

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

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ  
ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

Неорганическая и аналитическая химия

**Направление подготовки: Зоотехния**

**Профиль подготовки: Кормление животных и технология кормов. Диетология**

**Квалификация (степень) выпускника: бакалавр**

**Нормативный срок обучения: 4 года**

**Форма обучения: очная**

## СОДЕРЖАНИЕ

- 1. Конспект лекций** .....
- 1.1 Лекция № 1** Предмет и задачи химии. История развития химических знаний. Основные понятия и законы химии
- 1.2 Лекция № 2** (в интерактивной форме) Строение атома и периодический закон Д.И. Менделеева. Химическая связь. Строение молекул
- 1.3 Лекция № 3** (в интерактивной форме) Общая характеристика растворов. Растворимость веществ. Способы выражения и определения концентрации растворов
- 1.4 Лекция № 4** (в интерактивной форме) Теория электролитической диссоциации
- 1.5 Лекция № 5** Гидролиз солей. Ионное произведение воды, pH. Методы определения pH
- 1.6 Лекция № 6** (в интерактивной форме) Окислительно-восстановительные реакции
- 1.7 Лекция № 7** (в интерактивной форме) Основные методы качественного и количественного анализа
- 2. Методические указания по выполнению лабораторных работ** .....
- 2.1 Лабораторная работа № 1** Стехиометрические законы
- 2.2 Лабораторная работа № 2** Строение атома и периодический закон.
- 2.3 Лабораторная работа № 3** Химическая связь. Строение вещества
- 2.4 Лабораторная работа № 4** Химическая термодинамика
- 2.5 Лабораторная работа № 5** Химическая кинетика. Катализ
- 2.6 Лабораторная работа № 6** Химическое равновесие. Обратимые и необратимые реакции.
- 2.7 Лабораторная работа № 7** Общая характеристика растворов. Способы выражения концентрации растворов.
- 2.8 Лабораторная работа № 8** Теория электролитической диссоциации. Растворы электролитов.
- 2.9 Лабораторная работа № 9** Ионное произведение воды. pH. Методы определения pH.
- 2.10 Лабораторная работа № 10** Гидролиз солей.
- 2.11 Лабораторная работа № 11** Окислительно-восстановительные реакции.
- 2.12.Лабораторная работа № 12** Качественные реакции на некоторые катионы и анионы.
- 2.13 Лабораторная работа № 13** Титриметрический анализ. Метод кислотно-основного титрования.
- 2.14 Лабораторная работа № 14** Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия.

## **2.15 Лабораторная работа № 15 Комплексные соединения. Комплексообразовательное титрование.**

### **1. КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ**

#### **1.1 Лекция №1 (2 ч)**

**Тема:** Предмет и задачи химии. История развития химических знаний. Основные понятия и законы химии.

##### **1.1.1 Вопросы лекции:**

**1. Представление о дифференциации и интеграции естественных наук.**

**2. Химия – одна из фундаментальных наук о природе.**

**3. Предмет и задачи химии.**

**4. Химическое и сельскохозяйственное производства и проблема охраны биосферы.**

**5. Основное содержание атомно-молекулярного учения.**

**6. Простые и сложные вещества. Химический элемент. Валентность.**

**7. Атомные и молекулярные массы. Моль. Постоянная Авогадро. Молярная масса.**

**8. Стехиометрические законы:**

- закон сохранения массы веществ;
- закон постоянства состава веществ;
- закон Авогадро;
- закон эквивалентов.

##### **1.1.2 Краткое содержание вопросов**

**1. Представление о дифференциации и интеграции естественных наук.**

Предметом изучения общественных наук является человеческое общество и законы его развития, а также явления, так или иначе связанные с человеческой деятельностью.

Предметом изучения естественных наук является окружающая нас Природа, т. е. различные виды материи, формы и законы их движения, их связи. Система естественных наук, взятых в их взаимной связи, как целое, образует основу одной из основных областей научных знаний о Миров – естествознания.

Ближайшей, или непосредственной, целью естествознания является познание объективной Истины, поиск сущности явлений Природы, формулировка основных законов Природы, которая дает возможность предвидеть или создавать новые явления. Конечной целью естествознания является практическое использование познанных законов, сил и веществ Природы (производственно-прикладная сторона познания).

**2. Химия – одна из фундаментальных наук о природе.**

Химия изучает состав, свойства и превращения веществ, а также явления, которые сопровождают эти превращения.

Одно из первых определений химии как науки дал великий русский ученый М.В.Ломоносов: «Химическая наука рассматривает свойства и изменения тел...состав тел...объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит».

Свое оригинальное и очень точное определение химии дал другой великий русский химик Д.И.Менделеев в знаменитой книге «Основы химии». По Менделееву, химия - это учение об элементах и их соединениях.

Химия относится к естественным наукам, которые изучают окружающий нас мир. Она тесно связана с другими естественными науками: физикой, биологией, геологией. Многие разделы науки возникли на стыке этих наук: физическая химия, геохимия, биохимия и др.

В современной химии выделилось много самостоятельных разделов, наиболее важные из которых, кроме отмеченных выше, неорганическая химия, органическая химия,

химия полимеров, аналитическая химия, электрохимия, коллоидная химия и другие.

### **3. Предмет и задачи химии.**

Предметом изучения химии являются химические элементы (атомы), образуемые ими простые и сложные вещества (молекулы), их превращения и законы, которым подчиняются эти превращения.

Задачами изучения химии являются:

Формирование у обучающихся умения видеть и понимать ценность образования, значимость химических знаний для каждого человека.

Формирование целостного представления о мире и роли химии в создании современной научной картины мира.

Приобретение опыта разнообразной деятельности, познания и самопознания; ключевых компетентностей, имеющих универсальное значение для различных видов деятельности: решения проблем, принятия решений, поиска, анализа и обработки информации, навыков измерений, сотрудничества.

### **4. Химическое и сельскохозяйственное производства и проблема охраны биосферы.**

Во все времена химия служит человеку в его практической деятельности. Еще в древности возникли ремесла, в основе которых лежали химические процессы: получение металлов, стекла, керамики, красителей.

Большую роль играет химия в современной промышленности. Химическая и нефтехимическая промышленность являются важнейшими отраслями, без которых невозможно функционирование экономики.

Развитие многих отраслей промышленности связано с химией: металлургия, машиностроение, транспорт, электроника, легкая, пищевая промышленность - вот неполный список отраслей экономики, широко использующих химические продукты и процессы.

Исключительно большое значение химия имеет в сельском хозяйстве, которое использует минеральные удобрения, средства защиты растений от вредителей, регуляторы роста растений, химические добавки и консерванты к кормам для животных и другие продукты. Использование химических методов в сельском хозяйстве привело к возникновению смежных наук, например, агрохимии и биотехнологии, достижения которых в настоящее время широко применяются в производстве сельскохозяйственной продукции.

### **5. Основное содержание атомно-молекулярного учения.**

Атомно-молекулярная теория базируется на следующих законах и утверждениях:

Все вещества состоят из атомов

Атомы одного химического вещества (химический элемент) обладают одинаковыми свойствами, но отличаются от атомов другого вещества

При взаимодействии атомов образуются молекулы (гомоядерные — простые вещества, гетероядерные — сложные вещества)

При физических явлениях молекулы не изменяются, при химических происходит изменение их состава

Химические реакции заключаются в образовании новых веществ из тех же самых атомов, из которых состояли исходные вещества

### **6. Простые и сложные вещества. Химический элемент. Валентность.**

Латинское слово *elementum* использовали ещё античные авторы (Цицерон, Овидий, Гораций), причём почти в том же смысле, что и сейчас — как часть чего-то (речи, образования и т. п.). Древнее изречение гласило: «Слова состоят из букв, тела из элементов». Отсюда — одно из возможных происхождений этого слова — по названию ряда согласных латинских букв L, M, N (*el—em—en*). М.В. Ломоносов элементами называл атомы.

