

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

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ
ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

Б1.В.05 Неорганическая и аналитическая химия

Направление подготовки: 36.03.01 «Ветеринарно-санитарная экспертиза»

Профиль образовательной программы: Ветеринарно-санитарная экспертиза

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 Стехиометрические законы. Химический эквивалент.....	5
1.3 Лекция № 3 Энергетика и направление химических процессов.....	8
1.4 Лекция № 4 Химическая кинетика. Катализ.....	10
1.5 Лекция № 5 Общая характеристика растворов. Растворимость веществ. Способы выражения и определения концентрации растворов.....	13
1.6 Лекция № 6 Теория электролитической диссоциации. Электролиты и неэлектролиты. Ионные уравнения.....	16
1.7 Лекция № 7 Ионное произведение воды, pH. Методы определения pH. Гидролиз солей.....	19
1.8 Лекция № 8 Титриметрический анализ. Метод нейтрализации. Кривые титрования.....	24
1.9 Лекция № 9 Строение атома и периодический закон Д.И. Менделеева.....	26
1.10 Лекция № 10 Окислительно-восстановительные реакции. Направления ОВР	30
1.11 Лекция № 11 Химическая связь. Строение вещества.....	34
1.12 Лекция № 12 Комплексные соединения.....	39
2. Методические указания по выполнению лабораторных работ	43
2.1 Лабораторная работа № ЛР-1 Предмет и задачи химии. История развития химических знаний.....	43
2.2 Лабораторная работа № ЛР-2 Основные классы неорганических соединений: оксиды, основания. Получение и свойства.....	44
2.3 Лабораторная работа № ЛР-3 Основные классы неорганических соединений: кислоты. Классификация. Способы получения и свойства.....	45
2.4 Лабораторная работа № ЛР-4 Основные классы неорганических соединений: соли. Способы получения и свойства.....	45
2.5 Лабораторная работа № ЛР-5 Стехиометрические законы. Химический эквивалент.....	46
2.6 Лабораторная работа № ЛР-6 Энергетика и направление химических процессов.....	47
2.7 Лабораторная работа № ЛР-7 Химическая кинетика. Катализ.....	48
2.8 Лабораторная работа № ЛР-8 Химическое равновесие. факторы, влияющие на смещение равновесия.....	49

2.9 Лабораторная работа № ЛР-9 Общая характеристика растворов. Растворимость веществ. Способы выражения концентрации растворов.....	50
2.10 Лабораторная работа № ЛР-10 Теория электролитической диссоциации. Электролиты и неэлектролиты. Ионные уравнения.....	51
2.11 Лабораторная работа № ЛР-11 Ионное произведение воды. pH. Методы определения pH. Гидролиз солей.....	52
2.12 Лабораторная работа № ЛР-12 Качественный анализ. Аналитические группы катионов и анионов.....	53
2.13 Лабораторная работа № ЛР-13 Титриметрический анализ. Метод нейтрализации. Кривые титрования.....	56
2.14 Лабораторная работа № ЛР- 14 Титриметрический анализ. Определение карбонатной жесткости воды.....	57
2.15 Лабораторная работа № ЛР-15 Титриметрический анализ. Определение содержания хлорид-ионов в питьевой воде.....	58
2.16 Лабораторная работа № ЛР-16 Строение атома и периодический закон Д.И. Менделеева.....	60
2.17 Лабораторная работа № ЛР-17 Окислительно-восстановительные реакции. Направления ОВР.....	63
2.18 Лабораторная работа № ЛР-18 Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия.....	65
2.19 Лабораторная работа № ЛР-19 Окислительно-восстановительное титрование. Йодометрия.....	68
2.20 Лабораторная работа № ЛР-20 Химическая связь. Строение вещества.....	70
2.21 Лабораторная работа № ЛР-21 Комплексные соединения.....	76
2.22 Лабораторная работа № ЛР-22 Комплексонометрическое титрование. Определение общей жесткости воды.....	79

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 производство 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 производство 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 (2 часа).

Тема: «Стехиометрические законы. Химический эквивалент»

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 свое 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. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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 ${}^6\text{C}^{12}$), что составляет $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. Чтобы рассчитать относительную массу атома, надо найти отношение массы атома к 1/12 части массы атома углерода-12. Например, масса атома изотопа фтора ${}^{19}\text{F}$ равна $3,1553 \cdot 10^{-26}$ кг. Тогда

относительная атомная масса этого атома $\text{Ar}({}^{19}\text{F})$ составит: $\text{Ar}({}^{19}\text{F}) = \frac{3,1553 \cdot 10^{-26}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 18,998$.

Относительную молекулярную массу Mr можно рассчитать, сложив относительные атомные массы Ar элементов, из которых состоит молекула, с учетом числа атомов, входящих в молекулу. $\text{Mr}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 98$. 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 $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Число атомов в 12 г ${}^{12}\text{C}$ равно $6,02 \cdot 10^{23}$. Постоянная Авогадро показывает число структурных единиц в одном моле любого вещества.

Молярная масса- это отношение массы вещества к его количеству.

$$\frac{m(\text{в-ва})}{n(\text{в-ва})}$$

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

Молярная масса вещества (в г/моль) численно равна относительной атомной или молекулярной массе этого вещества. $\text{Mr}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$.

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

4. Стехиометрические законы:

- **Закон сохранения массы веществ**

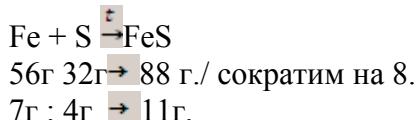
Этот закон открыт в 1756 г. русским ученым М.В. Ломоносовым.

« 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.



Берем 8г + 4г \rightarrow 11г FeS и 1г Fe в остатке.

Берем 7г + 5г \rightarrow 11г 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 объемах любых газов при одинаковых внешних условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.»

Следствие из закона Авогадро:

« 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 л.»

Постоянная $\vartheta_m = 22,4 \text{ л/моль}$ называется молярным объемом газа при н.у.

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

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

$$D \text{ газа 1 / газу 2} = \frac{Mr(1 \text{ газа})}{Mr(2 \text{ газа})}$$

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*.

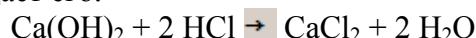
« Массы элементов и веществ, участвующих в химических реакциях, относятся друг к другу, как их эквиваленты».

Математическое выражение закона эквивалентов: $m_1 : m_2 = \mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2$ или $m_1 : \mathcal{E}_1 = m_2 : \mathcal{E}_2$.

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 $\frac{1}{2} \text{ Ca}(\text{OH})_2$. Это и будет эквивалентом гидроксида кальция. Число $\frac{1}{2}$ носит название фактора эквивалентности: f эквивалента. $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = \frac{1}{2}$

Молярная масса эквивалента вещества вычисляют по формуле:

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

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

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

$$\frac{100 \text{ г}}{37 \text{ г/моль}} = 2,7 \text{ моль.}$$

1.3. Лекция № 3 (2 часа)

Тема: «Энергетика и направление химических процессов»

1.3.1 Вопросы лекции:

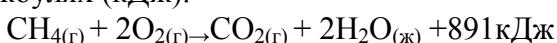
1. Тепловой эффект химических реакций. Экзо- и эндотермические реакции. Термохимические уравнения.
2. Внутренняя энергия и энталпия.
3. Закон Гесса и следствия из него. Движущие силы химического процесса.
4. Понятие об энтропии. Направление самопроизвольного протекания химической реакции.
5. Энергия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

1.3.2. Краткое содержание вопросов.

1. Тепловой эффект химических реакций. Экзо- и эндотермические реакции. Термохимические 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 энталпия.

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 энталпийей H которая определяется соотношением: $H = V + p^* \Delta V$, т.е. изменение энталпии равно сумме изменения внутренней энергии (ΔV) и совершенной системой работы расширения ($p^* \Delta V$). 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 энталпии 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 $^\circ \Delta V^\circ$ - изменение внутренней энергии, ΔH° - стандартное изменение энталпии при химической реакции (стандартная энталпия реакции).

Энталпия и внутренняя энергия образования простых веществ равны нулю. Если элемент образует несколько простых веществ, то энталпия 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 энталпии химической реакции равно сумме стандартных энталпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энталпий 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 определяются совместным действием двух факторов:

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

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 энталпии в химической реакции: отрицательный знак ΔH указывает на уменьшение, а положительный – на возрастание энталпии 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 (мольная 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 нанаправление протекания химических процессов, служит энергия Гиббса, связанная с энталпийей и энтропией соотношением $C = H - T \cdot S$, где T – абсолютная температура.

Энергия Гиббса имеет ту же размерность, что и энталпия 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:

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

«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 ΔC° 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 ($\Delta C < 0$)

1.4. Лекция № 4 (2 часа)

Тема: «Химическая кинетика. Катализ»

1.4.1. Вопросы лекции:

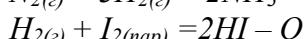
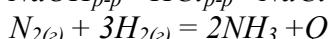
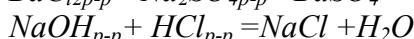
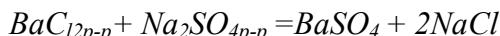
1. Классификация реакций в химической кинетике. Понятие скорости химической реакции.
2. Факторы, влияющие на скорость химических реакций.
3. Зависимость скорости реакции от концентрации. Основной закон химической кинетики. константа скорости.
4. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа.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

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

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

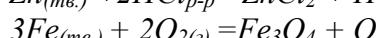
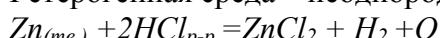
Всемогущии.

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

МОЛЬ
Л * С

$$= \frac{\Delta C}{\Delta t} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

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

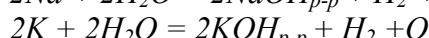


Гетерогенные реакции идут только на границе раздела, т.е. на поверхности твердого вещества. Скорость гетерогенной реакции определяется числом моль вещества, превращенного на единице поверхности в единицу времени

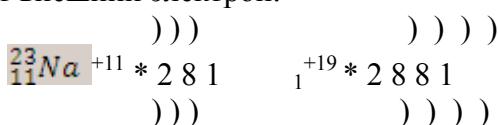
$$V_{гетроп.р-иии} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

2. Факторы, влияющие на скорость химических реакций.

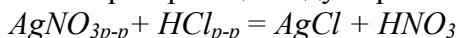
а) Природа реагирующих веществ



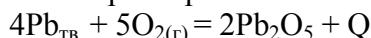
Скорость химической реакции калия с водой значительно больше скорости натрия с водой. Причина: у атомов калия больше радиус, чем у атомов натрия; атомы калия легче отдают внешний электрон.



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.

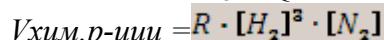
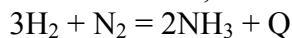
3. Зависимость скорости реакции от концентрации. Основной закон химической кинетики. константа скорости Концентрация газов и растворенных веществ: чем она больше, тем больше скорость химических реакций. Этот вопрос изучали два норвежских ученых: К.Гульдберг и П.Вааге. В 1867 г. Они открыли закон действующих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

Скорость химических реакций пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.



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

если 1 моль/л, то $V=R$



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

$$V(\text{прит}_2) = V(\text{прит}_1) \cdot \sqrt{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

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 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;

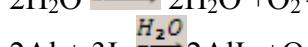
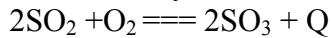
5. Катализитические реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Механизм катализа. Автокатализ

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

Явление изменения скорости химической реакции йодом действием катализатора называется катализом.

Катализ бывает гомогенным и гетерогенным.

Реакции, идущие под действием катализаторов, называются катализитическими.



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 отсутствии катализаторов.

Катализатором может оказаться продукт данной реакции. Такое явление называется автокатализом, а реакцию – автокатализической.

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

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

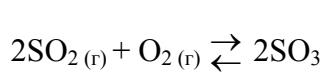
Ингибиторы – это вещества замедляющие скорость химических реакций. Ингибиторы реагируют с активными веществами с образованием малоактивных соединений.

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

7. Обратимые и необратимые химические реакции.

Состояние системы, при котором *скорости прямой и обратной реакции равны*, называют *химическим равновесием*. Состояние равновесия характеризуют константой равновесия (K_c).

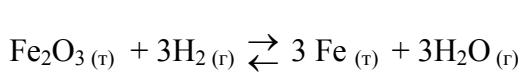
Гомогенная система:



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]},$$

где [] – равновесные концентрации веществ.

Гетерогенная система:



$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}_2]^3}.$$

В выражение константы равновесия гетерогенной реакции, как и в выражение закона действия масс, входят только концентрации веществ, находящихся в жидкой или газообразной фазе, так как концентрации твёрдых веществ остаются, как правило, постоянными.

8. Принцип Ле-Шателье.

Принцип Ле Шателье. На состояние равновесия системы влияют давление, концентрация реагирующих веществ и температура. Система может находиться в состоянии равновесия бесконечно долго. Если изменить условия его существования, равновесие будет нарушено. Со временем установится новое состояние равновесия, но с другими равновесными концентрациями. Переход из одного равновесного состояния в другое называют смещением равновесия. Качественно определить направление смещения равновесия позволяет *принцип Ле Шателье* (1884): *если находящаяся в истинном равновесии система подвергается внешнему воздействию, равновесие смещается в направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.*

1.5. Лекция № 5 (2 часа)

Тема: «Общая характеристика растворов. Растворимость веществ. Способы выражения и определения концентрации растворов»

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. Оsmос.
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 жидкые, 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 жидкые (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 процессах 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 получаются 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 то же 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. Оsmос.

Оsmос – 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)

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

Р – осмотическое давление, кПа.

С – молярная концентрация раствора, моль/л

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

Е – 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:

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

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

Е – эбулиоскопическая константа.

К – криоскопическая константа.

Е и К зависят только от природы растворителя, не зависят от природы растворенного вещества. К_{воды} = 1,86, Е_{воды} = 0,52, К_{бензола} = 5,07, Е_{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.

$$\frac{m(\text{в} - \text{ва})}{m(\text{в} - \text{ва})}$$

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

2) Молярная концентрация раствора (молярность).

$$\frac{n(\text{в} - \text{ва})}{v(\text{в} - \text{ва})}$$

$$\frac{m}{M}$$

$$\frac{m}{M \cdot U}$$

$C_m = \frac{m}{M \cdot U}$ (моль/л), т.к. $n = \frac{m}{M}$, то $C_m = \frac{m}{M \cdot U}$

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

3) Эквивалентная или нормальная концентрация.

$$\frac{n(\text{экв.})}{v(\text{в} - \text{ва})}$$

$C_{\text{экв.}} = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{v(\text{в} - \text{ва})}$ (моль/л)

$$\frac{m(\text{в} - \text{ва})}{M_{\text{экв}}(\text{в} - \text{ва}) \cdot v(\text{в} - \text{ва})}$$

$$\text{моль/л}$$

2H H_2SO_4 – раствор 1 л содержит 2 моль – эквивалентов H_2SO_4 -98 г., т.к. f экв. $H_2SO_4 = 1/2$, M экв. (H_2SO_4) = 49 г/моль.

4) Молярная концентрация(молярность)

$$\frac{n}{m(\text{воды})}$$

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

$m (p\text{-ра } H_2SO_4) = 2$ моль/кг воды.

В этом растворе на каждый кг воды приходится 2 моль серной кислоты, т.е. 98 г x 2 = 196 г безводной H_2SO_4 .

$M (H_2SO_4) = 98$ г/моль.

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

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

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

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 № 6 (2 часа)

Тема: «Теория электролитической диссоциации. Электролиты и неэлектролиты. Ионные уравнения»

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.
4. Диссоциация воды. Водородный показатель.
5. Смещение ионных равновесий.

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 отрицательнозаряженными полюсами, а к анионам – положительнозаряженными. 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^+ но свойствами 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:

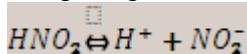
а) сильные электролиты, $\alpha \geq 30\%$. Это большинство растворимых солей, основания щелочных и щелочноземельных металлов (щелочи), кислоты: соляная, хлоро-, бромо-, йодоводородная, азотная, серная и другие; самая сильная из кислот – хлорная HClO_4 .

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, хлороватистая 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



$$k = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

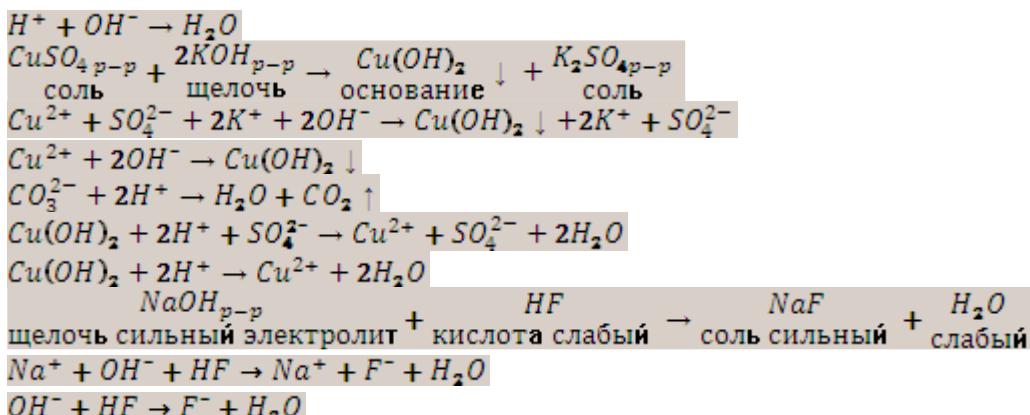
Константа равновесия имеет вид:

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. К характеризует способность электролита распадаться на ионы: чем выше k , тем легче диссоциирует электролит.

