассчитать средний объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование и вычислить общую жесткость воды.
5. Определить тип воды.