Химический элемент — это одинаковый вид атомов, характеризующийся

определенным зарядом ядра и присущим только ему строением электронных оболочек. Каждый химический элемент имеет свои название и символ, которые приводятся в Периодической системе элементов Дмитрия Ивановича Менделеева.

Формой существования химических элементов в свободном виде являются простые вещества (одноэлементные)

Простые вещества – в-ва, состоящие из атомов одного эл-та ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Na...$ )

Сложные в-ва – в-ва, состоящие из атомов разных эл-тов ( $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ )

Понятие валентности возникло в химии в середине 19 века. Д.И. Менделеев установил связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе. Валентность элемента – это способность его атомов соединяться с другими атомами в определённых соотношениях.

- способность атома присоединять или замещать определенное число др. атомов или атомных групп с образованием хим. связи.

Поскольку электроны внутр. оболочек атома не участвуют в образовании хим. связей, макс. валентность элемента считают равной числу электронов во внеш. электронной оболочке атома. Способность атомов данного элемента соединяться друг с другом или с атомами других элементов может выражаться и другими способами – ковалентностью (число химических связей, образуемых атомом данного соединения) или координационным числом (число атомов, непосредственно окружающих данный атом).

**7. Атомные и молекулярные массы. Моль. Постоянная Авогадро. Молярная масса.**

Под относительной атомной массой элемента понимают массу его атома, выраженную в атомных единицах массы (а.е.м.). СТР. 47

В качестве относительной молекулярной массы элемента понимают массу его молекулы, выраженную в атомных единицах массы. СТР. 48

Моль. Постоянная Авогадро. СТР. 49.

Масса 1 моль данного вещества называется его мольной массой (выражается в г/моль). Относительной плотностью первого газа по отношению ко второму называется отношение массы первого газа к массе того же объёма второго газа, взятого при одной температуре и одинаковом давлении.

**8. Стехиометрические законы:**

- закон сохранения массы веществ;
- закон постоянства состава веществ;
- закон Авогадро;
- закон эквивалентов.

Закон Сохранения массы, исторически сложившееся в химии название закона, по которому общая масса (вес) веществ, вступающих в реакцию, равна общей массе (весу) продуктов реакции. з. С. м. был открыт М. В. Ломоносовым в 1748 и им же экспериментально подтвержден в 1756 на примере обжигания металлов в запаянных сосудах.

Закон Постоянства состава, один из основных законов химии: каждое определённое химическое соединение, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же элементов, причём отношения их масс постоянны, а относительные количества их атомов выражаются целыми числами. Например, вода содержит (по массе) 11,19% Н и 88,81% О, её молекулярная масса равна 18,016; это отвечает формуле  $H_2O$ , в которой на 2 атома Н приходится 1 атом О

Закон Авогадро. Установлен итальянским физиком Авогадро в 1811 г. Одинаковые объёмы любых газов, отобранные при одной температуре и одинаковом давлении, содержат одно и то же число молекул. Таким образом, можно сформулировать понятие количества вещества: 1 моль вещества содержит число частиц, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$  (называемое постоянной Авогадро) или содержит столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12г изотопа

углерода  $12C$ . Следствием этого закона является то, что 1 моль любого газа занимает при нормальных условиях ( $P_0 = 101,3 \text{ кПа}$  и  $T_0 = 298 \text{ К}$ ) объём, равный 22,4 л.

Под эквивалентом элемента понимают такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой. Эквивалент водорода  $\text{ЭН}$  всегда равен 1, а эквивалент кислорода  $\text{ЭО} = 8$ .

Эквивалент элемента равен:  $\text{Эм} = \frac{M}{CO}$ , где:  $M$  – мольная масса элемента;  $CO$  – степень окисления элемента (валентность) в соединении.

Эквивалент кислоты равен:  $\text{Эм} = \frac{M}{x}$ , где:  $M$  – мольная масса кислоты;  $x$  – основность кислоты.

Эквивалент основания равен:  $\text{Эм} = \frac{M}{y}$ , где:  $M$  – мольная масса основания;  $y$  – кислотность основания.

Эквивалент соли равен:  $\text{Эм} = \frac{M}{z \cdot x}$ , где:  $M$  – мольная масса соли;  $z$  – валентность катиона;  $x$  – количество атомов катиона в соединении.

Примеры: эквивалент кислорода равен:  $\text{Эо} = \frac{16}{2} = 8$  г-экв; эквивалент угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  равен:  $\text{ЭН}_2\text{CO}_3 = \frac{62}{2} = 31$  г-экв; эквивалент едкого натра  $\text{NaOH}$  равен:  $\text{ЭNaOH} = \frac{40}{1} = 40$  г-экв

Закон эквивалентов. Отношение масс (или объёмов) взаимодействующих друг с другом веществ прямо пропорционально их эквивалентным массам (объёмам). Математически это можно записать следующим образом:

$$\frac{\text{Э}_1}{\text{Э}_2} = \frac{m_1}{m_2}, \text{ где}$$

$\text{Э}_1, \text{Э}_2$  – эквиваленты (эквивалентные массы) элементов;  $m_1, m_2$  – реальные массы (не мольные массы) веществ, например в граммах.

**1.2 Лекция № 2** (в интерактивной форме) Строение атома и периодический закон Д.И. Менделеева. Химическая связь. Строение молекул (2ч.).

### 1.2.1 Вопросы лекции:

**1. Состав атомов. Изотопы и изобары.**

**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.**

**6. Теория химического строения. Типы и виды химической связи.**

**7. Гибридизация атомных орбиталей. Форма молекулы.**

### 1.2.2. Краткое содержание вопросов

**1. Состав атомов. Изотопы и изобары.**

Согласно современным представлениям, атомные ядра состоят из элементарных частиц: протонов и нейтронов. В ядре сосредоточена почти вся атомная масса, так как масса электронов в сравнении с массами протонов и нейтронов пренебрежимо мала.

Таблица 1

Элементарная частица	Масса частиц, а.е.м.	Заряд частицы
Протон p	1,0073	+1

Нейтрон n	1,0087	
Электрон	1/1823	

Сумма числа протонов и нейтронов, содержащихся в ядре атома, называется массовым числом атома  $A$ . Так как массы протонов и нейтронов примерно равны единице, а вся масса атома сосредоточена в ядре, то и массовое число атома приближенно равно его относительной атомной массе  $A_r$ :

Число протонов в ядре определяет величину положительного заряда ядра, чему соответствует порядковый номер элемента  $Z$ . Порядковый номер и массовое число атома условились проставлять слева от индекса элемента: порядковый номер – снизу, массовое число – сверху, например,

Элементы, у которых ядра содержат одинаковое число протонов и разное число нейтронов, то есть, у которых порядковый номер одинаков, а массовые числа различны, называют изотопами.

Элементы, у которых ядра содержат разное число протонов и одинаковое суммарное число протонов и нейтронов, то есть у которых порядковые номера различаются, а массовые числа одинаковы, называются изобарами.

Элементы, у которых ядра содержат одинаковое число нейтронов и разное число протонов, называются изотонами.

## **2. Квантово-механическая модель атома.**

- **главное квантовое число;**
- **орбитальное квантовое число;**
- **магнитное квантовое число;**
- **спиновое квантовое число.**

Каждой АО соответствует область пространства определённого размера, формы и ориентации, равноценная понятию электронного облака. Электронное облако не имеет чётких границ, в связи с этим введено понятие граничная поверхность, т.е. поверхность с равной электронной плотностью, ограничивающая объём, который включает 90% заряда и массы электрона. Форма и размер граничной поверхности считается формой и размером электронного облака.