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

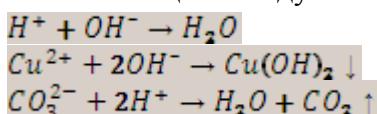
3. Ионно-молекулярные уравнения.

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.

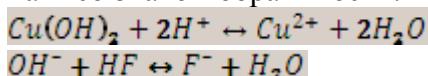


Краткое ионное уравнение показывает суть химической реакции.

Реакции между сильными электролитами практически протекают до конца.

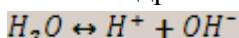


Реакции, при которых молекулы слабодиссоциирующих веществ находятся и в исходных веществах и в продуктах реакции, протекают не до конца. Они доходят до состояния равновесия, поэтому ионно-молекулярные уравнения таких реакций правильнее записывать со знаком обратимости.



4. Диссоциация воды. Водородный показатель.

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



Этому процессу соответствует константа равновесия:

$$k = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Степень диссоциации воды очень мала, равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $[H_2O]$ 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:

$$[H^+] \cdot [OH^-] \rightarrow k \cdot [H_2O] \rightarrow k_{H_2O}$$

Константа k_{H_2O} , 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 $25^\circ C$ $k_{H_2O}=10^{-14}$.

Поскольку диссоциация процесс эндотермический, то с ростом температуры она усиливается, и значение k_{H_2O} возрастает.

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

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

В кислых растворах $[H^+] > [OH^-]$, в щелочных $[H^+] < [OH^-]$.

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

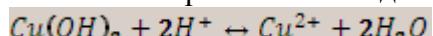
Логарифмируя соотношение $[H^+] \cdot [OH^-] = k_{H_2O}$ и меняя знаки на обратные, получим:

$pH + pOH = p k_{H_2O}$. При $25^\circ C$ $pH + pOH = 14$; в нейтральных растворах $pH = 7$, в кислых – $pH < 7$, в щелочных – $pH > 7$.

5. Смещение ионных равновесий.

Дополнение к №3

Химическое равновесие подобных реакций



будет смещено в сторону образования наименее диссоциируемых веществ. Например

в

реакции

$OH^- + HF \rightarrow F^- + H_2O$ 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

$Cu(OH)_2 + 2H^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$ 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.

1.7. Лекция № 7 (2 часа)

Тема: «Ионное произведение воды, pH. Методы определения pH. Гидролиз солей»

1.7.1. Вопросы лекции.

1. Ионное произведение воды.
2. Водородный показатель.
3. Определение гидролиза веществ, случаи гидролиза солей.
4. Константа гидролиза солей, степень гидролиза.
5. Значение гидролиза солей.

1.7.2. Краткое содержание вопросов лекции.

1. Ионное произведение воды.

Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Выражение для константы диссоциации имеет вид: $K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{рав}} [\text{OH}^-]_{\text{рав}}}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{рав}}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$

Значение $K_{\text{дис}}$ воды определили экспериментально по измерению удельной электропроводности при $T = 25^\circ\text{C}$. Чистая вода практически не проводит электрический ток, т.е. $\alpha_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) \ll 1$, поэтому можно принять, что

$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{рав}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{нач}}$. Рассчитаем молярную концентрацию чистой воды, зная, что 1 л воды весит 1 кг ($\rho = 1 \text{ кг/л}$):

$$C_m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 55,6 \text{ моль/л.}$$

Подставим полученное значение $C_m(\text{H}_2\text{O})$ в уравнение для $K_{\text{рав}}$:

$$K_{\text{рав}} \cdot 55,6 = K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}, \text{ где } K_w \text{ – ионное произведение воды.}$$

В чистой воде $[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$, тогда $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$

В водных растворах кислот $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ или $[\text{H}^+] > 7 \text{ моль/л}$, среда кислая.

В водных растворах щелочей и оснований $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] < 7 \text{ моль/л}$, среда основная или щелочная.

При растворении в воде любых по природе веществ остается неизменным – $[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$.

2. Водородный показатель

Для удобства выражения реакции среды водных растворов был введен специальный термин, который назвали водородным показателем (pH). pH – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода:

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

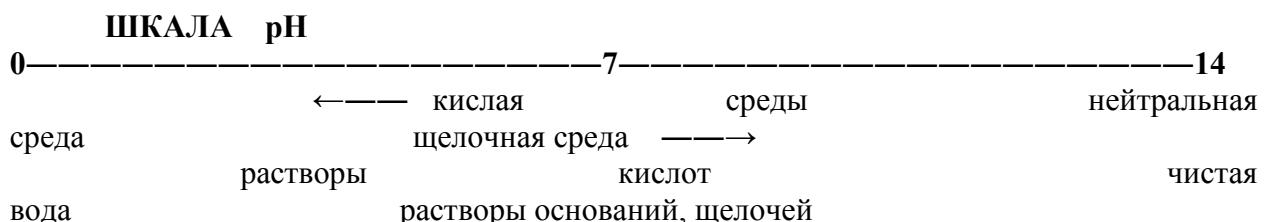
Иногда пользуются также показателем pOH – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов гидроксила.

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

$\text{pOH} = 14$ В нейтральной среде $\text{pH} = 7$; $\text{pOH} = 7$, $\text{pH} +$

$\text{pOH} = 14$ В кислой среде $\text{pH} < 7$; $\text{pOH} < 7$, $\text{pH} +$

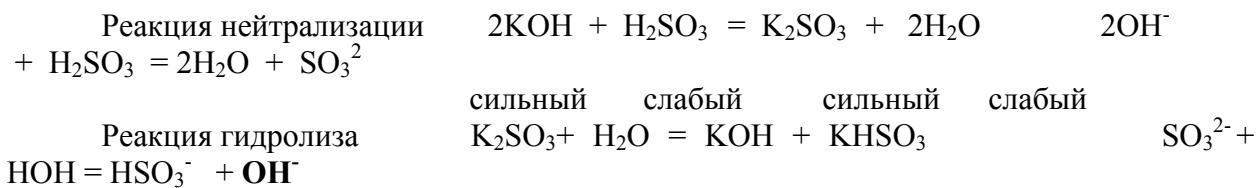
$\text{pOH} = 14$ В щелочной среде $\text{pH} > 7$; $\text{pOH} < 7$, $\text{pH} +$



Кислотность и щелочность (рН) является важнейшей характеристикой всех водных растворов и естественных водных объектов (реки, озера, моря, океаны). рН контролирует скорость многих химических, биологических и биохимических процессов, играет важную роль в медицине, в технологии пищевой и перерабатывающей промышленности.

3. Определение гидролиза веществ, случаи гидролиза солей

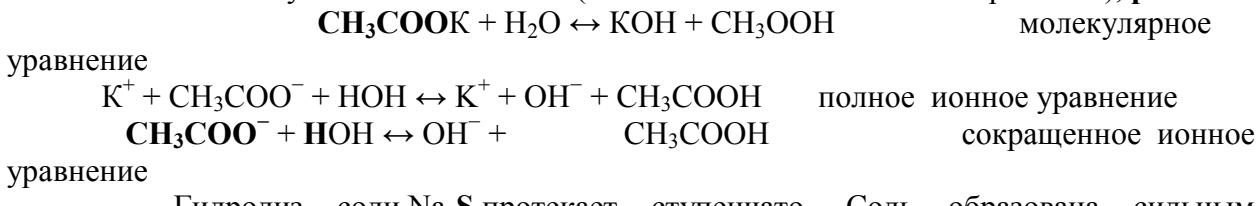
Гидролиз солей - это реакция обмена ионов соли с водой, в результате которой изменяется кислотность раствора. Гидролиз – процесс обратный реакции нейтрализации. Если реакция нейтрализации процесс экзотермический и необратимый, то гидролиз – процесс эндотермический и обратимый.



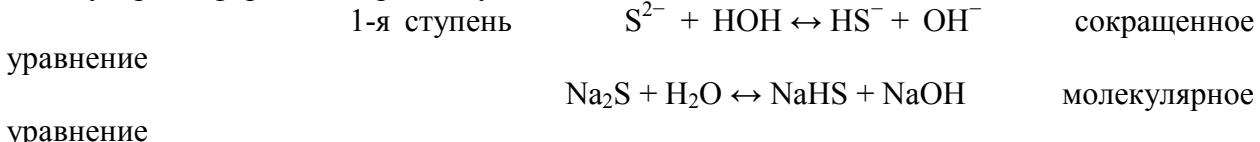
При гидролизе смещается равновесие диссоциации воды вследствие связывания одного из ее ионов (H^+ или OH^-) в слабый электролит соли. При связывании ионов H^+ в растворе накапливаются ионы OH^- , реакция среды будет щелочная, а при связывании ионов OH^- накапливаются ионы H^+ - среда будет кислая.

Разберем случаи гидролиза, пользуясь понятиями "слабый" и "сильный" электролит.

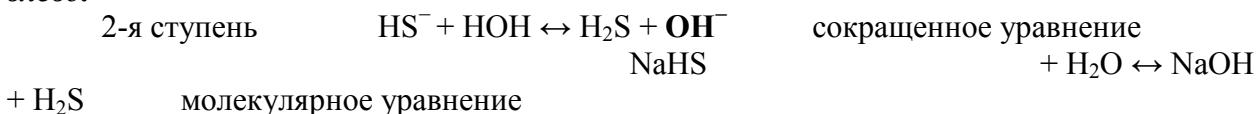
Соль образована сильным основанием и слабой кислотой (гидролиз протекает по аниону). Это имеет место при гидролизе соли CH_3COOK . Ионы соли CH_3COO^- и K^+ взаимодействуют с ионами H^+ и OH^- из воды. При этом ацетат-ионы (CH_3COO^-) связываются с ионами водорода (H^+) в молекулы слабого электролита - уксусной кислоты (CH_3COOH), а ионы OH^- накапливаются в растворе, сообщая ему щелочную реакцию, так как ионы K^+ не могут связать ионы OH^- (KOH является сильным электролитом), $\text{pH} > 7$.



Гидролиз соли Na_2S протекает ступенчато. Соль образована сильным основанием и слабой двухосновной кислотой. В этом случае анион соли S^{2-} связывает ионы H^+ воды, в растворе накапливаются ионы OH^- . Уравнение в ионной и молекулярной форме по первой ступени имеет вид

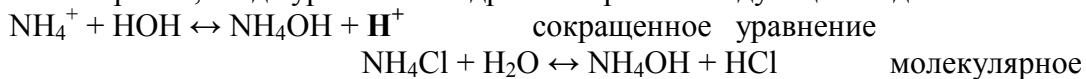


Вторая ступень гидролиза практически не проходит при обычных условиях, так как, накапливаясь, ионы OH^- сообщают раствору сильную щелочную реакцию, что приводит к реакции нейтрализации, сдвигу равновесия влево.



$+ \text{H}_2\text{S}$ молекулярное уравнение

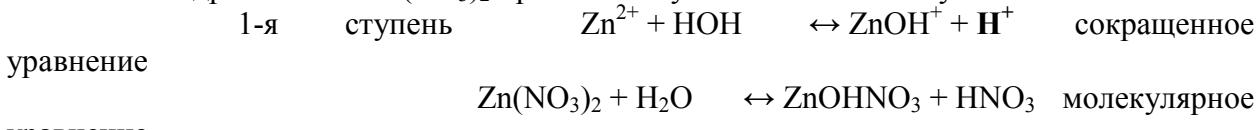
Соль образована слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз протекает по катиону). Это имеет место при гидролизе соли NH_4Cl (NH_4OH -слабое основание, HCl - сильная кислота). Отбросим ион Cl^- , так как он с катионом воды дает сильный электролит, тогда уравнение гидролиза примет следующий вид:



уравнение

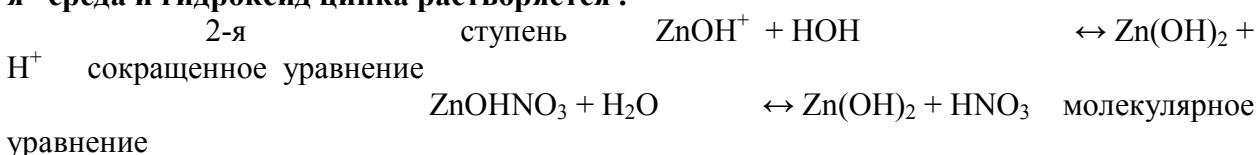
Из сокращенного уравнения видно, что ионы OH^- воды связываются в слабый электролит, ионы H^+ накапливаются в растворе и среда становится кислой $\text{pH} < 7$.

Гидролиз соли $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ протекает ступенчато по катиону слабого основания.



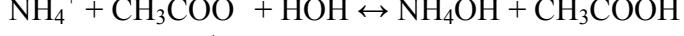
уравнение ионы OH^- связываются в слабое основание, ионы H^+ накапливаются.

Вторая ступень гидролиза практически не происходит при обычных условиях, так как в результате накопления ионов H^+ в растворе создается сильнокислая среда и гидроксид цинка растворяется.



уравнение

Соль образована слабым основанием и слабой кислотой (гидролиз протекает по катиону и аниону). Это имеет место при гидролизе соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Запишем уравнение в ионной форме, $\text{pH} \approx 7$:



Образуются слабое основание и слабая кислота, степень диссоциации которых примерно одинакова, поэтому при протекании гидролиза среда раствора будет нейтральная.

4. Константа гидролиза солей, степень гидролиза.

Под **степенью гидролиза** понимается отношение количества (концентрации) соли, подвергающейся гидролизу, к общему количеству (концентрации) растворенной соли. Обозначается α (или $h_{\text{гидр}}$);

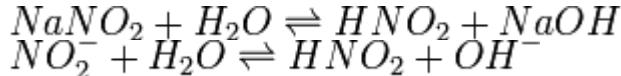
$\alpha = \frac{c_{\text{гидр}}}{c_{\text{общ}}} \cdot 100 \%$
где $c_{\text{гидр}}$ — число молей гидролизованной соли, $c_{\text{общ}}$ — общее число молей растворённой соли.

Степень гидролиза соли тем выше, чем слабее кислота или основание, её образующие.

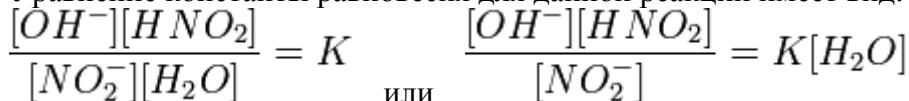
Является количественной характеристикой гидролиза.

Константа гидролиза — константа равновесия гидролитической реакции. Так константа гидролиза соли равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции гидролиза к равновесной концентрации соли с учетом стехиометрических коэффициентов.

В качестве примера ниже приводится вывод уравнения константы гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:



Уравнение константы равновесия для данной реакции имеет вид:



Так как концентрация молекул воды в растворе постоянна, то произведение двух постоянных $K[\text{H}_2\text{O}]$ можно заменить одной новой — константой гидролиза:

$$\frac{[OH^-][HNO_2]}{[NO_2^-]} = K[H_2O] = K_\Gamma$$

Численное значение константы гидролиза получим, используя ионное произведение воды K_{H_2O} и константу диссоциации азотистой кислоты K_{HNO_2} :

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

$$[OH^-] = K_{H_2O}/[H^+]$$

подставим в уравнение константы гидролиза:

$$\frac{K_{H_2O}[HNO_2]}{[H^+][NO_2^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HNO_2}} = K_\Gamma$$

В общем случае для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

$$K_\Gamma = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

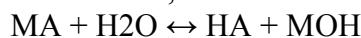
где K_a — константа диссоциации слабой кислоты, образующейся при гидролизе

Для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием:

$$K_\Gamma = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

где K_b — константа диссоциации слабого основания, образующегося при гидролизе

Для соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием: Представим в общем виде процесс гидролиза соли, в котором в роли соли выступает — МА, а НА и МОН — соответственно, кислота и основание, которые образуют данную соль:



Применив закон действующих масс, запишем константу, соответствующую этому равновесию:

$$K = [HA] \cdot [MON] / [MA] \cdot [H_2O]$$

Известно, что концентрация воды в разбавленных растворах, имеет практически постоянное значение, поэтому её можно включить в константу

$$K \cdot [H_2O] = K_\Gamma,$$

тогда для константы гидролиза соли K_Γ будет иметь такой вид:

$$K_\Gamma = [HA] \cdot [MON] / [MA]$$

По величине константы гидролиза можно судить о полноте гидролиза: чем больше её значение, тем в большей мере протекает гидролиз.