*Главное квантовое число* –  $n$  определяет энергию АО и номер энергетического уровня, на котором находится электрон (т.е. допустимые уровни энергии электрона) и может принимать значения от единицы до бесконечности.

*Орбитальное квантовое число* –  $\ell$  определяет форму АО и энергетический подуровень (т.е. квантование вытянутости эллиптической орбиты) и может принимать значения от нуля до  $n-1$ .

*Магнитное квантовое число* –  $m_\ell$  определяет пространственную ориентацию данной АО и отчасти её форму (т.е. ориентацию электронных облаков в пространстве) и может принимать значения от  $-\ell \dots 0 \dots +\ell$ .

*Спиновое квантовое число* –  $m_s$  характеризует собственный момент импульса и связанный с ним магнитный момент (т.е. вращение электрона вокруг оси), и может принимать значения  $\pm 1/2$ .

Число АО в пределах энергетического подуровня определяется числовым значением магнитного квантового числа  $(2\ell+1)$ . Число АО в пределах всего энергетического уровня равно сумме АО всех его подуровней.

## **3. Распределение электронов в атоме:**

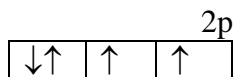
- **Принцип минимума энергии. Правило Клечковского;**
- **Принцип Паули;**
- **Правило Хунда.**

При заполнении АО действует *принцип Паули (или запрет Паули)*, согласно которому в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковые. Основным следствием этого принципа является то, что на одной АО не

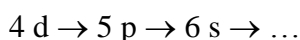
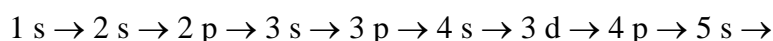
может находиться более двух электронов. Состояние электронов в атоме должно отличаться значением хотя бы одного квантового числа. *При переходах электронов с одной орбиты на другую атом поглощает или излучает энергию.*

Принцип Паули определяет ёмкость (максимальное число электронов) энергетических уровней и подуровней, которая соответственно равна  $2n^2$  и  $2(2\ell + 1)$  т.е. удвоенному числу АО.

Заполнение энергетических подуровней подчиняется *правилу Хунда*, согласно которому *устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально.* Например, четыре валентных р – электрона атома кислорода размещаются в квантовых ячейках следующим образом:



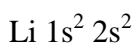
Закономерная последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней в атомах с увеличением порядкового номера элемента выражается *правилами Клечковского*, которые называют правилом суммы  $n + \ell$ . Согласно *I-му правилу Клечковского*, *при росте заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к орбитальям с большим значением этой суммы.* При одинаковом значении этой суммы порядок заполнения электронами энергетических подуровней определяется *II-ым правилом Клечковского*: *при одинаковых значениях суммы главного и орбитального квантовых чисел заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа.* Т.о. первым заполняется подуровень с меньшим значением  $n$  в этой сумме:



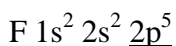
#### 4. Электронные конфигурации атомов и ионов. Способы записи электронных конфигураций.

Правила Клечковского позволяют заранее предвидеть появление в периодической системе Д.И. Менделеева рядов из d -, а затем из f - элементов, которые находятся между s – и p – элементами больших периодов.

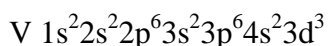
Принадлежность элемента к электронному семейству определяется характером заполнения энергетических подуровней: s- элементы – заполнение внешнего s - подуровня при наличии на предвнешнем уровне двух или восьми электронов, например:



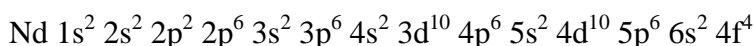
p- элементы – заполнение внешнего p- подуровня, например:



d- элементы – заполнение предвнешнего d- подуровня, например:



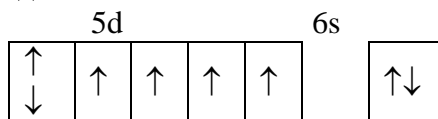
f- элементы – заполнение f- подуровня второго снаружи уровня, например:



Если на валентных энергетических уровнях имеются вакантные АО, то при возбуждении атома (получении ими порции энергии) становится возможным «разъединение» валентных электронов, то есть их переходы с тех подуровней, где все АО заняты полностью ( $\downarrow\uparrow$ ) или частично ( $\downarrow$ ) на другие валентные подуровни того же уровня, имеющие незаполненные АО. При этом с тех АО, которые в основном (соответствующем минимальной энергии атома) состоянии были заняты полностью, «уходит» по одному электрону последовательно, т.е. возможно несколько возбуждённых состояний.



Возбуждение меняет валентное состояние атома (число его неспаренных электронов). Например, валентными электронами атома осмия в основном состоянии являются следующее:  $5d^6 6s^2$ . Их распределение по квантовым ячейкам:



(атом осмия находится в 4-валентном состоянии).

При этом как на пятом, так и на шестом уровнях имеются вакантные АО. Получение атомом осмия двух последовательных порций энергии приводит к следующим возбуждённым состояниям - атом осмия находится: 1) в шести валентном состоянии; 2) в 8 - валентном состоянии.

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

Знание электронного и ядерного строения атомов позволило провести исключительно полезную систематизацию химических факторов, что облегчило понимание и изучение химии.

Так, расположение элементов по рядам и столбцам в периодической системе - прямое следствие электронного строения атомов. Число электронов внешнего слоя определяет номер группы. Номер заполняемого внешнего слоя определяет период.

При рассмотрении изменения свойств элементов в периодической системе принято характеризовать изменение их металличности или неметалличности.

Металличность или неметалличность элемента в основном определяется взаимодействием внешних валентных электронов с ядром атома. Она зависит от таких характеристик атома, как число электронов на внешней оболочке, радиус атома и заряд ядра атома.

Вдоль периодов увеличивается число электронов на внешней оболочке атома, увеличивается заряд ядра и уменьшается радиус атома. Все это увеличивает притяжение валентных электронов к ядру и затрудняет их отрыв. Поэтому металлические свойства в периодах слева направо ослабевают.

В группах сверху вниз при неизменном количестве валентных электронов их притяжение к ядру ослабевает за счет увеличения радиуса атома (возрастает число электронных слоев). Это явление преобладает над увеличением притяжения электронов за счет возрастания заряда ядра, что приводит к возрастанию металлических свойств сверху вниз.

### **6. Теория химического строения. Типы и виды химической связи.**

Химическая связь – это вид межатомных взаимодействий в молекулах, ионах, кристаллах, характеризуемый определенной энергией. При всем многообразии химических связей их природа едина и носит электростатический характер.

Механизм образования химической связи может быть смоделирован различными способами. Простейшим является метод валентных связей (ВС), предложенный Льюисом.

Метод валентных связей рассматривает химическую связь как результат притяжения ядер двух атомов к одной или нескольким общим для них электронным парам. Такая двух электронная и двух центровая связь, локализованная между двумя атомами, называется ковалентной.

Принципиально возможны два механизма образования ковалентной связи:

1. спаривание электронов двух атомов при условии противоположной ориентации их спинов;
2. донорно-акцепторное взаимодействие, при котором общей становится готовая электронная пара одного из атомов (донора) при наличии энергетически выгодной свободной орбитали другого атома (акцептора).

### **7. Гибридизация атомных орбиталей. Форма молекулы.**

Гибридизацией называется гипотетический процесс смешения различного типа, но близких по энергии орбиталей данного атома с возникновением того же числа новых (гибридных<sup>1</sup>) орбиталей, одинаковых по энергии и форме.

Гибридизация атомных орбиталей происходит при образовании ковалентных связей.

Гибридные орбитали имеют форму объёмной несимметричной восьмёрки, сильно вытянутой в одну сторону от атомного ядра: .

Такая форма обуславливает более сильное, чем в случае чистых атомных орбиталей, перекрывание гибридных орбиталей с орбиталями (чистых или гибридных) других атомов и приводит к образованию более прочных ковалентных связей. Поэтому энергия, затрачиваемая на гибридизацию атомных орбиталей, с избытком компенсируется выделением энергии за счёт образования более прочных ковалентных связей с участием гибридных орбиталей. Название гибридных орбиталей и тип гибридизации определяются числом и типом участвующих в гибридизации атомных орбиталей, например:  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -,  $sp^2d$ - или  $sp^3d^2$ -гибридизация.

Направленность гибридных орбиталей, а следовательно, и геометрия молекулы зависят от типа гибридизации. На практике обычно решается обратная задача: вначале экспериментально устанавливается геометрия молекулы, после чего описывается тип и форма гибридных орбиталей, участвующих в её образовании.

### 1.3 Лекция №3 (2 ч)

**Тема:** (в интерактивной форме) Общая характеристика растворов. Растворимость веществ. Способы выражения и определения концентрации растворов.

#### 1.3.1 Вопросы лекции:

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

#### 1.3.2 Краткое содержание вопросов

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

Еще в средние века алхимикам хорошо было известно правило: “*Similia similibus solvuntur*”, что означает “Подобное растворяется в подобном”. В описаниях химических процессов они всегда указывали концентрации и способы приготовления исходных растворов. *Растворами называют* гомогенные фазы, состав и свойства которых может изменяться в определенных, часто весьма широких пределах.

По характеру агрегатного состояния растворы могут быть газообразными, жидкими и твердыми. Обычно компонент, который в данных условиях находится в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор, считают растворителем, остальные составляющие раствора – растворенными веществами. В случае одинакового агрегатного состояния компонентов растворителем считают тот компонент, который преобладает в растворе.

В зависимости от размеров частиц растворы делятся на истинные и коллоидные. В истинных растворах (часто называемых просто растворами) растворенное вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня, частицы растворенного вещества не видимы ни визуальным, ни под микроскопом, свободно передвигаются в среде растворителя. Истинные растворы – термодинамически устойчивые системы,

неограниченно стабильные во времени. Все газовые смеси, включая воздушную атмосферу, являются истинными растворами со свойствами, близкими к идеальным.

Концентрация насыщенного раствора определяется растворимостью вещества при данной температуре. Растворы с меньшей концентрацией называются ненасыщенными.

**Коллигативными свойствами раствора** называются свойства, зависящие от концентрации частиц растворенного вещества и мало или совсем не зависящие от природы растворителя. К таким свойствам относят:

- *давление насыщенного пара растворителя;*
- *понижение температуры замерзания раствора;*
- *повышение температуры кипения раствора;*
- *осмотическое давление.*

## **2. Теории растворов: химическая и физическая.**

### **Физическая теория растворов.**

Была открыта Якобом Г. Вант-Гоффом и Свате А.Аррениусом.

Суть теории растворов: растворитель – химическая индифферентная среда, в которой равномерно распределены частицы растворенного вещества. Теория не предполагает наличие межмолекулярных связей между растворителем и растворенным веществом.

Под эту теорию подходят только идеальные растворы, где компоненты растворителя никак не воздействуют на растворимое соединение. Примером являются газовые растворы, где нереагирующие между собой газы смешиваются друг с другом в неограниченных количествах. Все физические данные (температура кипения и плавления, давление, теплоемкость) вычисляется исходя из свойств всех соединений, входящих в состав.

**По закону Дальтона:** *общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений ее компонентов:*

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

### **Химическая теория растворов.**

**Химическую (сольватную) теорию растворов** описал Д.И. Менделеев. Суть заключается в следующем: частицы растворителя и растворенного вещества реагируют друг с другом, в результате чего получаются нестойкие соединения переменного состава – гидраты (**сольваты**). Основные связи тут – водородные.

Вещество может распадаться на слои (растворяться) в случае полярного растворителя (воды). Ярким примером является растворение поваренной соли.

Также может протекать реакция между компонентами смеси:  
$$H_2O + Cl_2 = HCl + HOCl,$$

В ходе процесса растворения происходит изменение состава и объема реакционной смеси, т.к. протекают 2 процесса: разрушение структуры растворяемого вещества и химическая реакция между частицами. Оба процесса идут с изменением энергии.

Тепловые эффекты могут быть экзотермическими и эндотермическими (с выделением и поглощением энергии).

Соединения с частицами растворителя называются **гидратами**.

Кристаллические вещества, в состав которых входят гидраты, называются **кристаллогидратами** и имеют различную окраску. Например, кристаллогидрат сульфата меди:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Раствор кристаллогидрата синий. Если рассмотреть кристаллогидрат кобальта  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , то он обладает розовым цветом,  $CoCl_2 \cdot 4H_2O$  – красный,  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  – сине-фиолетовый,  $CoCl_2 \cdot H_2O$  – темно-синий, а безводный раствор хлорида кобальта – бледно-синего цвета.

## **3. Пересыщенные растворы.**

Насыщенный раствор – это раствор, который содержит максимальное количество растворяемого вещества при данных условиях. При добавлении вещества в такой раствор вещество больше не растворяется.

Ненасыщенный раствор – это раствор, который содержит меньше растворимого вещества, чем насыщенный при данных условиях. При добавлении вещества в такой раствор вещество еще растворяется.

Иногда удается получить раствор, в котором растворенного вещества содержится больше, чем в насыщенном растворе при данной температуре. Такой раствор называется пересыщенным. Этот раствор получают при осторожном охлаждении насыщенного раствора до комнатной температуры. Пересыщенные растворы очень неустойчивы. Кристаллизацию вещества в таком растворе можно вызвать путем потирания стеклянной палочкой стенок сосуда, в котором находится данный раствор. Этот способ применяется при выполнении некоторых качественных реакций.

Растворимость вещества может выражаться и молярной концентрацией его насыщенного раствора.

Пересыщенные растворы и переохлажденные расплавы то или иное время могут находиться в неравновесных условиях без видимых изменений. В них не наблюдается появление новой фазы. Система, по крайней мере, внешне, остается гомогенной. Она находится в метастабильном состоянии. Время, в течение которого система находится в таком состоянии, зависит от устойчивости раствора или расплава.

#### **4. Осмос.**

Осмотическое давление. Осмотическое давление – это такое давление, которое нужно приложить к раствору, отделенному от растворителя полупроницаемой перегородкой, чтобы наступило состояние равновесия. Процесс осмоса, в свою очередь, характеризуется самопроизвольным проникновением молекул растворителя через полупроницаемые перегородки.

В 1886 г. Вант-Гофф сформулировал закон (закон Вант-Гоффа), согласно которому «в разбавленном растворе растворенное вещество ведет себя подобно идеальному газу» и показал, что для растворов неэлектролитов невысоких концентраций осмотическое давление  $P_{ос}$  равно:

$P_{ос} = C \cdot R \cdot T = 103 \cdot (m/M) \cdot R \cdot T$ , где  $C$  – молярность, моль/м<sup>3</sup>;  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура раствора, К.

Для растворов электролитов величина  $P_{ос}$  составляет:

$$P_{ос} = i \cdot C \cdot R \cdot T,$$

где  $i$  – изотонический коэффициент, показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора выше нормального. Для каждого раствора этот коэффициент определяется экспериментально.

#### **5. Замерзание и кипение растворов.**

Понижение температуры замерзания раствора (криоскопия). Из всех коллигативных свойств чаще других используются криоскопические измерения ввиду простоты и высокой точности измерения температуры замерзания. Последняя обычно измеряется с помощью специальных метастатических ртутных термометров (термометров Бекмана) с ценой деления 0.01 К. Такие термометры имеют шкалу только на 5 К, но снабжены дополнительным резервуаром для ртути, позволяющим настроить его на любые абсолютные температуры от 260 до 380 К.