Константа и степень гидролиза связаны соотношением:

$$K_\Gamma = C \cdot h^2 / (1 - h), \text{ моль/л}$$

Где C — концентрация соли в растворе, h — степень гидролиза

Это выражение можно упростить, т.к. обычно $h \ll 1$, тогда

$$K_\Gamma = C \cdot h^2$$

Зная, константу гидролиза, можно определить pH среды:

$$K_\Gamma = [HA] \cdot [MON] / [MA]$$

Концентрация образовавшейся кислоты равна концентрации гидроксид ионов, тогда

$$K_\Gamma = [OH^-]^2 / [MA]$$

Используя это выражение можно вычислить pH раствора

$$[OH^-] = (K_\Gamma \cdot [MA])^{1/2} \text{ моль/л}$$

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

$$pH = -\lg [H^+]$$

$$K_\Gamma = \frac{K_{H_2O}}{K_a K_b}$$

5. Значение гидролиза солей.

Гидролиз солей имеет и практическое, и биологическое значение.

Еще в древности в качестве моющего средства использовали эолу. В золе содержится карбонат калия, который в воде гидролизуется по аниону, водный раствор приобретает мылкость за счет образующихся при гидролизе ионов ОН.

В настоящее время в быту мы используем мыло, стиральные порошки и другие моющие средства. Основной компонент мыла — это натриевые или калиевые соли высших жирных карбоновых кислот: стеараты, пальмитаты, которые гидролизуются.

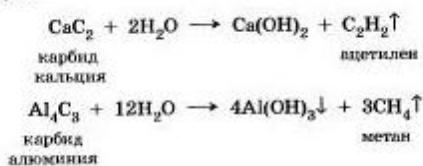
В состав же стиральных порошков и других моющих средств специально вводят соли неорганических кислот (фосфаты, карбонаты), которые усиливают моющее действие за счет повышения pH среды.

Соли, создающие необходимую щелочную среду раствора, содержатся в фотографическом проявителе. Это карбонат натрия, карбонат калия, бура и другие соли, гидролизующиеся на аниону.

Если кислотность почвы недостаточная, у растений появляется болезнь — хлороз. Ее признаки - пожелтение или побеление листьев, отставание в росте и развитии. Если $\text{pH} > 7,5$, то в нее вносят удобрение сульфат аммония, которое способствует повышению кислотности, благодаря гидролизу по катиону, проходящему в почве.

Неоценима биологическая роль гидролиза некоторых солей, входящих в состав организма.

1. Гидролиз карбидов металлов дает возможность получения углеводородов:



1.8. Лекция № 8 (2 часа)

Тема: «Титриметрический анализ. Метод нейтрализации. Кривые титрования»

1.8.1. Вопросы лекции.

1. Понятие качественного анализа. Чувствительность и специфичность аналитических реакций. Внешний аналитический эффект.
 2. Аналитические группы катионов. Сероводородная и кислотно-основная классификация.
 3. Аналитические группы анионов.

1.8.2. Краткое содержание вопросов лекции.

1. Понятие качественного анализа. Чувствительность и специфичность аналитических реакций. Внешний аналитический эффект.

Реакции, используемые для обнаружения отдельных химических элементов, ионов, а также функциональных групп, основанные на появлении внешнего эффекта (аналитического сигнала или эффекта) называются *качественными* или *аналитическими*. Аналитическим эффектом может быть появление (или исчезновение) осадка, окраски, выделение газов, характерной окраской пламени при внесении в него испытуемой пробы.

Кроме ярко выраженного аналитического эффекта аналитическая реакция, применяемая в качественном анализе, должна обладать высокой чувствительностью и характеризоваться достаточной селективностью.

Применяемые в качественном анализе реакции должны протекать быстро, отличаться высокой чувствительностью и являться по возможности необратимыми.

Вещества, с помощью которых открывают отдельные компоненты, называют *реагентами* или *реактивами*. Реактивы, используемые для разделения изучаемых ионов на аналитические группы, называют *групповыми реагентами*, а *реактивы* (и соответственно, *реакции*), применяемые для открытия отдельных ионов, - *характерными*.

2. Аналитические группы катионов. Сероводородная и кислотно-основная классификация.

Существует несколько видов классификаций катионов. Наиболее распространенные – сероводородная и кислотно-основная.

Согласно классификации по *сероводородному методу* катионы подразделяются на 5 аналитических групп по растворимости их карбонатов, сульфидов, хлоридов и гидроксидов.

Первая группа : K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} . Эта группа характеризуется растворимостью в воде большинства солей. Группового реагента нет. Карбонат магния, отнесенный к 1-ой группе, растворяется только в присутствии солей аммония.

Вторая группа: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Сульфиды и хлориды катионов этой группы растворимы в воде, карбонаты не растворимы в воде. Групповой реагент – карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии хлорида и гидроксида аммония.

Третья группа : Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и др. Групповой реагент – сульфид аммония $(NH_4)_2S$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl . Сульфиды катионов третьей группы нерастворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах, также как и их гидроксиды.

Четвертая группа : Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} . Групповой реагент – сероводород в кислой среде. Делится на две подгруппы: 1-ая подгруппа – хлориды не растворимы в воде: : Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Реагент, осаждающий 1-ю подгруппу – соляная кислота. 2-ая подгруппа – хлориды растворимы в воде: Cu^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} .

Пятая группа : As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Катионы этой аналитической группы осаждаются сероводородом в кислой среде при $pH 3,0$. Сульфиды катионов пятой группы в отличие от сульфидов катионов четвертой группы растворяются в полисульфиде аммония с образованием тиосолей, а также растворимы в сульфиде натрия.

В основу *кислотно-основной схемы анализа* положено разное отношение катионов к действию на них разных кислот и оснований, в частности, HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, NH_4OH . В соответствии с их действием выделены шесть групп катионов.

I группа: Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Эти катионы в большинстве случаев образуют хорошо растворимые соли и группового реагента не имеют;

II группа: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Эти катионы образуют малорастворимые хлориды. Групповым реагентом является раствор хлороводородной кислоты. Среди хлоридов этих катионов наибольшее значение произведения растворимости у $PbCl_2$ ($1,6 \cdot 10^{-5}$), поэтому часть ионов Pb^{2+} остается в растворе и в ходе систематического качественного анализа попадает в III группу катионов;

III группа катионов: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Эти катионы образуют малорастворимые сульфаты. Групповой реагент – раствор серной кислоты. Из сульфатов катионов этой группы наибольшей растворимостью обладает сульфат кальция (произведение растворимости – $2,5 \cdot 10^{-5}$). Для снижения растворимости рекомендуется добавлять равный объем этилового спирта;

IV группа: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , $As(III)$, $As(V)$, $Sn(II)$, $Sn(IV)$. Эти катионы образуют амфотерные гидроксиды или растворимые соли кислородсодержащих кислот и поэтому хорошо растворяются в избытке щелочей. Групповым реагентом для этой группы служит раствор гидроксида натрия;

V группа: Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , $Sb(III)$, $Sb(V)$. Эти катионы характеризуются образованием малорастворимых гидроксидов или кислородсодержащих кислот. Групповым реагентом является гидроксид натрия;

VI группа: Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} . Эти катионы характеризуются существованием прочных растворимых в воде аммиакатов, в результате образования которых нерастворимые гидроксиды легко переходят в раствор. Групповой реагент – раствор аммиака.

3. Аналитические группы анионов.

Общепринятой классификации не существует. Принято разделять анионы на три аналитические группы по растворимости бариевых и серебряных солей.

Первая группа: сульфат-ион SO_4^{2-} , сульфит-ион SO_3^{2-} , тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, карбонат-ион CO_3^{2-} , фосфат-ион PO_4^{3-} , силикат-ион SiO_3^{2-} , борат-ионы BO_2^- или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$. Бариевые соли мало растворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах (за исключением BaSO_4). Групповой реагент BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде.

Вторая группа: хлорид-ион Cl^- , бромид-ион Br^- , иодид-ион Γ , сульфид-ион S^{2-} и др. Серебряные соли мало растворимы в воде и в HNO_3 . Групповой реагент – AgNO_3 в присутствии HNO_3 .

Третья группа: нитрат-ион NO_3^- , нитрит-ион NO_2^- и др. Бариевые и серебряные соли растворимы в воде. Группового реагента нет.

1.9. Лекция № 9 (4 часа)

Тема: «Строение атома и периодический закон Д.И. Менделеева»

1.9.1. 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.
5. Периодический закон. Явление периодичности с точки зрения строения атома. Структура периодической системы.

1.9.2. 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. Нейtron электроннейтрален, 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%.

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

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 Тe и для Хe. 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 фигуры.

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

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

При переходе «е» с одного энергоуровня на другой – энергия либо выделяется, либо поглощается: выделяется, если электрон переходит с более удаленного энергоуровня на более близкий к ядру; поглощается – если «е» переходит с более близко к ядру энергоуровня 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, 1 которых равно 0, называются S-электронами. На первом энергоуровне только S-электроны находятся.
- б) при n=2, l=0; 1. l=1 соответствует гантелеевидная (объемная восьмерка) форма атомной орбитали. Электроны, у которых l=1 – p-электроны. На втором энергоуровне 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 энергоуровне 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 $l=3$, называются f-электронами. На четвертом энергоуровне - четыре подуровня: 4s,4p,4d,4f.

-*Магнитное квантовое число «m»* характеризует пространственную ориентацию атомных орбителей, «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 px, py, pz.
- 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 «е» 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 энергоуровни 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 значение суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$) к орбиталям 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 энергоуровня.	Максимальное число «е» на уровне $2n^2$	Распределение «е» 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.

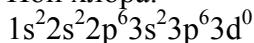
Электронная формула – визитная карточка элемента, содержащая богатую информацию о строении атомов и свойствах химических элементов.

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.



5.Периодический закон. 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.

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 [₅₇La – ₇₁Lu и ₇₁Ac-₁₀₃(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 железо (Fe,Co,Ni) и семейство платины (Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt).

1.10.1. Лекция № 10 (4 часа)

Тема: «Окислительно-восстановительные реакции. Направления ОВР»

1.10.2. Вопросы лекции.

1. Понятие об окислении-восстановлении. Степень окисления элементов.
2. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
3. Важнейшие окислители и восстановители. Окислительно-восстановительная двойственность.
4. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций. Направление протекания ОВР.
5. Правила составление уравнений реакций ОВР методом электронно-ионного баланса.
6. Окислительные свойства азотной и серной кислот.

1.10.3. 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.

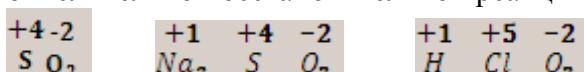
Окисление – это процесс отдачи электронов атомами или ионами химического элемента.

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

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

Вещество в состав которого входит восстанавливющийся элемент, называется окислителем.

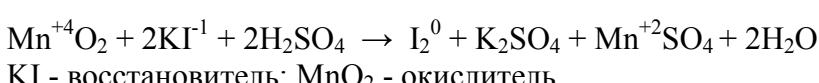
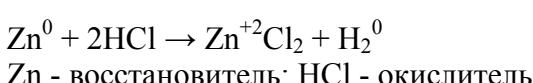
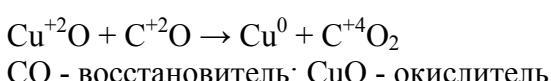
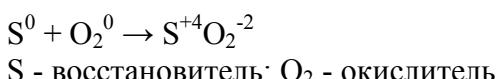
Степень окисления показывает число отдаенных электронов (положительная) и число принятых электронов (отрицательная) химическими элементами в ходе окислительно-восстановительной реакции.



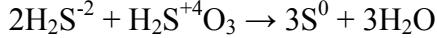
2. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

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

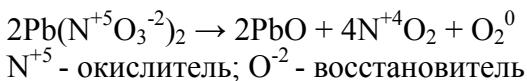
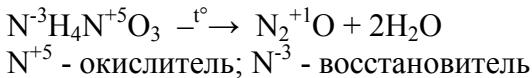
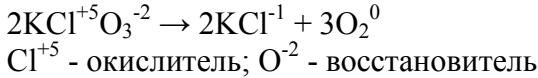


Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления

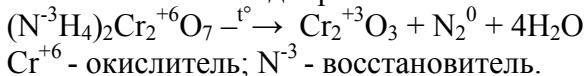


Внутримолекулярные окислительно- восстановительные реакции

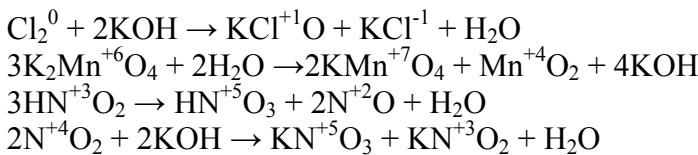
Во *внутримолекулярных* реакциях окислитель и восстановитель находятся в *одной и той же* молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, *примерическом разложении* веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



Опыт. Разложение дихромата аммония



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



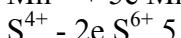
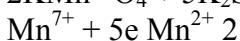
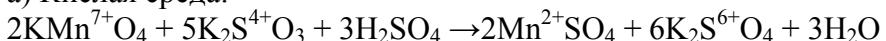
3. Важнейшие восстановители и окислители

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

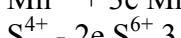
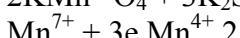
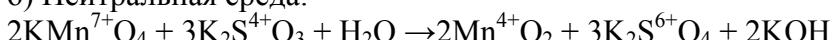
4. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций

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.

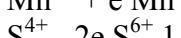
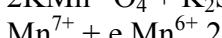
а) Кислая среда:



б) Нейтральная среда:



в) Щелочная среда:



5. 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 частей 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.

6. 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 уголь, погруженный в концентрированную HNO_3 , ярко разгорается.

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

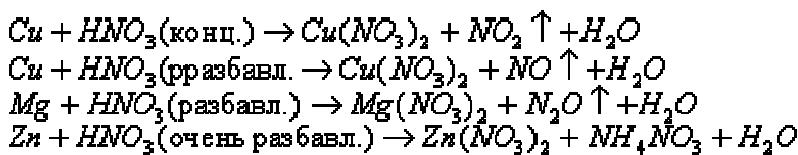
Концентрированная HNO_3 пассивирует некоторые металлы. Еще Ломоносов открыл, что железо, легко растворяющееся в разбавленной азотной кислоте, не растворяется в холодной концентрированной HNO_3 . Позже было установлено, что аналогичное действие азотная кислота оказывает на хром и алюминий. Эти металлы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

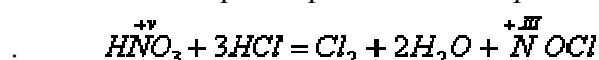


Более разбавленная кислота обычно восстанавливается до NO , например:

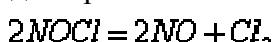


Приведенные схемы иллюстрируют наиболее типичные случаи взаимодействия азотной кислоты с металлами и неметаллами. Вообще же, окислительно-восстановительные реакции, идущие с участием HNO_3 , протекают сложно.

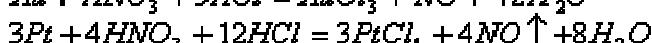
Смесь, состоящая из 1 объема азотной и 3—4 объемов концентрированной соляной кислоты, называется *царской водкой*. Царская водка растворяет некоторые металлы, не взаимодействующие с азотной кислотой, в том числе и «царя металлов» — золото. Действие ее объясняется тем, что азотная кислота окисляет соляную 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 H₂ и частично HBr до свободных галогенов, углерод — до CO₂, S — до SO₂, окисляет многие металлы (Си, Hg и др.). При этом **серная кислота** восстанавливается до SO₂, а наиболее сильными восстановителями — до S и H₂S. Концентрированная H₂SO₄ частично восстанавливается H₂, из-за чего не может применяться для его сушки. Разбавленная H₂SO₄ 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

1.11. Лекция № 11 (4 часа)

Тема: «Химическая связь. Строение вещества»

1.11.1. Вопросы лекции.

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

1.11.2. 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 поколения:

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 энергоуровни. У атомов остальных химических элементов незавершенные внешние энергоуровни, на них движется от 1 до 7 электронов. Завершение внешних энергоуровней 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.

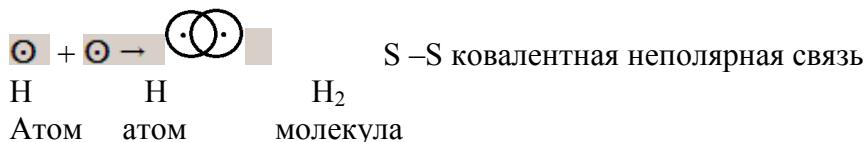
2. Ковалентная связь. Механизмы образования (обменный и донорно – акцепторный). Ковалентная связь осуществляется посредством общих электронных пар. Рассмотрим механизмы её образования.