Понижение температуры замерзания можно найти как:

$t_{зам} = i \cdot K \cdot m$ , где  $m$  – моляльность;  $K$  – криоскопическая константа, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды  $K = 1.86$ , для бензола  $K = 5.07$ .

Повышение температуры кипения раствора (эбуллиоскопия). Помимо криоскопического метода в химии применяется эбуллиоскопический метод, основанный на измерении температуры кипения растворов.

Повышение температуры кипения можно найти как:

$t_{кип}=i \cdot E \cdot m$ , где  $m$  – моляльность;  $E$  – эбуллиоскопическая константа, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды  $E=0.52$ , для бензола  $E=2,6$ .

Оба рассмотренные методы позволяют определять молекулярные массы веществ.

Концентрация растворов выражается отношением массы, числа молей или числа эквивалентов растворенного вещества, приходящегося на массу, общее количество молей или объем всего раствора или только растворителя. Растворенными веществами при одинаковом агрегатном состоянии компонентов обычно считаются компоненты, находящиеся в недостатке, в то время как компонент, находящийся в избытке, считается растворителем. При разных агрегатных состояниях компонентов раствора растворителем обычно считается компонент, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора.

## **6. Способы выражения концентрации растворов. Титриметрический метод определения концентрации растворов.**

Количественной характеристикой раствора служит его концентрация, то есть количество растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя. Различают массовую долю, молярную и нормальную концентрации. В аналитической химии наряду с общими химическими понятиями широко используют ряд таких понятий, которые присущи только ей и помогают характеризовать состав раствора. К ним относятся титр, эквивалент, титр по определяемому веществу. Рассмотрим каждый из способов определения концентрации вещества.

1. *Массовая доля ( $\omega$ )* - отношение массы соответствующего компонента в растворе к общей массе этого раствора. Выражается в единицах или процентах.

$$\omega(x) = m(x) / m(\text{раствора})$$

Численно массовая доля равна числу граммов вещества, растворенного в 100г раствора.

2. *Молярная концентрация ( $C_m$ )* - отношение количества растворенного вещества к объему раствора. Численно ( $C_m$ ) равна количеству молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л. раствора). Выражается она в моль/л. Сокращенно пишут М. Например, 2М (NaOH).

$$C_m = n(x) / V$$

1 моль/л = 1М раствор – одномолярный раствор (в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества);

0,1М – децимолярный раствор;

0,01М – сантимольный раствор;

0,001М – миллимолярный раствор.

3. *Нормальная концентрация* (молярная концентрация эквивалента,  $C_N$ )- количество моль- эквивалентов вещества, содержащегося в 1 л раствора.

$$C_N = n_{эkv}(x) / V$$

Единица измерения моль-эkv/л, Сокращенно обозначается буквой N. Например, 0.1N HCl означает, что в 1 литре такого раствора содержится 0,1моль- эквивалент HCl.

4. *Титр ( $T$ )*- масса растворенного вещества, содержащаяся в 1 мл раствора, выраженная в граммах. Определяется по формуле:

$$T = C_N \cdot M_{эkv} / 1000$$

Раствор с известным титром называется титрованным раствором.

### **1.4 Лекция № 4 (2 ч)**

**Тема:** (в интерактивной форме) Теория электролитической диссоциации.

#### **1.4.1 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.**

#### **1.4.2 Краткое содержание вопросов**

##### **1. Процесс диссоциации в водных растворах.**

Все вещества принято условно делить по их поведению в растворах на две категории: а) вещества, растворы которых проводят электрический ток (электролиты); б) вещества, растворы которых не проводят ток (неэлектролиты). К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. К неэлектролитам относятся многие органические соединения, например кетоны, углеводы. Распад электролитов на ионы при растворении в воде называют электролитической диссоциацией. Для объяснения свойств растворов электролитов была разработана теория электролитической диссоциации. При изучении данной темы необходимо уяснить ее основные положения:

1. При растворении в воде электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. Процесс диссоциации является обратимым.

2. Под действием электрического тока положительные ионы (катионы) движутся к катоду, отрицательные (анионы) - к аноду.

3. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации электролита и температуры.

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

Степень диссоциации  $\alpha$  - это отношение числа молекул, распавшихся на ионы ( $N'$ ), к общему числу растворенных молекул ( $N$ ).

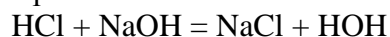
На основе значения степени диссоциации приведите примеры сильных и слабых электролитов. Важной количественной характеристикой процесса диссоциации является константа диссоциации электролита, которая определяется как отношение произведений концентрации ионов, образующихся при диссоциации, к концентрации исходных частиц.

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации называют законом разведения Оствальда:

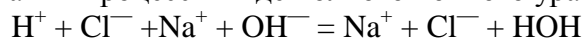
$$K = (\alpha^2 / 1 - \alpha) \cdot C$$

##### **3. Ионно-молекулярные уравнения.**

Рассмотрим пример нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, например:



Процесс представлен в виде молекулярного уравнения. Известно, что как исходные вещества, так и продукты реакции в растворе полностью ионизированы. Поэтому представим процесс в виде полного ионного уравнения:



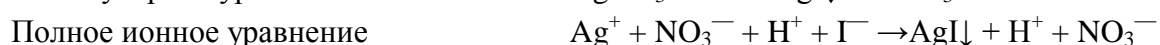
После «сокращения» одинаковых ионов в левой и правой частях уравнения получаем сокращенное ионное уравнение:



Мы видим, что процесс нейтрализации сводится к соединению  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  и образованию воды.

При составлении ионных уравнений следует помнить, что в ионном виде записываются только сильные электролиты. Слабые электролиты, твердые вещества и газы записываются в их молекулярном виде.

Далее рассмотрим реакцию осаждения. Смешаем водные растворы  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{HI}$ :



Процесс осаждения сводится к взаимодействию только  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  и образованию нерастворимого в воде  $\text{AgI}$ .

Чтобы узнать способно ли интересующее нас вещество растворяться в воде, необходимо воспользоваться таблицей растворимости.

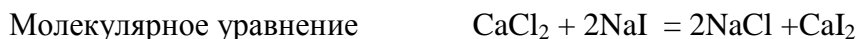
**РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ**

ИОНЫ	$\text{H}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$
$\text{OH}^-$		Р	Р	Р	—	Р	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н	Н
$\text{NO}_3^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р
$\text{F}^-$	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	М	Р	Р	М	Р	—	М	М	Н	М	М
$\text{Cl}^-$	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р
$\text{Br}^-$	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Р	Р	Р	Р
$\text{I}^-$	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	—	Н	Н	Р	—	Р	Р
$\text{S}^{2-}$	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—
$\text{SO}_3^{2-}$	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	Н	М	Н	—	Н	—	—	—	М	—	—	—
$\text{SO}_4^{2-}$	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р
$\text{CO}_3^{2-}$	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	—	—	Н	Н	—	—	—
$\text{SiO}_3^{2-}$	Н	—	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	—	—	Н	—	—	—
$\text{PO}_4^{3-}$	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р

Рассмотрим третий тип реакций, в результате которой образуется летучее соединение. Это реакции взаимодействия карбонатов, сульфитов или сульфидов с кислотами. Например,



При смешении некоторых растворов ионных соединений, взаимодействия между ними может и не происходить, например



Сокращенное ионное уравнение отсутствует

Итак, подводя итог, отметим, что химические превращения наблюдаются в случаях, если соблюдается одно из следующих условий:

- Образование неэлектролита. В качестве неэлектролита может выступать вода.
- Образование осадка.
- Выделение газа.
- Образование слабого электролита, например уксусной кислоты.
- Перенос одного или нескольких электронов. Это реализуется в окислительно – восстановительных реакциях.
- Образование или разрыв одной или нескольких ковалентных связей.

#### 4. Диссоциация воды. Водородный показатель.

Одним из слабых электролитов является вода. Выражение константы диссоциации для воды выглядит следующим образом:  $K = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ , так как ее концентрация при диссоциации остается практически постоянной. Это выражение носит название ионного произведения воды.

В чистой воде  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ . Используя значение ионного произведения воды, находим  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$  моль/л.

При добавлении к воде кислоты, концентрация ионов водорода в растворе увеличится, а концентрация ионов  $\text{OH}^-$  уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация  $\text{OH}^-$  увеличится, а  $\text{H}^+$  уменьшится.

Концентрации ионов водорода в растворах разной кислотности могут изменяться на много порядков. Для удобства часто используют более гладко изменяющуюся величину, а именно логарифм концентрации ионов водорода-так называемый водородный показатель (рН):

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

Для вычисления рН многоосновных слабых и сильных кислот, средних, кислых солей учитывают различные ступени диссоциации и используют специализированные формулы по определению рН растворов.

Водородный показатель (рН) играет важную роль в биологических и технологических процессах. Так, активность различных ферментов живых организма, а также специфика происходящих в тканях биохимических процессов тесно связана с узким интервалом рН. Использование растениями различных питательных элементов из почвы в значительной мере зависит от рН почвенного раствора. Поэтому необходимо уметь определять значение водородного показателя, используя для этого различные способы.

### 5. Смещение ионных равновесий.

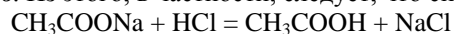
Ионное равновесие, как и любое другое, смещается при изменении концентрации одного из ионов. Например, если в раствор уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению



ввести какую-либо соль этой кислоты и тем самым увеличить концентрацию ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , то в соответствии с принципом Ле-Шателье \* равновесие смещается влево. Отсюда следует, что введение в раствор слабого электролита \* одноименных ионов (т.е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) уменьшает степень диссоциации \* этого электролита.

Аналогично нарушается равновесие в случае малорастворимого электролита (соли). Например, если к насыщенному раствору сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  добавить другой, хорошо растворимый сульфат ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), то вследствие увеличения концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  равновесие сместится в сторону образования кристаллов (образуется осадок  $\text{CaSO}_4$ ). Этот процесс прекратится, когда произведение концентраций  $[\text{Ca}^{2+}]$  и  $[\text{SO}_4^{2-}]$  станет равно произведению растворимости \*, т.е. установится новое состояние равновесия.

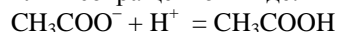
На основании рассмотренных примеров можно сделать следующий вывод: *реакции в растворах электролитов всегда идут в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых веществ*. Из этого, в частности, следует, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей:



Суть этой реакции более точно отражается ионно-молекулярным уравнением, где формулы слабых электролитов записаны в виде молекул, а сильных – в виде ионов:

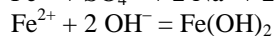
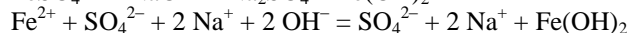
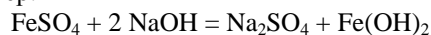


или в сокращенном виде:



Аналогично протекают реакции между сильными основаниями и солями слабых оснований.

Например:



## 1.5 Лекция № 5 (2 часа)

**Тема:** Гидролиз солей. Ионное произведение воды, рН. Методы определения рН.

### 1.5.1 Вопросы лекции:

1. Количественная характеристика гидролиза
2. Алгоритм написания уравнений гидролиза.
3. Факторы, влияющие на степень гидролиза.
4. Практическое применение гидролиза

### 1.5.2 Краткое содержание вопросов

#### 1. Количественная характеристика гидролиза

Количественно гидролиз солей может быть охарактеризован степенью гидролиза и константой гидролиза.

**h** - *степень гидролиза* показывает, какая часть соли прогидролизовалась, то - есть превратилась в свои составляющие. Измеряется в процентах или долях единицы.

Степень гидролиза не является константой.



$$t^{\circ}\text{C} \uparrow h$$

$$t^{\circ}\text{C} \downarrow h$$

$$C_{\text{B}} \downarrow h$$

$$C_{\text{B}} \uparrow h$$

Изменяется с температурой, зависит от концентрации

**$K_{\Gamma}$  - константа гидролиза** - константа равновесия обратимой реакции.

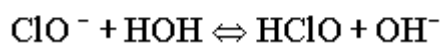
$$t^{\circ}\text{C} \uparrow h$$

$$t^{\circ}\text{C} \downarrow h$$

Зависит от температуры, но не зависит от концентрации

раствора.

Рассмотрим соль гипохлорит натрия, образованную сильным основанием и слабой кислотой:



Константа равновесия данной обратимой реакции равна:

$$K_p = \frac{[\text{HClO}]_p \cdot [\text{OH}^-]_p}{[\text{ClO}^-]_p \cdot [\text{H}_2\text{O}]_p}$$

Поскольку вода - очень слабый электролит, её равновесную концентрацию можно считать константой:

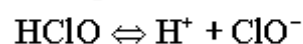
$$K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}]_p = K_{\Gamma}$$

В результате перемножения двух констант получается новая константа - константа гидролиза соли.

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HClO}]_p \cdot [\text{OH}^-]_p}{[\text{ClO}^-]_p}$$

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

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HClO}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{ClO}^-] [\text{H}^+]}$$



$$K_{\text{гHClO}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

$$K_{\Gamma \text{ NaClO}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{гHClO}}}$$

Константа гидролиза соли, образованной сильным гидроксидом и слабой кислотой, равна ионному произведению воды, делённому на  $K_{\text{г}}$  слабой кислоты.

$K_{\Gamma}$  соли, образованной слабым гидроксидом и сильной кислотой, равна ионному произведению воды, делённому на константу диссоциации гидроксида.

$$K_{\text{г NH}_4\text{Cl}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{г NH}_4\text{OH}}}$$

слабое    слабая



$$K_{\text{г NH}_4\text{CH}_3\text{COO}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{г NH}_4\text{OH}} \cdot K_{\text{г CH}_3\text{COOH}}}$$

Константа гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, равняется константе воды, делённой на произведение константы диссоциации основания на константу диссоциации кислоты.

## 2. Алгоритм написания уравнений гидролиза.

Изучая молекулярно-дисперсные системы (истинные растворы) большие трудности вызывает написание уравнений реакций гидролиза. Поэтому приводится алгоритм написания реакций гидролиза:

1. Написать уравнение электролитической диссоциации соли.
2. Для полученных в первой реакции катионов и анионов написать соответствующие им кислоту и основание.
3. Выбрать гидролизующиеся ионы. Для этого по таблице степеней или констант диссоциации определить силу кислоты или основания. Ионы, которым соответствуют сильные электролиты, гидролизу не подвергаются.
4. Записать формулы продуктов гидролиза.
5. Составить сокращенное ионное уравнение гидролиза.
6. Отметить реакцию среды.
7. Еще раз переписать все имеющиеся в растворе ионы (гидролизированные и не подвергшиеся гидролизу).
8. Составить формулы молекул из имеющихся ионов.
9. Составить молекулярное уравнение гидролиза.

## 3. Факторы, влияющие на степень гидролиза.

### 1. Природа соли

Чем слабее основание и кислота, образующие соль, тем она сильнее гидролизуется.

### 2. Концентрация соли

При разбавлении степень гидролиза растет, так как растет число молекул воды, являющихся исходным веществом в реакции гидролиза, поэтому, по принципу Ле Шателье, равновесие смещается вправо

### 3. Температура

Гидролиз является эндотермическим процессом, поэтому при повышении температуры степень гидролиза увеличивается, так как равновесие смещается вправо.