1) Обменный механизм – на примере образование молекулы водорода H_2 .

Для объединения атомов в молекулы необходимы условия:

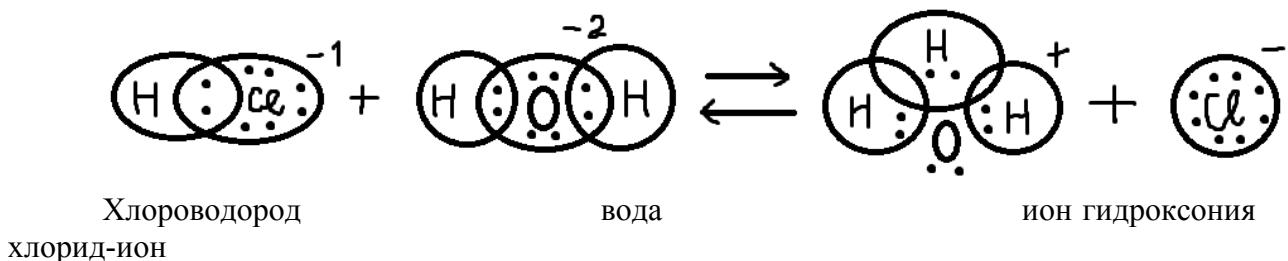
- необходимое расстояние между атомами, соизмеримое с их размерами;
- электроны должны иметь антипараллельные спины.

У сблизившихся до касания атомов водорода расстояние между ядрами 0,106 нм. Положительно заряженное ядро одного атома начинает притягивать заряженный электрон другого атома и наоборот. Происходит частичное перекрывание сферических атомных орбиталей.



Полное перекрывание атомных орбиталей невозможно, т.к. на определенном расстоянии между ядрами атомов (для водорода 0,074 нм) положительно заряженные ядра атомов начинают отталкиваться друг от друга. Образуется одна двухэлектронная молекулярная орбиталь (одна общая электронная пара), обладающая максимальной плотностью в пространстве между ядрами атомов. Образование ковалентной связи сопровождается выделением энергии. Ковалентная связь тем прочнее, чем больше перекрывание атомных орбиталей. Наиболее прочна ковалентная связь, образующаяся осевым перекрыванием – δ - сигма связь. Если между атомами возникает одна ковалентная связь, она называется одинарной (H-H; Cl-Cl), если больше кратной: двойной (O=C=O углекислый газ) и тройной (N≡N азот).

2) Донорно – акцепторный механизм – на примере образования иона гидроксония. Газ хлороводород растворяют в воде



У атома кислорода в молекуле воды есть две неподеленные электронные пары, а у атома хлора их три. Так как степень окисления кислорода по величине больше степени окисления хлора, то атом кислорода отрывает протон H^+ от атома хлора и присоединяет протон к своей молекуле за счет одной неподеленной электронной пары. Донор – кислород, он предоставил протону готовую электронную пару. акцептор – протон, он принял готовую электронную пару хлора на свою орбиталь. В ионе гидроксония три ковалентные полярные связи. Две из них образованы обменным механизмом, а третья донорно –акцепторным. По свойствам все три связи одинаковые, независимо от механизма их образования.

Вывод: суть донорно – акцепторного механизма образования ковалентной связи: она образуется за счет двухэлектронного облака одного атома- донора и свободной атомной орбитали другого атома – акцептора. Это не особый вид ковалентной связи. Это иной механизм её образования.

3. Свойства ковалентной связи:

А) длина – это межъядерное расстояние. Химическая связь тем прочнее, чем меньше её длина. H – H 0,074 нм; C – C 0,154 нм; C=C 0,134 нм; C≡C 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. H-H 436 кДж/моль; Cl-Cl 242 кДж/моль;

N≡N 936 кДж/моль. С увеличением кратности связи энергия связи увеличивается.

В) насыщаемость – 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 P орбиталах. 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 ⁰ 5 ¹	Угловая	Полярная.
NH ₃	N - SP ³	107 ⁰ 3 ¹	Пирамидальная	Полярная.
CH ₄	C - SP ³	109 ⁰ 28 ¹	Тетраэдр	неполярная.
CCl ₄	C - SP ³	109 ⁰ 28 ¹	Тетраэдр	неполярная.
SO ₂	S – SP ²	120 ⁰ Близок к я	Треугольная	Полярная.
BeCl ₂	Be - SP	180 ⁰	Линейная	неполярная.
BCl ₃	B – SP ²	120 ⁰	Треугольная	неполярная.

Валентный угол в молекуле воды, аммиака несколько меньше тетраэдрического: (109⁰ 28¹). Сказывается отталкивающее действие неподелённых электронных пар атомов кислорода и азота.

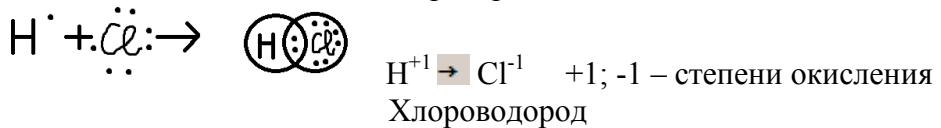
5. Виды ковалентной связи: полярная и неполярная. Электроотрицательность. Поляризация. Полярность молекул.

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.)

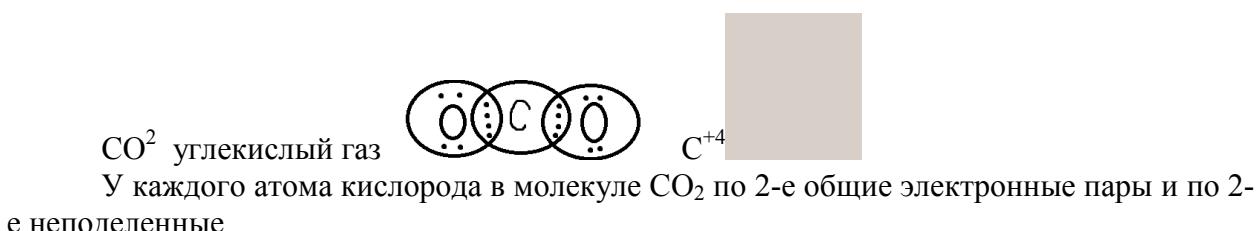
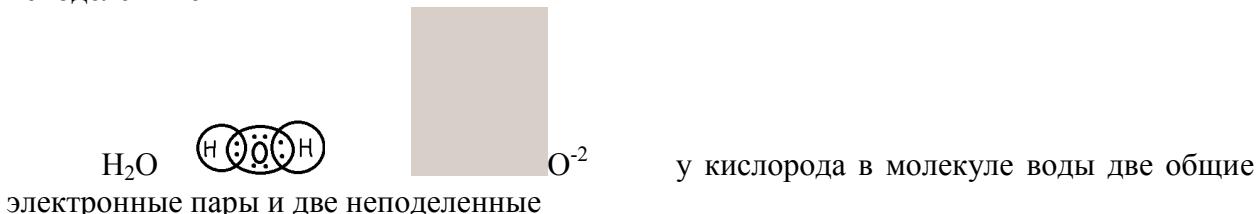
Электроотрицательность у атомов одного химического элемента имеет одинаковое значение. В молекулах и кристаллах этих веществ, наибольшая электронная плотность в равной степени принадлежит обоим атомам, смещение электронной плотности нет. Степень окисления элемента равна нулю.

Cl2, H2, O2, C⁰, P4, P⁰ и т.д.

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



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, пропорциональна 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.

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

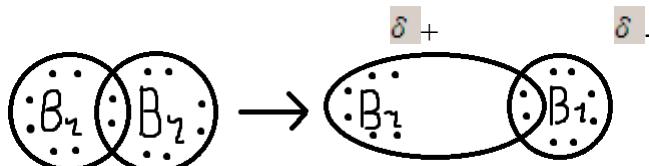
Дипольный момент – величина векторная, направленная от положительного конца диполя к отрицательному, поэтому дипольный момент многоатомной молекулы следует рассматривать как векторную сумму дипольных моментов связей; он зависит от полярности каждой связи и от взаимного расположения этих связей. В линейных 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 О. такие молекулы обладают дипольным моментом и являются полярными.

$$M(SO_2) = 1,61 \text{ D} \quad M(NH_3) = 1,46 \text{ D} \quad M(HCl) = 1,06 \text{ D}$$

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

Например, при взаимодействии молекул алканов 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 $\delta-$, а второй атом - частичный положительный заряд $\delta+$.



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 $\delta+$, оттянул на себя электронную плотность от атомов водорода. Связь C-H 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 энергуронень, 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, положительно заряженных 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.

1.12. Лекция № 12 (2 часа)

Тема: «Комплексные соединения»

1.12.1. Вопросы лекции.

1. Понятие комплексных соединений.
2. Основные положения координационной теории Вернера.
3. Номенклатура комплексных соединений. Типы к.с.
4. Химическая связь в комплексных соединениях.
5. Диссоциация комплексных соединений.
6. Важнейшие бионеорганические комплексы.

1.12.2. Краткое содержание вопросов.

1. Понятие комплексных соединений.

Комплексные соединения (лат. *complexus* — сочетание, обхват) или **координационные соединения** (лат. *co* — «вместе» *iordinatio* — «упорядочение») — частицы (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к данному иону (или атому), называемому **комплексообразователем**, нейтральных молекул или других ионов, называемых **лигандами**. Теория комплексных соединений (координационная теория) была предложена в 1893 г. А. Вернером.

Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, в водном растворе полностью диссоциируют на комплексный малодиссоциирующий катион или анион. Комплексные соединения без внешней сферы в воде нерастворимы (например, карбонилы металлов).

2 Основные положения координационной теории Вернера

Комплексное соединение — химическое вещество, в состав которого входят комплексные частицы. В настоящее время строгого определения понятия «комплексная частица» нет. Обычно используется следующее определение.

Комплексная частица — сложная частица, способная к самостоятельному существованию в кристалле или растворе, образованная из других, более простых частиц, также способных к самостоятельному существованию. Иногда комплексными частицами называют сложные химические частицы, все или часть связей в которых образованы по донорно-акцепторному механизму.

Комплексообразователь — центральный атом комплексной частицы. Обычно комплексообразователь — атом элемента, образующего металл, но это может быть и атом кислорода, азота, серы, йода и других элементов, образующих неметаллы. Комплексообразователь обычно положительно заряжен и в таком случае именуется в современной научной литературе **металлоцентром**; заряд комплексообразователя может быть также отрицательным или равным нулю.

Лиганды (Адденды) — атомы или изолированные группы атомов, располагающиеся вокруг комплексообразователя. Лигандами могут быть частицы, до образования комплексного соединения представлявшие собой молекулы (H_2O , CO , NH_3 и др.), анионы (OH^- , Cl^- , PO_4^{3-} и др.), а также катион водорода H^+ .

Внутренняя сфера комплексного соединения — центральный атом со связанными с ним лигандами, то есть, собственно, комплексная частица.

Внешняя сфера комплексного соединения — остальные частицы, связанные с комплексной частицей ионной или межмолекулярными связями, включая водородные.

Дентатность лиганда определяется числом координационных мест, занимаемых лигандом в координационной сфере комплексообразователя. Различают монодентатные (унидентатные) лиганды, связанные с центральным атомом через один из своих атомов, то есть одной ковалентной связью, бидентатные (связанные с центральным атомом через два своих атома, то есть, двумя связями), три-, тетрадентатные и т. д.

Координационный полиэдр — воображаемый молекулярный многогранник, в центре которого расположен атом-комплексообразователь, а в вершинах — частицы лигандов, непосредственно связанные с центральным атомом.

Координационное число (КЧ) — число связей, образуемых центральным атомом с лигандами. Для комплексных соединений с монодентантными лигандами КЧ равно числу лигандов, а в случае полидентантных лигандов — числу таких лигандов, умноженному на дентатность.

3 Номенклатура комплексных соединений. Типы к.с.

1) В названии комплексного соединения первым указывают отрицательно заряженную часть — анион, затем положительную часть — катион.

2) Название комплексной части начинают с указания состава внутренней сферы. Во внутренней сфере прежде всего называют лиганды — анионы, прибавляя к их латинскому названию окончание «о». Например: Cl^- — хлоро, CN^- — циано, SCN^- — тиоцианато, NO_3^- — нитрато, SO_3^{2-} — сульфито, OH^- — гидроксо и т. д. При этом пользуются терминами: для координированного аммиака — аммин, для воды — аква, для оксида углерода(II) — карбонил.

3) Число монодентатных лигандов указывают греческими числительными: 1 — моно (часто не приводится), 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса. Для полидентатных лигандов (например, этилендиамин, оксалат) используют бис-, трис-, тетракис- и т. д.

4) Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание -ат, после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексообразователя.

5) После обозначения состава внутренней сферы называют внешнюю сферу.

6) В названии нейтральных комплексных частиц комплексообразователь указывается в именительном падеже, а степень его не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

Примеры:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(III) калия

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ — дигидроксотетрахлороплатинат(IV) аммония

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ — трифтоторотриаквахром

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2]$ — динитритохлоротриамминкобальт

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ — хлорид дихлоротетраамминплатины(IV)

$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$ — нитрат тетрааквалития

Существует несколько типов комплексных соединений, в основу которых положены различные принципы.

По заряду комплекса

1) **Катионные комплексы** образованы в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H_2O , NH_3 и др.).

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — хлорид тетраамминцинка(II)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ — хлорид гексаамминкобальта(II)

2) **Анионные комплексы**: в роли комплексообразователя выступает атом с положительной степенью окисления, а лигандами являются простые или сложные анионы.

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ — тетрафторобериллат(II)калия

$\text{Li}[\text{AlH}_4]$ — тетрагидридоалюминат(III)лития

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(III) калия

3) **Нейтральные комплексы** образуются при координации молекул вокруг нейтрального атома, а также при одновременной координации вокруг положительного иона — комплексообразователя отрицательных ионов и молекул.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — тетракарбонилникель

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлородиамминплатина(II)

4 Химическая связь в комплексных соединениях.

Строение комплексных соединений рассматривают на основе координационной теории, предложенной в 1893 г. швейцарским химиком Альфредом Вернером, лауреатом Нобелевской премии. Его научная деятельность проходила в Цюрихском университете. Ученый синтезировал много новых комплексных соединений, систематизировал ранее известные и вновь полученные комплексные соединения и разработал экспериментальные методы доказательства их строения.

В соответствии с этой теорией в комплексных соединениях различают комплексообразователь, внешнюю и внутреннюю сферы. **Комплексообразователем** обычно является катион или нейтральный атом. **Внутреннюю сферу** составляет определённое число ионов или нейтральных молекул, которые прочно связаны с комплексообразователем. Их называют лигандами. Число лигандов определяет координационное число (КЧ) комплексообразователя. Внутренняя сфера может иметь положительный, отрицательный или нулевой заряд.

Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя **внешнюю координационную сферу**.

Если заряд лигандов компенсирует заряд комплексообразователя, то такие комплексные соединения называют нейтральными или комплексами-нейтролитами: они состоят только из комплексообразователя и лигандов внутренней сферы. Таким нейтральным комплексом является, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Природа связи между центральным ионом (атомом) и лигандами может быть двойкой. С одной стороны, связь обусловлена силами электростатического притяжения. С другой — между центральным атомом и лигандами может образоваться связь по донорно-акцепторному механизму по аналогии с ионом аммония. Во многих комплексных соединениях связь между центральным ионом (атомом) и лигандами обусловлена как силами электростатического притяжения, так и связью, образующейся за счёт неподеленных электронных пар комплексообразователя и свободных орбиталей лигандов.

5. Диссоциация комплексных соединений

Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, являются сильными электролитами и в водных растворах диссоциируют практически нацело на комплексный ион и ионы внешней сферы.

При обменных реакциях комплексные ионы переходят из одних соединений в другие, не изменяя своего состава.

Наиболее типичными комплексообразователями являются катионы d-элементов. Лигандами могут быть:

- a) полярные молекулы — NH_3 , H_2O , CO , NO ;
- б) простые ионы — F^- , Cl^- , Br^- , Γ , H^+ ;
- в) сложные ионы — CN^- , SCN^- , NO_2^- , OH^- .

Для описания взаимосвязи пространственного строения комплексных соединений и их физико-химических свойств используются представления стереохимии. Стереохимический подход — удобный прием представления свойств вещества в части влияния того или иного фрагмента структуры вещества на свойство.

Объекты стереохимии — комплексные соединения, органические вещества, высокомолекулярные синтетические и природные соединения. А. Вернер, один из основоположников координационной химии, приложил большие усилия к развитию неорганической стереохимии. Именно стереохимия является центральной в этой теории, до сих пор остающийся ориентиром в координационной химии.

6. Важнейшие бионеорганические комплексы.

Комплексные соединения имеют важное значение для живых организмов, так гемоглобин крови образует комплекс с кислородом для доставки его к клеткам, хлорофилл находящийся в растениях является комплексом.

Комплексные соединения находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Химические методы извлечения металлов из руд связаны с образованием КС. Например, для отделения золота от породы руду обрабатывают раствором цианида натрия в присутствии кислорода. Метод извлечения золота из руд с помощью растворов цианидов был предложен в 1843 г. русским инженером П. Багратионом. Для получения чистых железа, никеля, кобальта используют термическое разложение карбонилов металлов. Эти соединения — летучие жидкости, легко разлагающиеся с выделением соответствующих металлов.

Широкое применение комплексные соединения получили в аналитической химии в качестве индикаторов.

Многие КС обладают каталитической активностью, поэтому их широко используют в неорганическом и органическом синтезах. Таким образом, с использованием комплексных соединений связана возможность получения многообразных химических продуктов: лаков, красок, металлов, фотоматериалов, катализаторов, надёжных средств для переработки и консервирования пищи и т. д.

Комплексные соединения цианидов имеют важное значение в гальванопластике, так как из обычной соли бывает невозможно получить настолько прочное покрытие как при использовании комплексов.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

2.1 Лабораторная работа № 1 (2 часа)

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

2.1.1 Цель работы: Ознакомиться с химией как наукой, предметом ее изучения, задачами химической науки.

2.1.2 Задачи работы:

1. Дать представление о дифференциации и интеграции естественных наук.
2. Дать характеристику химии, как одной из фундаментальных наук о природе.
3. Определить задачи химии и предмет ее изучения.
4. Дать понятие «химическое и сельскохозяйственное производство» и рассмотреть проблему охраны биосферы.

2.1.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

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

2.1.4 Описание (ход) работы:

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 производство 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.

2.2 Лабораторная работа № 2 (2 часа)

Тема: «Основные классы неорганических соединений: оксиды, основания. Получение и свойства».

2.2.1. Цель работы: Изучить способы получения и химические свойства оксидов и оснований.

2.2.2. 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.

2.2.3. 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.

2.2.4. 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. 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.

2.3 Лабораторная работа № 3 (2 часа)

Тема: «Основные классы неорганических соединений: кислоты. Классификация. Способы получения и свойства»

2.3.1. Цель работы: Изучить способы получения и химические свойства кислот

2.3.2. Задачи работы:

1. Дать понятие кислотные гидроксидам (кислородсодержащие кислоты) и бескислородным кислотам.
2. Дать классификацию кислот, номенклатура, способы получения и свойства. Диссоциация.

2.3.3. Перечень приборов и материалов:

1. 0,2 н. раствор гидроксида натрия или калия.
2. 2 н. раствор соляной и серной кислот
3. штатив с пробирками,
4. фарфоровая чашка,
5. спиртовка.

2.3.4. 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).

Индикатор	HCl
Лакмус	
Метилоранж	
Фенолфталеин	

Опыт 2. 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.

2.4. Лабораторная работа № 4 (2 часа)

Тема: «Основные классы неорганических соединений: соли. Способы получения и свойства»

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

2.4.2. Задачи работы:

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

2.4.3 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.

2.4.4 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.

2.5. Лабораторная работа № 5 (2 часа)

Тема: «Стехиометрические законы. Химический эквивалент»

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

2.5.2. 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.

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

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.

2.5.4 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.

2.6. Лабораторная работа № 6 (2 часа)

Тема: «Энергетика и направление химических процессов»

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

2.6.2. Задачи работы:

1. Дать понятие экзо- и эндотермических процессов.

2. Научиться определять в лабораторных условиях теплоту, выделяющуюся в результате химической реакции.

2.6.3.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.

2.6.4. 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 выделяется 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.

2.7. Лабораторная работа № 7 (2 часа)

Тема: «Химическая кинетика. Катализ»

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

2.7.2. 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.

2.7.3. 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.

2.7.4. 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.

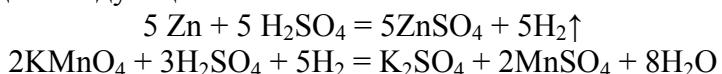
К 1 мл раствора хлорида аммония прибавить 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Запах аммиака чувствуется слегка. Нагреть содержимое пробирки на спиртовке - чувствуется сильный запах аммиака.

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

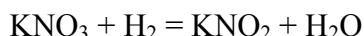
Опыт 3. Гомогенный катализ.

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).

2.8. Лабораторная работа № 8 (2 часа)

Тема: «Химическое равновесие. факторы, влияющие на смещение равновесия»

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

2.8.2. Задачи работы:

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

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

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

2.8.4. 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.

2.9. Лабораторная работа № 9 (2 часа)

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

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

2.9.2. 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.

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

1. Таблицы растворимости, кривые титрования

2. Лабораторная посуда для титрования

2.9.4. 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 KOH ($\rho = 1,40$ г/мл), чтобы получить 2%-ный раствор? **a)** 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 KOH . Рассчитать нормальность, титр и поправочный коэффициент раствора KOH .
11. На титрование 10 мл раствора KOH было затрачено 10,5 мл 0,1 н раствора HCl ($K=0,95$). Сколько граммов KOH 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.

2.10. Лабораторная работа № 10 (2 часа)

Тема: «Теория электролитической диссоциации. Электролиты и неэлектролиты. Ионные уравнения»

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

2.10.2. 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

2.10.3. 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.

2.10.4. 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 амиака 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.

2.11. Лабораторная работа № 11 (2 часа)

Тема: «Ионное произведение воды. pH. Методы определения pH. Гидролиз солей»

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

2.11.2. Задачи работы:

1. Разобрать диссоциацию воды, вывести ионное произведение воды.
2. Дать определение водородному показателю.
3. Ознакомиться с методами определения pH.
4. Разобрать основные случаи гидролиза и факторы, на него влияющие.

2.11.3 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.

2.11.4 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		

Опыт 3. 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 4. 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 5. Смещение равновесия гидролиза.

Налить в пробирку 3 мл хлорида висмута и приблюдать 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.

2.12. Лабораторная работа № 12 (2 часа)

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

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

2.12.2. Задачи работы:

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

2.12.3. 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.

2.12.4. 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 $NaHC_4H_4O_6$ гидротартарт натрия	$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow + 2NaCl$ желтый кристаллический осадок $KCl + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl$ белый кристаллический осадок
Na^+	$K[Sb(OH)_6]$ гексагидроксоантимонат (V) калия	$NaCl + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6] \downarrow$ белый кристаллический осадок + KCl
NH_4^+	Щелочь OH^- Реактив Несслера (смесь комплексной соли $K_2[HgI_4]$ с KOH)	$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 \uparrow + H_2O$ Выделение газа (аммиака) с резким запахом: $NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH \rightarrow [Hg_2ONH_2]I \downarrow + 7KI + KCl + 3H_2O$ осадок красно-бурового цвета
Ag^+	$C1^-$ Соляная кислота и ее соли K_2CrO_4 хромат калия	$Ag^+ + C1^- = AgC1 \downarrow$ белый творожистый осадок $Ag^+ + CrO_4^{2-} = AgCrO_4 \downarrow$ красно-бурый осадок
Ca^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$ карбонат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ оксалат аммония	$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + 2NH_4Cl$ белый мелкокристаллический осадок $CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 \downarrow + 2NH_4Cl$ белый мелкокристаллический осадок
Ba^{2+}	SO_4^{2-} серная кислота и ее растворимые соли $K_2Cr_2O_7$ дихромат калия	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = Ba SO_4 \downarrow$ белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах $2BaCl_2 + 2K_2Cr_2O_7 = 2BaCrO_4 \downarrow + 4KCl$ желтый кристаллический осадок
Al^{3+}	Щелочь OH^- (амфотерные свойства гидроксида) $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ Ализарин (1,2-диоксиантрахинон)	$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3 \downarrow$ белый хлопьевидный осадок $Al(OH)_3$ растворяется в избытке щелочи с образованием $Na[Al(OH)_4]$ $AlCl_3 + 3NH_4OH + C_{14}H_6O_2(OH)_2 = Al(OH)_2C_{14}H_6O_2(OH) \downarrow + 3NH_4Cl + H_2O$ ярко-красный осадок
Zn^{2+}	$K_4[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль)	$ZnSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn[Fe(CN)_6] \downarrow$ белый осадок + K_2SO_4

Fe ²⁺	K ₃ [Fe(CN) ₆] красная кровяная соль Щелочь OH ⁻	3Fe ²⁺ + 2[Fe(CN) ₆] ³⁻ → Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ синий осадок (турнбулева синь) Fe ²⁺ + 2OH ⁻ = Fe(OH) ₂ ↓ аморфный осадок грязно-зеленого цвета
Fe ³⁺	NH ₄ SCN Роданид аммония K ₄ [Fe(CN) ₆] желтая кровяная соль Щелочь OH ⁻	Fe ³⁺ + 3SCN ⁻ → Fe(SCN) ₃ кроваво-красный раствор 4Fe ³⁺ + 3[Fe(CN) ₆] ³⁻ → Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ ↓ осадок темно-синего цвета (берлинская лазурь) Fe ²⁺ + 3OH ⁻ = Fe(OH) ₃ ↓ аморфный осадок красно-бурового цвета
Cu ²⁺	NH ₄ OH (в избытке)	CuSO ₄ + 4NH ₄ OH = [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ + vasильково-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 ⁺ → AgBr↓ желтоватый осадок
I ⁻	Ag ⁺ Нитрат серебра	I ⁻ + Ag ⁺ → AgI↓ 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⁺ → PbS↓ черный осадок
SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺ Соли бария	SO ₄ ²⁻ + Ba ²⁺ → BaSO 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⁺ → BaCrO ₄ ↓ желтый осадок
SCN ⁻	Нитрат серебра, сульфат меди (II)	Ag ⁺ + SCN ⁻ → AgSCN↓ осадок белого цвета Cu ²⁺ + SCN ⁻ → Cu(SCN) ₂ ↓ осадок черного цвета
NO ₂ ⁻	Иодид калия KI в кислой среде	2I ⁻ + 2NO 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
----------------------------------	--	---

2.13. Лабораторная работа № 13 (2 часа)

Тема: «Титриметрический анализ. Метод нейтрализации. Кривые титрования»

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

2.13.2. Задачи работы:

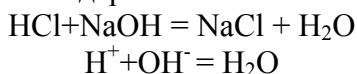
1. Дать понятие кислотно-основному методу титрования.
2. Научиться подбирать индикаторы в методе кислотно-основного титрования.
3. Научиться рассчитывать концентрацию и титр исследуемого раствора.

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

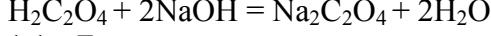
1. 0,1н раствор HCl
2. 0,1н раствор NaOH
3. 0,1н раствор H₂C₂O₄
4. фенолфталеин, метиловый оранжевый
5. пипетки
6. колбы для титрования

2.13.4. Описание (ход) работы:

Опыт. Определение содержания соляной кислоты в растворе



1. Стандартизация рабочего раствора щелочи (NaOH) по щавелевой кислоте



1.1. Бюretку 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. Бюretку 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.

2.14. Лабораторная работа № 14 (2 часа)

Тема: «Титриметрический анализ. Определение карбонатной жесткости воды»

2.14.1. Цель работы: Ознакомиться титриметрическим методами определения карбонатной жесткости воды.

2.14.2. Задачи работы:

1. Дать понятие карбонатная жесткость – содержание растворимых гидрокарбонатов кальция и магния.
2. Научиться готовить рабочий раствор при определении карбонатной жесткости.
3. Научиться стандартизировать рабочий раствор.
4. Научиться подбирать индикаторы при определении карбонатной жесткости.

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

1. 0,1 н раствор азотной кислоты
2. 0,1 н раствор тетрабората натрия
3. метиловый оранжевый
4. пипетки
5. колбы для титрования

2.14.4. Описание (ход) работы:

1. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

1.1. Рассчитать необходимую навеску для приготовления 100cm^3 0,1н раствора буры.
1.2. Взвесить рассчитанную навеску буры, растворить в небольшом объеме горячей воды в мерной колбе на 100cm^3 , остудить раствор и довести до метки дистиллированной водой, раствор перемешать.

2. Приготовление приблизительно 0,1н рабочего раствора азотной кислоты.
2.1. Рассчитать объем концентрированного ($\rho = 1,16 \text{ г}/\text{cm}^3$) раствора азотной кислоты, необходимый для приготовления 250cm^3 0,1н раствора.
2.2. Отмерить вычисленный объем концентрированной кислоты в мерную колбу на 250 см^3 , довести объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешать.

3. Стандартизация раствора азотной кислоты по стандартному раствору буры.
3.1. В колбу для титрования ёмкостью $50 - 100 \text{ см}^3$ пипеткой отмерить 10 см^3 стандартного раствора тетрабората натрия, предварительно ополоснув её этим раствором, и добавить 1 – 2 капли индикатора метилорнажа.
3.2. Приготовить раствор свидетеля. Для этого в колбу ёмкостью $50 - 100 \text{ см}^3$ пипеткой отмерить 20 см^3 дистиллированной воды, добавить 1 – 2 капли рабочего раствора азотной кислоты и 1 – 2 капли индикатора метилорнажа. Раствор станет розовым.
3.3. Оттитровать раствор буры раствором кислоты до перехода окраски из жёлтой в розовую. Титровать 3 раза. Рассчитать среднее значение объёма кислоты, а затем её молярную концентрацию эквивалента титр и коэффициент поправки.

4. Определение карбонатной жёсткости воды.
4.1. Бюretку для титрования заполнить рабочим раствором кислоты, предварительно ополоснув её этим раствором.
4.2. В колбу для титрования ёмкостью $50-100\text{cm}^3$ пипеткой отмерить 10 см^3 исследуемой воды, предварительно ополоснув её этим раствором, и добавить 1 -2 капли индикатора метилорнажа.

4.3. Оттитровать исследуемый раствор рабочим раствором кислоты до перехода окраски из жёлтой в розовую. Разумно использовать раствор-свидетель для сравнения окрасок. Титровать 3 раза. Рассчитать среднее значение объёма кислоты и карбонатную жёсткость воды.

2.15 Лабораторная работа №15 (2 часа).

Тема: «Титриметрический анализ. Определение содержания хлорид-ионов в питьевой воде»

2.15.1 Цель работы: Ознакомиться титриметрическим методами определения содержания хлорид-ионов в питьевой воде

2.15.2 Задачи работы:

1. Рассмотреть сущность метода определения содержания хлорид-ионов в питьевой воде

2. Изучить подготовку к анализу, проведение анализа

3. Рассмотреть результаты определения содержания хлорид-ионов в питьевой воде

2.15.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Посуда мерная стеклянная лабораторная: пипетки, цилиндр мерный, микробюretка

2. Конические колбы, капельницы

3. Ртуть азотнокислая окисная, натрий хлористый, азотная кислота, Спирт этиловый ректифицированный

2.15.4 Описание (ход) работы:

Сущность метода

Хлориды титруют в кислой среде раствором азотнокислой ртути в присутствии дифенилкарбазона, при этом образуется растворимая, почти диссоциирующая хлорная ртуть. В конце титрования избыточные ионы ртути с дифенилкарбазоном образуют окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Изменение окраски в эквивалентной точке выражено четко, в связи с этим конец титрования определяется с большой точностью.

1. Подготовка к анализу

- Приготовление 0,0141 н. раствора азотнокислой ртути

2,42 г $Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2 H_2O$ растворяют в 20 см дистиллированной воды, к которой прибавлено 0,25 см концентрированной азотной кислоты, затем объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 дм .

1 см этого раствора эквивалентен 0,5 мг .

Раствор устойчив в течение четырех месяцев.

Поправочный коэффициент к титру раствора азотнокислой ртути определяют титрованием 5 см³ хлористого натрия (1 см³ - 0,5 мг), разбавленного до 100 см³ дистиллированной водой, в тех же условиях, как при анализе пробы воды.

- Приготовление дифенилкарбазона, спиртового раствора смешанного индикатора

0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 100 см³ 95%-ного этилового спирта. Хранят в склянке из темного стекла.

- Приготовление 0,2 н. раствора азотной кислоты

12,8 см³ концентрированной азотной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³ .

Все растворы готовят на дважды перегнанной дистиллированной воде.

2. Проведение анализа

Отбирают 100 см³ испытуемой воды, прибавляют 10 капель смешанного индикатора и по каплям 0,2 н. раствор HNO_3 до появления желтой окраски (рН 3,6), после чего прибавляют еще пять капель 0,2 н. раствора HNO_3 и титруют из микробюretки раствором азотнокислой ртути. К концу титрования окраска раствора приобретает оранжевый оттенок. Титрование продолжают медленно, по каплям добавляя раствор азотнокислой ртути, сильно взбалтывая пробу до появления слабофиолетового оттенка.

Для определения более четкого конца титрования используют контрольную пробу, в которой к 100 см³ дистиллированной воды прибавляют индикатор, 0,2 н. раствор азотной кислоты и одну каплю раствора азотнокислой ртути.