### 4. Присутствие одноименных ионов

Если в раствор соли, имеющий кислую реакцию, добавить кислоту (т.е. ионы  $\text{H}^+$ ), то равновесие сместится влево и гидролиз ослабится.

Если добавить щелочь (т.е. ионы  $\text{OH}^-$ ), катионы  $\text{H}^+$  будут связываться в молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , и равновесие сместится вправо. Гидролиз усилится.

Аналогично, если в раствор соли, имеющий щелочную реакцию, добавить щелочь, гидролиз ослабится, а при добавлении кислоты – усилится.

Часто необходимо подавить гидролиз. Для этого растворы солей следует хранить в концентрированном виде при низких температурах.

## 4. Практическое применение гидролиза

На практике с гидролизом мы сталкиваемся, например при приготовлении растворов гидролизующихся солей (ацетат свинца, например). Обычная “методика”: в

колбу наливается вода, засыпается соль, взбалтывается. Остается белый осадок. Добавляем еще воды, взбалтываем, осадок не исчезает. Добавляем из чайника горячей воды – осадка кажется еще больше... А причина в том, что одновременно с растворением идет гидролиз соли, и белый осадок, который мы видим это уже продукты гидролиза – малорастворимые основные соли. Все наши дальнейшие действия, разбавление, нагревание, только усиливают степень гидролиза. Как же подавить гидролиз? Не нагревать, не готовить слишком разбавленных растворов, и поскольку главным образом мешает гидролиз по катиону – добавить кислоты. Лучше соответствующей, то есть уксусной.

В других случаях степень гидролиза желательно увеличить, и чтобы сделать щелочной моющий раствор бельевой соды более активным, мы его нагреваем – степень гидролиза карбоната натрия при этом возрастает.

Важную роль играет гидролиз в процессе обезжелезивания воды методом аэрации. При насыщении воды кислородом, содержащийся в ней гидрокарбонат железа(II) окисляется до соли железа(III), значительно сильнее подвергающегося гидролизу. В результате происходит полный гидролиз и железо отделяется в виде осадка гидроксида железа(III).

На этом же основано применение солей алюминия в качестве коагулянтов в процессах очистки воды. Добавляемые в воду соли алюминия в присутствии гидрокарбонат-ионов полностью гидролизуются и объемистый гидроксид алюминия коагулирует, увлекая с собой в осадок различные примеси.

## **1.6 Лекция №6 (2 часа).**

**Тема:** Окислительно-восстановительные реакции.

### **1.6.1 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 составления уравнений реакций ОВР методом электронно-ионного баланса.**
- 6. Окислительные свойства азотной и серной кислот.**

### **1.6.2 Краткое содержание вопросов**

#### **1. Понятие об окислении-восстановлении. Степень окисления элементов.**

Степень окисления - это условный заряд (положительный или отрицательный) (целочисленный или дробный), приписываемый атому в молекуле или ионе на основе совокупности формальных правил, условно допускающих, что все молекулы состоят из ионов.

Степень окисления определяется числом частично или полностью смещенных электронов в соединениях от одного атома к другому. Это число в соединениях называется окислительным числом.

Высшая степень окисления химического элемента равна номеру группы периодической системы в которой он находится. Например, элементы второго периода: Be+2, B+3, C+4, N+5 за исключением кислорода и фтора.

Низшую степень окисления неметаллов находят вычитанием из числа 8 номера группы, в которой находится элемент. Например: C1-1 (8-7), O-2 (8-6), N-3 (8-5)

Для металлов низшая степень окисления равна 0

Степень окисления может принимать отрицательные, положительные, нулевые и дробные значения, которые обычно ставятся над символом элемента сверху. СЛАЙД 8

+2 -2                      0                      +1 -1

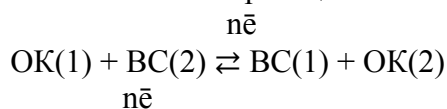
Например. CaO, F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

В этом состоит главное отличие степени окисления от валентности, которая не имеет заряда и принимает только целочисленные значения.

Различие между понятиями степень окисления и валентность в ковалентных соединениях можно показать на хлорпроизводных метана. Валентность углерода в них всегда равна четырем, а степень окисления различна: C-4H<sub>4</sub> метан, C-2H<sub>3</sub>Cl метилхлорид, C0H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> дихлорметан, C+2HCl<sub>3</sub> метилтреххлорид, C+4Cl<sub>4</sub> четыреххлористый метан

Степень окисления - это условное, формальное понятие, которое полезно для классификации веществ и при нахождении стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных процессов.

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степеней окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, в результате перемещения электронов от атома восстановителя к атому окислителя. Ребята, вы, как будущие инженеры-специалисты должны знать, что процессы горения топлива, протекающие в топках котлов тепловых электростанций и в двигателях внутреннего сгорания и реактивных двигателях ракет, являются примерами технически важных окислительно-восстановительных реакций. На слайде представлена схема ОВР.



Окислительно-восстановительная реакция:  $\text{Zn}^0 + \text{S}^0 \rightarrow \text{ZnS}$

1. Окислением называется процесс отдачи электронов молекулой, атомом, или ионом:  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

При окислении степень окисления повышается.

2. Восстановлением называется процесс присоединения электронов молекулой, атомом или ионом  $\text{S}^0 + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$

При восстановлении степень окисления понижается. Каждый из указанных процессов называется полуреакцией.

3. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны называются восстановителями. В процессе реакции они окисляются.

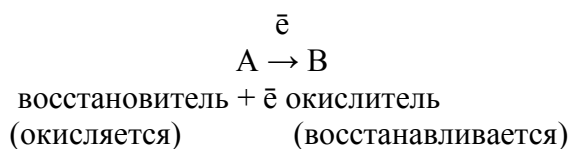
Цинк - восстановитель, в реакции он окисляется.

Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются окислителями, и в процессе реакции они восстанавливаются.

Сера - окислитель, в реакции она восстанавливается.

На практике это выглядит следующим образом:

4. Окисление всегда сопровождается восстановлением и, наоборот, восстановление всегда связано с окислением.



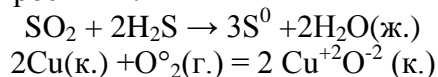
Окислительно-восстановительный процесс, представляет собой единство двух противоположных процессов.

5. Число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов присоединяемых окислителем.

## 2. Классификация окислительно-восстановительных реакций.

### 1. Межмолекулярные - степень окисления изменяют атомы разных молекул.

Окислитель и восстановитель – атомы одного или разных элементов различных молекул. В межмолекулярных ОВР окислитель и восстановитель разные вещества, причем они могут быть как сложными так и простыми.

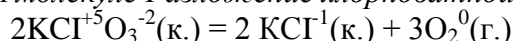


**2. Реакции диспропорционирования (реакции самоокисления и самовосстановления).** Происходит одновременно увеличение и уменьшение степени окисления атомов одного и того же элемента.

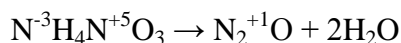
Реакции диспропорционирования возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления



**3. Внутримолекулярные – протекают с изменением степени окисления атомов одного и того же соединения, т.е. окислитель и восстановитель – атомы одного или разных элементов в одной молекуле, т.е. окислитель и восстановитель – атомы одного или разных элементов в одной молекуле** *Разложение хлорноватной к-ты*



Примером следующей внутримолекулярной ОВР может служить реакции **конмутации**, в результате которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента:



**3. Важнейшие окислители и восстановители. Окислительно-восстановительная двойственность.**

Двойственное проявление окислительных и восстановительных свойств

Поскольку в перексиде водорода атом кислорода обладает промежуточной степенью окисления, он может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. А также способен к реакциям дисмутации.