Метод может быть использован для определения и более высоких концентраций хлоридов в воде (более 10 мг/дм³). В этом случае отбирают меньший объем воды (содержание в отобранном объеме должно быть не менее 10 мг) и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³ , прибавляют те же реактивы и в том же количестве и титруют из бюретки раствором азотнокислой ртути, как описано выше.

Определению не мешают цветность воды выше 30° и железо в концентрации, превышающей 10 мг/дм³ . Йодиды и бромиды определяют в концентрациях, эквивалентных .

3. Обработка результатов

Содержание хлор-иона (), мг/дм³ , вычисляют по формуле

$$X = \frac{v \cdot 0,5 \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где - количество азотнокислой ртути, израсходованное на титрование, см ;
- поправочный коэффициент к титру раствора азотнокислой ртути;
- объем воды, взятый для определения, см .

Расхождения между результатами повторных определений при содержании в воде до 10 мг/дм - 0,5 мг/дм .

2.16 Лабораторная работа №16 (2 часа).

Тема: «Строение атома и периодический закон Д.И. Менделеева»

2.16.1 Цель работы: рассмотреть строение атома и периодический закон Д.И. Менделеева

2.16.2 Задачи работы:

1. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева
2. Строение атома. Современная формулировка Периодического закона

2.16.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

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

2.16.4 Описание (ход) работы:

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Периодическая система химических элементов (таблица Менделеева) является графическим выражением Периодического закона.

Периодическая система состоит из семи периодов, расположенных в таблице горизонтально, и восьми групп, расположенных вертикально.

Период – это горизонтальный ряд элементов, начинающийся (за исключением 1-го периода) щелочным металлом и заканчивающийся инертным (благородным) газом.

1-й период содержит 2 элемента, 2-й и 3-й периоды – по 8 элементов. Первый, второй и третий периоды называются **малыми (короткими) периодами**. 4-й и 5-й периоды содержат по 18 элементов, 6-й период – 32 элемента, 7-й период содержит элементы с 87-го и далее, вплоть до последнего из известных на настояще время элементов. Четвертый, пятый, шестой и седьмой периоды называются **большими (длинными) периодами**.

Группа – это вертикальный ряд элементов.

Каждая группа периодической системы состоит из двух подгрупп: главной подгруппы (А) и побочной подгруппы (В). **Главная подгруппа** содержит элементы малых и больших периодов (металлы и неметаллы). **Побочная подгруппа** содержит элементы только больших периодов (только металлы).

Например, главную подгруппу I группы составляют элементы литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, а побочную подгруппу I группы составляют элементы медь, серебро и золото. Главную подгруппу VIII группы образуют инертные газы, а побочную подгруппу – металлы железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина, хасий и мейтнерий.

Свойства простых веществ и соединений элементов изменяются монотонно в каждом периоде и скачкообразно на границах периодов. Такой характер изменения свойств составляет смысл периодической зависимости. В периодах слева направо неметаллические свойства элементов монотонно усиливаются, а металлические – ослабевают. Например, во втором периоде: литий – очень активный металл, берилий – металл, образующий амфотерный оксид и соответственно амфотерный гидроксид, B, C, N, O – типичные неметаллы, фтор – самый активный неметалл, неон – инертный газ. Таким образом, на границах периода свойства изменяются скачкообразно: период начинается щелочным металлом, а заканчивается инертным газом.

В периодах слева направо кислотные свойства оксидов элементов и их гидратов усиливаются, а основные – ослабевают. Например, в третьем периоде оксиды натрия и магния – основные оксиды, оксид алюминия – амфотерный, а оксиды кремния, фосфора, серы и хлора – кислотные оксиды. Гидроксид натрия – сильное основание (щелочь), гидроксид магния – слабое нерастворимое основание, гидроксид алюминия – нерастворимый амфотерный гидроксид, кремниевая кислота – очень слабая кислота, фосфорная – кислота средней силы, серная – сильная кислота, хлорная – самая сильная кислота из этого ряда.

В главных подгруппах сверху вниз металлические свойства элементов усиливаются, а неметаллические – ослабевают. Например, в подгруппе 4A: углерод и кремний – неметаллы, германий, олово, свинец – металлы, причем олово, свинец – более типичные металлы, чем германий. В подгруппе 1A все элементы – металлы, но по химическим свойствам также можно проследить усиление металлических свойств от лития к цезию и францию. В результате металлические свойства в наибольшей степени выражены у цезия и франция, а неметаллические – у фтора.

В главных подгруппах сверху вниз основные свойства оксидов и их гидратов усиливаются, а кислотные – ослабевают. Например, в подгруппе 3A: B_2O_3 – кислотный оксид, а Tl_2O_3 – основный. Их гидраты: H_3BO_3 – кислота, а $Tl(OH)_3$ – основание.

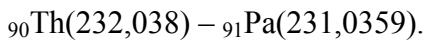
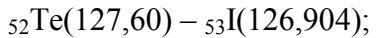
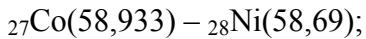
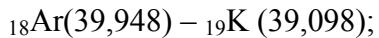
Строение атома. Современная формулировка Периодического закона

Открытие периодического закона стало предпосылкой к созданию в XX в. теории строения атома. В 1911 г. английский физик Э. Резерфорд предложил ядерную модель атома, согласно которой атом состоит из сравнительно небольшого положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена практически вся масса атома, и расположенных вокруг ядра электронов, составляющих электронную оболочку атома, которая занимает практически весь его объем. Были определены масса покоя и заряд электрона. Атом в целом электронейтрален, поскольку положительный заряд ядра компенсируется отрицательным зарядом эквивалентного числа электронов.

Позже, в 1913 г. английский физик Г. Мозли установил, что заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. Таким образом, **заряд ядра атома – главная характеристика химического элемента. Химический элемент – это множество атомов с одинаковым зарядом ядра.**

Отсюда следует современная формулировка периодического закона: *свойства элементов, а также свойства образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.*

В четырех местах Периодической таблицы элементы «нарушают» строгий порядок расположения по возрастанию атомной массы. Это пары элементов:



Во времена Д.И. Менделеева подобные отступления считались недостатками Периодической системы. Теория строения атома расставила все на свои места. В соответствии с величинами заряда ядра эти элементы были размещены Менделеевым в системе правильно. Таким образом, нарушив в этих случаях принцип размещения элементов в порядке возрастания атомных масс и руководствуясь физическими и химическими свойствами элементов, Менделеев фактически использовал более фундаментальную характеристику элемента – его порядковый номер в системе, который оказался равным заряду ядра.

Классическая механика не могла объяснить многие экспериментальные факты, касающиеся поведения электрона в атоме. Так, согласно представлениям классической теории электродинамики система, состоящая из заряда, вращающегося вокруг другого заряда, должна излучать энергию, в результате чего электрон в конце концов упал бы на ядро. Возникла необходимость создания иной теории, описывающей поведение объектов микромира, для описания которых недостаточна классическая механика Ньютона.

Основные законы такой теории были сформулированы в 1923 – 1927 гг. и она получила название квантовой механики.

Квантовая механика базируется на трех основных положениях.

1. Корпускулярно-волновой дуализм (микрочастицы проявляют одновременно и волновые и материальные свойства, т.е. двойственную природу).

Так, двойственная природа электрона проявляется в том, что он обладает свойствами и частицы, и волны одновременно. Как частица электрон имеет массу и заряд, но движение электронов – это волновой процесс. Например, электронам свойственно явление дифракции (поток электронов огибает препятствие).

2. Принцип квантования энергии (микрочастицы излучают энергию не постоянно, а дискретно отдельными порциями – квантами).

В 1900 г. М. Планк привлек для их объяснения квантовую гипотезу, согласно которой энергия может излучаться или поглощаться лишь определенными порциями – квантами.

В 1913 г. Н. Бор применил квантовую теорию для объяснения спектра атомарного водорода, предположив, что электроны в атомах могут находиться только на некоторых

«дозволенных» орбитах, отвечающих определенным значениям энергии. Бор предположил также, что, находясь на этих орбитах, электрон не излучает энергии. Поэтому, пока электроны в атоме не совершают переходов с одной орбиты на другую, энергия атома остается постоянной. При переходе же электрона с одной орбиты на другую происходит излучение кванта лучистой энергии, величина которого равна разности энергии, соответствующей этим орбитам.

3. Законы микромира обусловлены статистическим характером. Положение электрона в атоме неопределенно. Это значит, что невозможно одновременно точно определить и скорость электрона, и его координаты в пространстве.

Электрон, который движется с очень большой скоростью, может находиться в любой части пространства вокруг ядра. Согласно представлениям квантовой механики, вероятность пребывания электрона в различных областях пространства неодинакова. Различные моментальные положения электрона образуют так называемое **электронное облако** с неравномерной плотностью отрицательного заряда

Существует понятие «орбиталь», под которым понимают совокупность положений электрона в атоме.

Каждую орбиталь можно описать соответствующей волновой функцией – *атомной орбиталью*, зависящей от трех целочисленных параметров, называемых **квантовыми числами**.

2.17 Лабораторная работа №17 (2 часа).

Тема: «Окислительно-восстановительные реакции. Направления ОВР»

2.17.1 Цель работы: ознакомиться с окислительно-восстановительными реакциями. Рассмотреть направления ОВР.

2.17.2 Задачи работы:

1. Рассмотреть определение окислительно-восстановительных реакций
2. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций

2.17.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Периодическая система Д.И.Менделеева
2. Учебное пособие по химии

2.17.4 Описание (ход) работы:

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних атомов или ионов к другим, другими словами – это реакции, в результате которых изменяются степени окисления элементов.

Критерием самопроизвольного протекания химических процессов является изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G \square 0$). Изменение энергии Гиббса ОВР связано с разностью окислительно-восстановительных (электродных) потенциалов участников окислительно-восстановительного процесса E:

$$\Delta G = -nFE,$$

где F – постоянная Фарадея; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; E – разность окислительно-восстановительных потенциалов или электродвижущая сила ОВР (ЭДС гальванического элемента, образованного двумя окислительно-восстановительными системами):

$$E = \varphi_0 - \varphi_v,$$

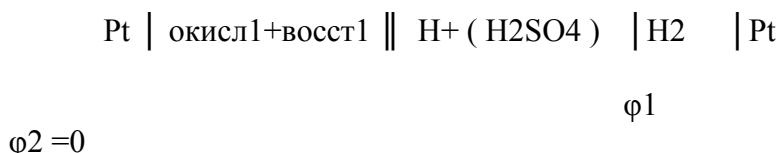
Где φ_0 – потенциал окислителя, φ_v – потенциал восстановителя.

Как для любых самопроизвольно идущих процессов, реакция, протекающая в гальваническом элементе, сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, $\Delta G < 0$. Таким образом, при непосредственном взаимодействии окислителя и восстановителя реакция будет протекать в том же направлении. Для определения направления окислительно-восстановительных процессов используются окислительно-восстановительные потенциалы, значения которых получаются измерением Э.Д.С. гальванического элемента, схема которого представлена выше. Если $\varphi_1 > \varphi_2$, то реакция идет \rightarrow , если $\varphi_1 < \varphi_2$, то в обратную сторону \leftarrow .

φ_1 , φ_2 окислительно - восстановительные потенциалы систем 1 и 2.. Их значения рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{окисл1}}{\text{восст1}} = \varphi_0 + 0,059 \lg \frac{\text{окисл1}}{\text{восст1}}$$

φ_0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы (или редокс потенциал). Из уравнения видно, что $\varphi_0 = \varphi_1$ при концентрации окислителя и восстановителя в растворе 1 моль/л. Значения φ_0 определяются измерением Э.Д.С гальванического элемента, составленного из редокс пары и стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным 0. $E = \varphi_1 - \varphi_2$.



Значения стандартных окислительно – восстановительных потенциалов некоторых систем представлены в таблице. Чем больше положительное значение стандартного потенциала редокс пары, тем сильнее выражены окислительные свойства ее. Например, $\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}$ $\varphi^\circ (\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}) = 0,77 \text{ в.}$

окисл.
восст.



окисл.
восст.

Из двух окислительно-восстановительных реакций: 1). $\text{Fe}^{+3} + \text{Mn}^{+2} (\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{Fe}^{+2} + \text{Mn}^{+7}$,

2) $\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}^{+7} (\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{Fe}^{+3} + \text{Mn}^{+2}$

пойдет самопрозвольно реакция (2), т.к. $\varphi^{\circ} (\text{окисл}) - \varphi^{\circ} (\text{восст}) = \varphi^{\circ} (\text{Mn}^{+7}/\text{Mn}^{+2}) - \varphi^{\circ} (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = 1,56 - 0,77 > 0$.

Очевидно, что окислитель Mn^{+7} сильнее окислителя Fe^{+3} , тогда как восстановитель Fe^{+2} сильнее восстановителя Mn^{+2}

Пример. Установить, в каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции



Решение. Запишем уравнения электронного баланса и стандартные электродные потенциалы электрохимических систем, участвующих в реакции:



Поскольку $\varphi^{\circ} > \varphi^{\circ}$, то окислителем будет служить хлор, а восстановителем - ион Fe^{+2} ; рассматриваемая реакция будет протекать справа налево.

В последнем примере стандартные электродные потенциалы взаимодействующих электрохимических систем существенно различались, так что направление протекания процесса однозначно определялось значениями φ° при любых практически достижимых концентрациях реагирующих веществ. Однако в тех случаях, когда сравниваемые значения φ° близки, направление протекания процесса может изменяться в зависимости от концентраций участников реакции.

2.18 Лабораторная работа №18 (2 часа).

Тема: «Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия»

2.18.1 Цель работы: ознакомиться с окислительно-восстановительным титрованием - перманганатометрией

2.18.2 Задачи работы:

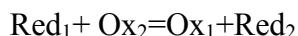
1. Сущность метода
2. Классификация редокс-методов
3. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования

2.18.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Периодическая система Д.И. Менделеева
2. Бромат калия $KBrO_3$, бром Br_2
3. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, иодат калия KJO_3 , иод J_2 , иодид калия KJ .
4. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, нитрит натрия $NaNO_2$, перманганат калия $KMnO_4$, хлорид иода $JC1$, сульфат церия(IV).

2.18.4 Описание (ход) работы:

Методы окислительно-восстановительного титрования, или редокс-методы, основаны на использовании реакций с переносом электронов — окислительно-восстановительных (ОВ) реакций. Другими словами, окислительно-восстановительное титрование, или редоксметрия, — это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) Red_1 к акцептору (окислителю) Ox_2 :

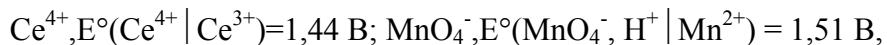


Восстановленная форма одного вещества Red_1 , отдавая электроны, переходит в окисленную форму Ox_1 того же вещества. Обе эти формы образуют одну редокс-пару $Ox_1 | Red_1$.

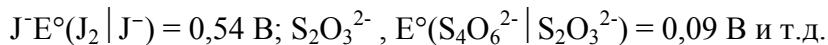
Окисленная форма Ox_2 второго вещества, участвующего в ОВ реакции, принимая электроны, переходит в восстановленную форму Red_2 того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару $Ox_2 | Red_2$.

В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары.

Чем выше ОВ потенциал редокс-пары $Ox_2 | Red_2$, окисленная форма которой играет роль окислителя в данной реакции, тем большее число восстановителей Red_1 можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя Ox_2 . Поэтому в редоксметрии в качестве титрантов чаще всего применяют окислители, стандартные ОВ потенциалы редокс-пар которых имеют как можно более высокие значения, например (при комнатной температуре):



Напротив, если определяемые вещества — окислители Ox_2 , то для их титрования целесообразно применять восстановители, стандартный ОВ редокс-пар которых имеет по возможности минимальное значение, например



Редокс-методы — важнейшие фармакопейные методы количественного анализа.

Классификация редокс-методов

Известно несколько десятков различных методов ОВ титрования. Обычно их классифицируют следующим образом.

Классификация по характеру титранта. В этом случае методы ОВ титрования подразделяют на две группы:

оксидиметрия — методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя;

редуктометрия — методы определения окислителей с применением титранта-восстановителя.

Классификация по природе реагента, взаимодействующего с определяемым веществом. Ниже после названия соответствующего метода в скобках указано основное действующее вещество этого метода: броматометрия (бромат калия $KBrO_3$), бромометрия (бром Br_2), дихроматометрия (дихромат калия $K_2Cr_2O_7$), иодотометрия (иодат калия KJ_3), иодиметрия (иод J_2), иодометрия (иодид калия KJ), тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, нитритометрия (нитрит натрия $NaNO_2$), перманганатометрия (перманганат калия $KMnO_4$), хлоридометрия (хлорид иода ICl), цериметрия (сульфат церия(IV)).

Реже применяются некоторые другие методы ОВ титрования, такие, как: аскорбинометрия (аскорбиновая кислота), титанометрия (соли титана(III)), ванадатометрия (ванадат аммония NH_4VO_3) и т.д.

Условия проведения окислительно-восстановительного титрования

Реакции, применяемые в методах ОВ титрования, должны отвечать ряду требований, важнейшими из которых являются следующие:

Реакции должны протекать практически до конца. ОВ реакция идет тем полнее, чем больше константа равновесия K , которая определяется соотношением

$$\lg K = n(E_1^\circ - E_2^\circ) / 0,059$$

при комнатной температуре, где E_1° и E_2° — соответственно стандартные ОВ потенциалы редокс-пар, участвующих в данной ОВ реакции, n — число электронов, отдаваемых восстановителем окислителю. Следовательно, чем больше разность $\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$, тем выше константа равновесия, тем полнее протекает реакция. Для реакций типа

$A + B \rightarrow \text{Продукты реакции}$

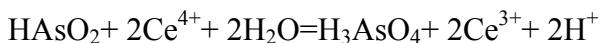
при $n = 1$ и $K \geq 10^8$ (при таком значении K реакция протекает не менее чем на 99,99%) получаем для ΔE° :

$$\Delta E^\circ \geq 0,059 \lg 10^8 \geq 0,47 \text{ В.}$$

Реакция должна протекать достаточно быстро, чтобы равновесие, при котором реальные ОВ потенциалы обеих редокс-пар равны, устанавливалось практически мгновенно. Обычно ОВ титрование проводят при комнатной температуре. Однако в случае медленно протекающих ОВ реакций растворы иногда нагревают, чтобы ускорить

ход реакции. Так, реакция окисления сурьмы(Ш) бромат-ионами в кислой среде при комнатной температуре идет медленно. Однако при 70—80 °С она протекает достаточно быстро и становится пригодной для броматометрического определения сурьмы.

Для ускорения достижения равновесия применяют также гомогенные катализаторы. Рассмотрим, например, реакцию

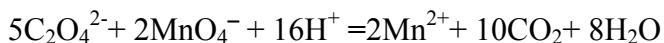


Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар, участвующих в реакции, равны при комнатной температуре $E^\circ(\text{Ce}^{4+} \mid \text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В}$, $E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4 \mid \text{HAsO}_2) = 0,56 \text{ В}$. Отсюда для константы равновесия этой реакции получаем ($n=2$)

$$\lg K = (1,44 - 0,56)/0,059 \approx 30; K \approx 10^{30}$$

Константа равновесия велика, поэтому реакция идет с очень высокой степенью полноты. Однако в обычных условиях она протекает медленно. Для ее ускорения в раствор вводят катализаторы.

Иногда катализатором являются сами продукты ОВ реакции. Так, при перманганатометрическом титровании оксалатов в кислой среде по схеме



в роли катализатора выступают катионы марганца(II) Mn^{2+} . Поэтому вначале при прибавлении раствора титранта — перманганата калия — к титруемому раствору, содержащему оксалат-ионы, реакция протекает медленно. В связи с этим титруемый раствор нагревают. По мере образования катионов марганца(II) достижение равновесия ускоряется и титрование проводится без затруднений.

Реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены.

Конечная точка титрования должна определяться точно и однозначно либо с индикаторами, либо без индикаторов.

2.19 Лабораторная работа №19 (2 часа).

Тема: «Окислительно-восстановительное титрование. Йодометрия»

2.19.1 Цель работы: ознакомиться с окислительно-восстановительным титрованием – йодометрией.

2.19.2 Задачи работы:

1. Изучить сущность йодометрического метода
2. Приготовить раствор тиосульфат натрия
3. Определить окислители и восстановители в йодометрии

2.19.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Тиосульфат натрия
2. K₂Cr₂O₇, KBrO₃
3. Cr₂O₇2

2.19.4 Описание (ход) работы:

Йодометрические методы основаны на применении стандартного раствора тиосульфата натрия для титрования йода, выделившегося при взаимодействии определяемого окислителя с избытком иодида калия (при титровании по замещению) или оставшегося в избытке при медленном взаимодействии определяемого восстановителя с фиксированным объемом стандартного раствора йода (в случае обратного титрования).

Основы метода

Иодид-ион является восстановителем умеренной силы, его применяют для определения большого числа окислителей. Прямое титрование стандартным раствором KI не используют из-за трудностей индикации конечной точки титрования: прекращение образования свободного йода с помощью крахмала заметить нельзя. Поэтому для определения окислителей йодометрическим методом применяют способ титрования по замещению. Прямое титрование окислителей стандартным раствором тиосульфата натрия невозможно в связи с тем, что только I₂ в нейтральной среде окисляет ион S₂O₃²⁻ быстро в соответствии со стехиометрией реакции: I₂ + 2S₂O₃²⁻ → 2I⁻ + S₄O₆²⁻. При титровании йода раствором тиосульфата наиболее благоприятна нейтральная либо слабокислая среда. Высокая кислотность раствора приводит к разложению тиосульфата: S₂O₃²⁻ + 2H⁺ → H₂SO₃ + S. В щелочной среде йодометрическое определение также не следует проводить из-за реакции диспропорционирования йода: I₂ + 2OH⁻ → IO⁻ + I⁻ + H₂O.

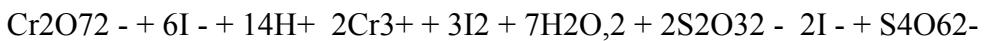
Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия

Растворы тиосульфата обычно готовят из кристаллического Na₂S₂O₃·5H₂O, который при хранении постепенно теряет часть кристаллизационной воды. Свежеприготовленные растворы первое время медленно изменяют свои характеристики вследствие разложения тиосульфата натрия. По этим причинам готовят обычно раствор приблизительно необходимой концентрации и стандартизируют его по другому исходному веществу.

Важнейшими факторами, определяющими устойчивость раствора тиосульфата, являются значение pH, присутствие микроорганизмов и примесей, концентрация раствора, присутствие атмосферного кислорода и воздействие прямого солнечного света. Для приготовления растворов тиосульфата следует применять дистиллированную воду, не содержащую примесей ионов тяжелых металлов.

В качестве первичного стандарта для растворов Na₂S₂O₃ могут быть окислители KBrO₃, KIO₃, выделяющие при взаимодействии с избытком иодид-ионов эквивалентное количество йода, который титруют стандартизируемым раствором тиосульфата.

Чаще используют бихромат калия K₂Cr₂O₇, который можно легко получить в химически чистом состоянии перекристаллизацией; он негигроскопичен и не содержит кристаллизационной воды; растворы его устойчивы при продолжительном хранении. Способ стандартизации основан на реакциях:



Определение восстановителей: растворами йода можно непосредственно титровать соединения As (III), Sb (III), Sn (II), сульфиты, сероводород и некоторые другие восстановители.

Йодометрические методы широко применяют для определения многих органических веществ: формальдегида, сахаров, ацетона, спиртов, азот - и серосодержащих соединений (семикарбазид, тиомочевина и т.д.).

Йодометрическое определение окислителей:

реакция иодида с дихроматом: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, определение меди, железа, пероксида водорода.

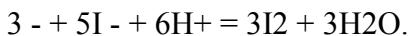
Винную, лимонную и некоторые другие оксикислоты можно оттитровывать иодометрическим методом в присутствии ионов кальция, бария, магния или других катионов, образующих с оксикислотами устойчивые комплексные соединения. В таких условиях оксикислоты титруют так же, как обычные сильные кислоты.

Йодиметрия - титриметрический метод определения окислителей и восстановителей, основанный на реакции:



Ион I_3^- образуется при растворении I_2 в воде в присутствии KI . Восстановители определяют прямым титрованием раствором I_2 в присутствии избытка KI , окислители - косвенным методом по количеству йода, образовавшегося при их взаимодействии с KI .

Йодометрией называют также метод установления концентрации ионов H^+ по кол-ву йода, выделившегося в реакции:



Йод оттитровывают, как правило, р-ром $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Конечную точку титрования обнаруживают визуально по появлению или исчезновению окраски йода (иногда в слое орг. растворителя), с помощью индикаторов, а также потенциометрически, амперометрически или др. методами. В качестве индикаторов используют обычно крахмал, реже - кумарин, производные а-пирона и др. Основные источники погрешностей в иодометрии - летучесть йода, окисление ионов I^- кислородом воздуха с образованием I_2 , разложение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в сильнокислой среде, нарушение стехиометрии реакции $\text{I}_3^- + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в щелочной среде. Прямая иодометрия применяется для определения As (III), Sn (II), Sb (III), сульфидов, сульфитов, тиосульфатов, аскорбиновой к-ты и др., косвенная - для определения Cu (II), O_2 , H_2O_2 , Br_2 , броматов, иодатов, гипохлоритов и др. Иодометрия лежит в основе метода определения воды с помощью Фишера реагтива, т.е. по реакции I_2 с SO_2 в смеси пиридина и метанола

2.20 Лабораторная работа №20 (2 часа).

Тема: «Химическая связь. Строение вещества»

2.20.1 Цель работы: изучить виды химической связи, а также строение вещества

2.20.2 Задачи работы:

1. Рассмотреть химическую связь, ее виды
2. Строение вещества

2.20.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Периодическая система Д.И.Менделеева

2.20.4 Описание (ход) работы:

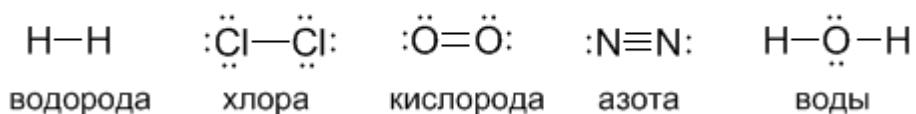
Химическая связь – совокупность электрических сил притяжения, удерживающих частицы друг около друга.

Химические связи реализуются в молекулах вещества, так как все молекулы состоят из атомов, а речь идёт о связях атомов в молекулах. Молекула – элементарная частица любого вещества.

В структурных формулах химическая связь представлена в виде чёрточки (валентной черты). Одна чёрточка обозначает одну хим. связь между атомами, две чёрточки – две хим. связи и т.д.

Точками обозначены электроны, которые не участвуют в образовании электронной пары с другим атомом.

Структурные формулы молекул:



Химическая связь образована парой электронов, которая в электронных формулах сложных молекул и ионов обычно заменяется валентной чертой.

Связь между двумя атомами неметаллов называется ковалентной. Существуют два типа связи.

Общая электронная пара между двумя атомами не всегда находится в равном владении двух атомов. В молекулах, образованных атомами одного вещества, например, водорода, оба атома имеют одинаковую электроотрицательность, следовательно, оба атома обладают электронной парой равноправно. **Такая связь называется ковалентной неполярной.**

Но есть вещества, где так же два атома связаны в молекулу, только атомы двух разных элементов. Например, молекула HCl образована атомом водорода и атомом хлора, значит, между двумя атомами образовалась электронная пара. Атом хлора гораздо более электроотрицательный, чем атом водорода. Электронная плотность на атоме хлора гораздо больше. **Такая связь называется ковалентной полярной.**

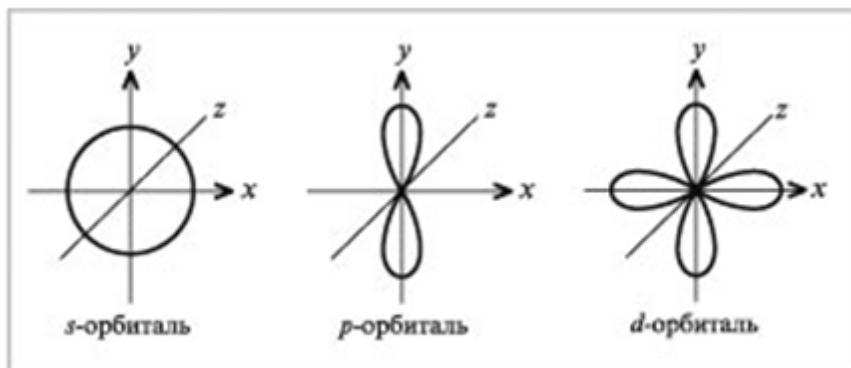
Ковалентная полярная связь образуется при перекрывании электронных орбиталей. **Подробнее про электронную конфигурацию атомов:** Как многие читатели знают, номер периода указывает на число энергетических уровней. **Энергетический уровни – пространства вокруг ядра атома, которые содержат электроны.** На каждом энергетическом уровне может располагаться строго фиксированное кол-во электронов.

Есть формула, по которой можно рассчитать кол-во электронов, которые могут находиться на том или ином уровне:

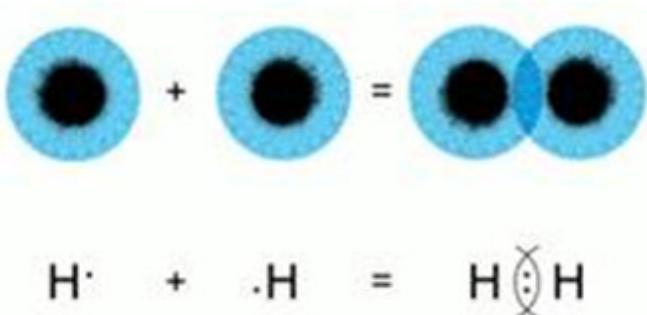
$$N=2n^2$$

Где N – кол-во электронов, находящихся на уровне, n – номер уровня. Таким образом, получаем, что на первом уровне могут находиться 2 электрона, на втором – 8, на третьем – 18 и т.д.

Существуют энергетические уровни, а у них в свою очередь есть подуровни. Подуровни состоят из атомных орбиталей (электронных облаков) – областей пространства, где **ВЕРОЯТНО** могут находиться **электроны**. Существуют s,p,d,f-орбитали. s-орбитали имеют форму шара. P,d,f- орбитали имеют форму “восьмёрок”.



Как уже говорилось, связь образуется с помощью возникновения электронной пары. Теперь следует уточнить это понятие. То, что возникла электронная пара, вовсе не означает, что электроны будут перемещаться по орбитали вместе. Это выражение означает, что перекрылись орбитали, и электроны могут свободно находиться как в одной орбитали, так и в другой.



Орбиталей на энергетическом уровне тоже строго определённое количество. На 1 уровне располагаются только **s-орбитали**

На 2 уровне к s-орбиталям добавляются ещё p-орбиталям
На 3 уровне к ним добавляются ещё d-орбиталям

s-орбиталя на любом уровне всегда 1
p-орбиталя на любом уровне всегда 3

d-орбиталя на любом уровне всегда 5

f-орбиталя на любом уровне всегда 7

Электроны характеризуются спином. В орбиталях электроны (спины) изображают стрелочками. В одной орбитали не могут существовать электроны с сонаправленными спинами.

Как же заполнять атомные орбитали электронами?
Первое условие заполнения:

Принцип минимума энергии.

Электроны заполняют орбитали, начиная с подуровня с меньшей энергией.

Нарастание энергии подуровней:

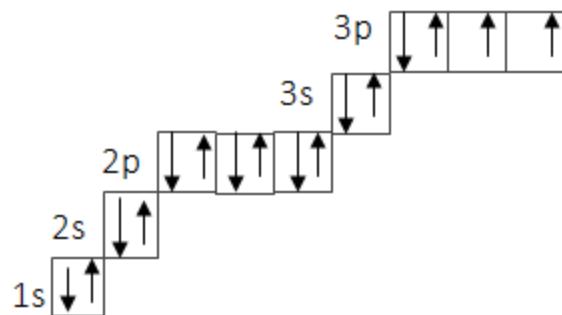
$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4s < 5s < 4d < 5s < 5p < 6s$

Второе условие заполнения:
Правило запрета (принцип Паули).

В каждой орбитали может разместиться не более двух электронов.
Один электрон на орбитали называется неспаренным, два электрона – электронной парой.

Так выглядит электронографическая формула атома серы:

S_{16} (16 – заряд ядра, указывающий на кол-во электронов) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$



Третье условие заполнения:
Правило Хунда.

В пределах подуровня электроны сначала заполняют орбитали наполовину (по электрону на орбиталь), а оставшиеся электроны заполняют орбиталь полностью. Это значит, что если бы мы писали электронографическую формулу серы, то при заполнении клеток, мы бы сначала поставили по стрелочке в каждую клетку, а оставшимися электронами заполнили бы оставшиеся клетки (орбитали) в порядке слева-направо.

Стоит обратить внимание, что при образовании химической связи всегда происходит смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому, от чего изменяется форма орбиталей по сравнению с формой орбитали в свободном атоме (орбиталь расширяется в том месте, где произошло перекрывание, а в другом месте сужается).

В графическом изображении перекрывания орбиталей показывают перекрывание орбиталей неспаренных электронов.

Во всех описанных выше случаях речь шла о одинарной связи (сигма-связи), образующейся при линейном перекрывании атомных орбиталей, но также существуют двойные и тройные связи между атомами, а соответственно, эти связи образуются с помощью бокового перекрывания любых атомных орбиталей.

Кратные связи (их называют пи-связями) существуют вместе с сигма-связью между атомами. Стоит отметить, что пи-связи, в отличие от сигма-связей, гораздо более прочные и трудно разрушаются. Вещества, образованные пи- и сигма-связями одновременно, отличаются достаточной инертностью (например, азот).

Химическую связь можно охарактеризовать физически. Связь характеризуется энергией хим. связи и полярностью.

Энергия химической связи ($E_{св}$) – это энергия, выделяющаяся при образовании данной связи и затрачивается на её разрыв.

Полярность возникает в молекулах, образованных ковалентной полярной связью. Это происходит из-за смещения электронной плотности к одному из атомов. Молекулы с полярной хим. связью называются диполи. На атоме, к которому произошло смещение электронной плотности, образуется маленький отрицательный заряд, а на другом атоме – наоборот. Заряды полярных молекул всегда меньше по значению, чем степень окисления элементов, по знаку одинаковые. Это значит, что в молекуле $\text{H}^{+1}\text{Cl}^{-1}$ заряд атома водорода будет со знаком +, а заряд хлора – со знаком -. В сумме заряды равны нулю, поэтому любую молекулу считают электрически-нейтральной.

Неполярные связи ещё в молекулах, структурные формулы которых представлены правильной геометрической формой. Это значит, что, если представить каждую связь в веществе как вектор, то геометрическая сумма этих векторов будет равна нулю.

Такую форму имеет метан (CH_4) – правильная тетраэдрическая форма. У молекулы углекислого газа (CO_2) – линейная форма связи.

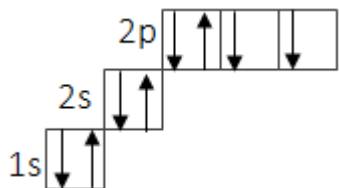
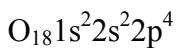
Полярными связями будут у тех сложных веществ, у которых строение асимметричное. То есть, в одной “части” молекулы вещества будет сосредоточен большой отрицательный заряд.

С ковалентной полярной связью так же прослеживается механизм образования ионной связи. Взяв обычную среднюю соль, например, иодид калия (KI), можно сказать, что пара электронов находится практически во владении у иодид-аниона. По природе калия – хороший восстановитель, легко окисляется. Иодид-ион – ион одной из самых сильных кислот (самой сильной бескислородной кислоты HI). Электронная плотность у иода будет гораздо выше, чем у калия, но нельзя называть ионную связь частным случаем образования ковалентной полярной связи.

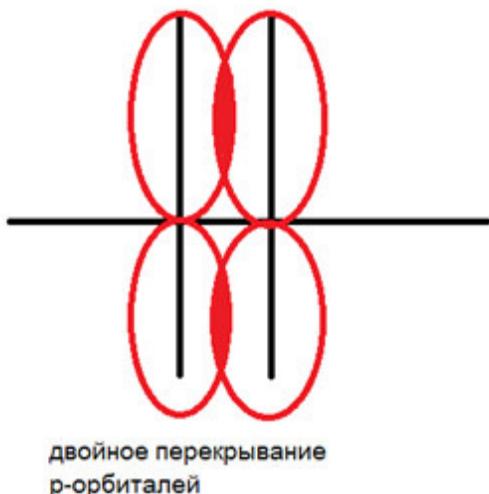
Существует так же металлическая связь. В такой связи электроны настолько непрочно удерживаются атомами, что практически не могут быть привязанными к какому-либо атому, поэтому принято считать, что в узлах кристаллической решётки металлов находятся положительно заряженные ионы металла.

Разберём несколько примеров.

Образование молекулы кислорода.
Электронно-графическая формула кислорода:

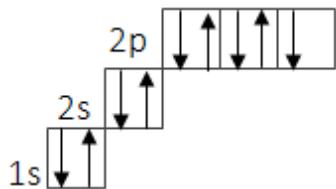
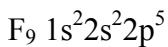


Видим, что распарены два p электрона. Значит, в образовании молекул из двух атомов будут участвовать два электрона, следовательно, между атомами в молекуле будет двойная связь. Так это будет выглядеть графически:



Видно, что p орбиталь перекрылась в двух местах, следовательно, связь двойная.

Образование молекулы фтора.
Электронно-графическая формула фтора:



Видим, что у атома фтора есть распаренный p электрон. В образовании связи будет участвовать этот электрон у обоих атомов.

Графическое изображение:



2.21 Лабораторная работа №21 (2 часа).

Тема: «Комплексные соединения»

2.21.1 Цель работы: изучить комплексные соединения

2.21.2 Задачи работы:

1. Рассмотреть комплексные соединения
2. Структурные элементы комплексных
3. Классификация и номенклатура комплексных соединений

2.21.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Пособие по неорганической и аналитической химии
2. Периодическая система Д.И.Менделеева

2.21.4 Описание (ход) работы:

При рассмотрении видов химической связи отмечалось, что силы притяжения возникают не только между атомами, но и между молекулами и ионами. Такое взаимодействие может приводить к образованию новых более сложных комплексных (или координационных) соединений.

Комплексными называют **соединения**, имеющие в узлах кристаллической решетки агрегаты атомов (комплексы), способные к самостоятельному существованию в растворе и обладающие свойствами, отличными от свойств составляющих их частиц (атомов, ионов или молекул).

В молекуле комплексного соединения (например, $K_4[Fe(CN)_6]$) различают следующие структурные элементы: **ион-комплексообразователь** (для данного комплекса Fe), координированные вокруг него присоединенные частицы – **лиганды** или **адденды** (CN^-), составляющие вместе с комплексообразователем **внутреннюю координационную сферу** ($[Fe(CN)_6]^{4-}$), и остальные частицы, входящие во **внешнюю координационную сферу** (K^+). При растворении комплексных соединений лиганды остаются в прочной связи с ионом-комплексообразователем, образуя почти не диссоциирующий комплексный ион. Число лигандов называется координационным числом (в случае $K_4[Fe(CN)_6]$ координационное число равно 6). Координационное число определяется природой

центрального атома и лигандов, а также соответствует наиболее симметричной геометрической конфигурации: 2 (линейная), 4 (тетраэдрическая или квадратная) и 6 (октаэдрическая конфигурация).

Характерными комплексообразователями являются катионы: $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$. Способность к образованию комплексных соединений связана с электронным строением атомов. Особенно легко образуют комплексные ионы элементы d-семейства, например: $\text{Ag}^{+}, \text{Au}^{+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pt}^{4+}$ и др. Комплексообразователями могут быть Al^{3+} и некоторые неметаллы, например, Si и B .

Лигандами могут служить как заряженные ионы: $\text{F}^{-}, \text{OH}^{-}, \text{NO}_3^{-}, \text{NO}_2^{-}, \text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}, \text{I}^{-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CN}^{-}, \text{PO}_4^{3-}$ и др., так и электронейтральные полярные молекулы: $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{RH}_3, \text{CO}$ и др. Если все лиганды у комплексообразователя одинаковы, то комплексоединение однородное, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; если лиганды разные, то соединение неоднородное, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$. Между комплексообразователем и лигандами обычно устанавливаются координационные (донорно-акцепторные) связи. Они образуются в результате перекрывания заполненных электронами орбиталей лигандов вакантными орбиталями центрального атома. В комплексных соединениях донором является комплексообразователь, акцептором – лиганд.

Количество химических связей между комплексообразователем и лигандами определяет координационное число комплексообразователя. Характерные координационные числа: $\text{Cu}^{+}, \text{Ag}^{+}, \text{Au}^{+} = 2; \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+} = 4; \text{Ni}^{2+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+} = 4$ или 6; $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Pd}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Pb}^{4+}, \text{Si}^{4+} = 6$.

Заряд комплексообразователя равен алгебраической сумме зарядов составляющих его ионов, например: $[\text{Fe}_x(\text{CN})_6]^{4-}, x + 6(-1) = 4-; x = 2$.

Входящие в состав комплексного иона нейтральные молекулы не оказывают влияния на заряд. Если вся внутренняя сфера заполнена только нейтральными молекулами, то заряд иона равен заряду комплексообразователя. Так, у иона $[\text{Cu}_x(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ заряд меди $x = 2+$. Заряд комплексного иона равен зарядам ионов, находящихся во внешней сфере. В $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ заряд $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ равен -4, так как во внешней сфере находятся 4 катиона K^{+} , а молекула в целом электронейтральна.

Лиганды во внутренней сфере могут замещать друг друга при сохранении одного и того же координационного числа.

Классификация и номенклатура комплексных соединений. С точки зрения заряда комплексной частицы все комплексные соединения можно разделить на катионные, анионные и нейтральные.

Катионные комплексы образуют катионы металлов, координирующие вокруг себя нейтральные или анионные лиганды, причем суммарный заряд лигандов меньше по абсолютной величине, чем степень окисления комплексообразователя, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Катионные комплексные соединения помимо гидроксокомплексов и солей, могут быть кислотами, например $\text{H}[\text{SbF}_6]$ – гексафторсурьмяная кислота.

В анионных комплексах, напротив, лигандов-анионов такое число, что суммарный заряд комплексно-го аниона отрицателен, например $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Ванионных комплексах качестве лигандов выступают гидроксид-анионы – это гидроксокомплексы (например $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоцинкат калия), или анионы кислотных остатков – этоацидокомплексы(например $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия).

Нейтральные комплексы могут быть нескольких видов: комплекс нейтрального атома металла с нейтральными лигандами (например $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – тетракарбонил никеля, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ – дibenзолхром). В нейтральных комплексах другого вида заряды комплексообразователя и лигандов уравновешивают друг друга (например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – хлорид гексаамминплатины (IV), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринитротриамминкобальт).

Классифицировать комплексные соединения можно по природе лиганда. Среди соединений с нейтральными лигандами различают аквакомплексы, аммиакаты, карбонилы металлов. Комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов молекулы воды, называютаквакомплексами. При кристаллизации вещества из раствора катион захватывает часть молекул воды, которые попадают в кристаллическую решетку соли. Такие вещества называютсякристаллогидратами, например $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Большинство кристаллогидратов представляет собой аквакомплексы, поэтому их точнее изображать в виде комплексной соли $([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3^- \text{ хлорид гексаакваалюминия})$. Комплексные соединения с молекулами аммиака в качестве лиганда называют аммиакатами, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4^- \text{ хлорид гексаамминплатины (IV)}$.Карбонилами металлов называют комплексные соединения, в которых лигандами служат молекулы оксида углерода (II), например, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонил железа, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонил никеля.

Известны комплексные соединения с двумя комплексными ионами в молекуле, для которых существует явление координационной изомерии, которая связана с разным распределением лигандов между комплексообразователями, например: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – гексанитрокобальтат (III) гексаамминникеля (III).

При составлении названия комплексного соединенияприменяются следующие правила:

- 1) если соединение является комплексной солью, то первым называется анион в именительном падеже, а затем катион в родительном падеже;
- 2) при названии комплексного иона сначала указываются лиганды, затем комплексообразователь;
- 3) молекулярные лиганды соответствуют названиям молекул (кроме воды и аммиака, для их обозначения применяются термины «аква» и«амин»);
- 4) к анионным лигандам добавляют окончание – о, например: F^- – фторо, Cl^- – хлоро, O_2^- – оксо, CNS^- – родано, NO_3^- – нитрато, CN^- – циано, SO_4^{2-} – сульфато, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфато, CO_3^{2-} – карбонато, PO_4^{3-} – фосфато, OH^- – гидроксо;
- 5) для обозначения количества лигандов используются гречес-кие числительные: 2 – ди-, 3 –три-, 4 –тетра-, 5 –пента-, 6 –гекса-;
- 6) если комплексный ион – катион, то для названия комплексообразователя используют русское наименование элемента, если анион – латинское;

7) после названия комплексообразователя римской цифрой в круглых скобках указывают его степень окисления;

8) у нейтральных комплексов название центрального атома дается в именительном падеже, а его степень окисления не указывается.

Свойства комплексных соединений. Химические реакции с участием комплексных соединений разделяют на два типа:

1) внешнесферные – при их протекании комплексная частица остается неизменной (реакции обмена);

2) внутрисферные – при их протекании происходят изменения в степени окисления центрального атома, в строении лигандов или изменения в координационной сфере (уменьшение или увеличение координационного числа).

Одним из важнейших свойств комплексных соединений является их диссоциация в водных растворах. Большинство растворимых в воде ионных комплексов – сильные электролиты, они диссоциируют на внешнюю и внутреннюю сферы: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \leftrightarrow 4\text{K}^{+} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Комплексные ионы достаточно устойчивы, они являются слабыми электролитами, ступенчато отщепляя в водный раствор лиганды:



Если суммарный заряд частицы комплексного соединения равен нулю, то имеем молекулу неэлектролита, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

При обменных реакциях комплексные ионы переходят из одних соединений в другие, не изменяя своего состава. Электролитическая диссоциация комплексных ионов подчиняется закону действующих масс и количественно характеризуется константой диссоциации, которая носит название константы нестабильности K_h . Чем меньше константа нестабильности комплекса, тем в меньшей степени он распадается на ионы, тем устойчивее это соединение. У соединений, характеризуемых высокой K_h , комплексные ионы неустойчивы, т. е. их практически нет в растворе, такие соединения являются двойными солями. Отличие между типичными представителями комплексных и двойных солей заключается в том, что последние диссоциируют с образованием всех ионов, которые входят в состав этой соли, например: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow \text{K}^{+} \text{Al}^{3+} 2\text{SO}_4^{2-}$ (двойная соль);



2.22 Лабораторная работа №22 (2 часа).

Тема: «Комплексонометрическое титрование. Определение общей жесткости воды»

2.22.1 Цель работы: изучить комплексонометрическое титрование. Определить общую жесткость воды

2.22.2 Задачи работы:

1. Рассмотреть порядок выполнения работы

2. Обработка результатов определения

3. Сделать выводы

2.22.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. раствор комплексона III (трилон Б)

2. аммиачный буфер

3. индикатор хрома темно-синего цвета

2.22.4 Описание (ход) работы:

Для определения общей жесткости воды применяют метод комплексонометрии – титрования воды раствором комплексона III (трилона Б) в присутствии аммиачного буфера, создающего pH 10, и индикатора хрома темно-синего.

Трилон Б – это двузамещенная натриевая соль этилендиаминететрауксусной кислоты (ЭДТА). При титровании жесткой воды раствором трилона Б образуется внутрекомплексное соединение, при этом ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} связываются во внутренней сфере комплекса. В конце титрования изменяется окраска раствора, из розового он становится синим. Наименьшая определяемая жесткость воды – 0,1 мг-экв/л.

Порядок выполнения работы:

1. С помощью мерного цилиндра отобрать в коническую колбу 100 мл исследуемой воды.

2. Добавить к испытуемому раствору

- 5 см³ буферного раствора
- 0,05 до 0,1 г (на кончике шпателя) сухой смеси индикатора.

При взаимодействии с ионами кальция и магния смесь индикатора образует окрашенные в малиновый цвет комплексные соединения.

3. Заполнить бюретку 0,1N раствором трилона Б до любой оцифрованной отметки, но не ниже 10. Занести начальное значение объема в табл. 1
4. По каплям добавлять в колбу децинормальный раствор трилона Б из бюретки, осторожно размешивая реагенты покачиванием колбы. Титрование прекратить, как только окраска жидкости в колбе перейдет из малиновой в синюю.
5. Оценить изменение цвета раствора.
6. Занести в таблицу 1 конечный объем трилона Б в мл. в табл. 1.
7. Слить в сток оттитрованную пробу и трижды ополоснуть колбу водопроводной водой.
8. Повторить пункты 1-7.
9. Вычислить объем кислоты, использованный на титрование каждой из трех проб воды.
10. Вычислить из полученных данных V_m среднее. Рассчитать общую жесткость воды (\mathcal{K}_o) в миллиграмм-эквивалентах на литр по формуле:

$$\mathcal{K}_o = \frac{V_m \cdot C_m \cdot 1000}{V_e}$$

где - C_m — нормальность раствора трилона Б, $C_m=0,1$ моль-экв./л; V_m - объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл; V_e - объем воды, взятой на анализ, мл.

Полученный результат округлить до десятичного знака.

3. Полученные результаты занести в таблицу (таблицу 1).

Обработка результатов определения

Результаты вычисления занести в табл. 2.

Вычислив опытным путем величины временной и общей жесткости, можно определить и постоянную жесткость по известной формуле

$$ЖK_{пост} = ЖK_o - ЖK_{ep}$$

Выводы

Сделать выводы о величинах жесткости питьевой воды, которую вы исследовали и сравнить с нормами ГОСТ 2874-82, приведенными в табл. 3

Наименование показателя	Норматив	Метод испытания	Допуск водопроводов	для без обработки
Жесткость общая, моль/м ³ , не 7,0 более	ГОСТ Р52407-2005		10,0	