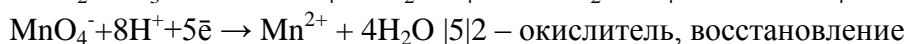
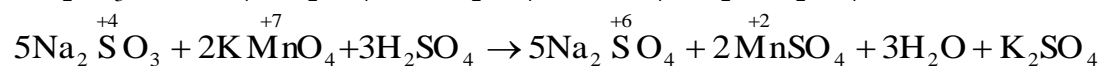
$\text{H}_2\text{O}_2$  – может проявлять окислительные свойства в кислой, щелочной и нейтральных средах, а восстановительные – в первых двух.

**4. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций. Направление протекания ОВР.**

Эквивалент вещества зависит от условий реакции в частности от кислотно-основных свойств реакционной среды.

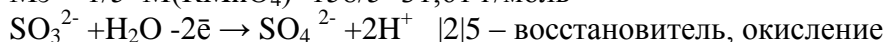
*Рассмотрим зависимость молярной массы эквивалента перманганата калия на примере его взаимодействия с сульфитом натрия в кислой среде.*

Кислая среда



$$f_{\text{экв.}} = 1/5$$

$$M_{\text{э}} = 1/5 * M(\text{KMnO}_4) = 158/5 = 31,61 \text{ г/моль}$$



$$f_{\text{экв.}} = 1/2$$

$$M_{\text{э}} = 1/2 * M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126/2 = 63 \text{ г/моль}$$

**5. Правила составления уравнений реакций ОВР методом электронно-ионного баланса.**

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах, применяют два способа: метод электронного баланса и электронно-ионный метод или метод полуреакций.

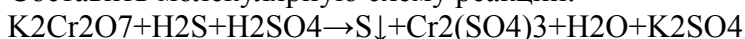
Метод полуреакций основан на составлении частных уравнений реакций восстановления окислителя и окисления восстановителя с последующим суммированием их в общее уравнение.

В полуреакциях вещества записываются в том виде, как они существуют в растворе согласно теории электролитической диссоциации, при этом слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества записываются в молекулярном виде. Суммы зарядов левой и правой частей полуреакций должны быть равны.

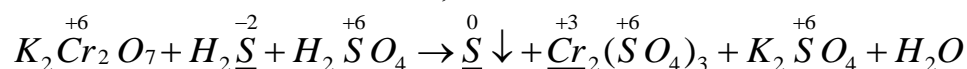
Алгоритм поиска стехиометрических коэффициентов

Рассмотрим алгоритм поиска стехиометрических коэффициентов на примере взаимодействия сероводородной кислоты с дихроматом калия в кислой среде.

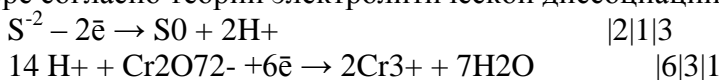
1. Составить молекулярную схему реакции.



2. Установить атомы элементов, изменяющих степень окисления.



3. Записать полуреакции для веществ, в состав которых входят элементы, изменяющие степень окисления, представив вещества в том виде как они существуют в растворе согласно теории электролитической диссоциации.



В кислой среде в ионное уравнение реакции могут быть включены молекулы воды и ионы водорода, а в щелочной – воды и гидроксильные ионы. В нейтральной среде в левые части полуреакций могут входить только молекулы воды, а в результате реакции могут получаться как ионы водорода, так и гидроксильные ионы.

**Если продукты полуреакции содержат меньше кислорода, чем исходные вещества, то в кислой среде в правую часть уравнения следует записать молекулы воды, а в левую катионы водорода.**

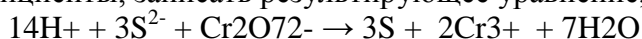
В нейтральной или щелочной средах в правую часть уравнения следует записать ионы гидроксила, в левую молекулы воды.

Если продукты содержат кислорода больше, чем исходные вещества, то в кислой и нейтральной среде в левую часть уравнения следует записывать молекулы воды, в правой части уравнения катионы водорода:

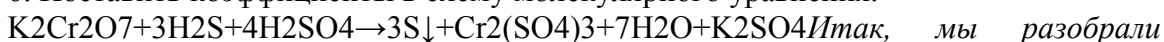
В щелочной среде в левую часть уравнения записывают гидроксильные группы, а в правой молекулы воды.

4. Найти сумму зарядов правой и левой частей полуреакций и уравнять их добавлением или вычитанием соответствующего числа электронов. Вынести число отданных и принятых электронов за верительную черту (*показать*) в правой части полуреакции найти наименьшее общее кратное, разделив его на число отданных и принятых электронов, найти коэффициенты для окислителя и восстановителя и продуктов их взаимодействия.

5. Умножить, левую и правую части уравнений обеих полуреакций на найденные коэффициенты, записать результирующее уравнение, сократить одинаковые частицы.



6. Поставить коэффициенты в схему молекулярного уравнения.

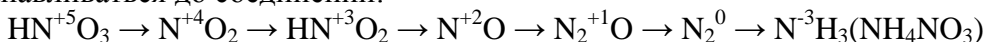


*Итак, мы разобрали правила расстановки стехиометрических коэффициентов в ОВР методом полуреакции.*

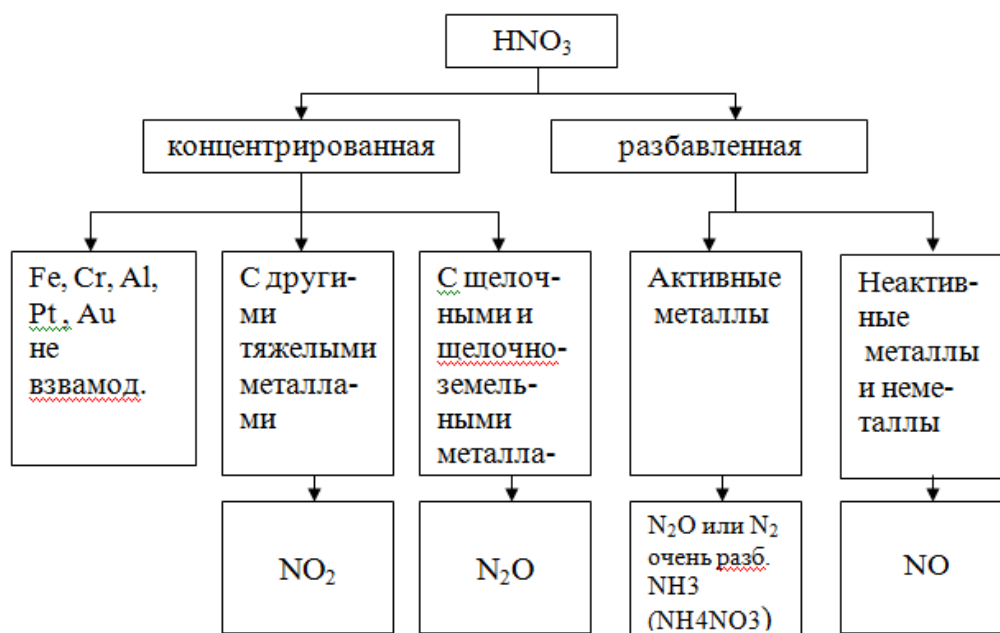
,,,,,,,,,,,,,

## 6. Окислительные свойства азотной и серной кислот.

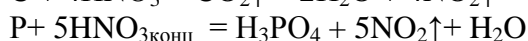
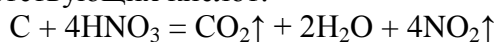
Кислота же в зависимости от концентрации и активности металла может восстанавливаться до соединений:



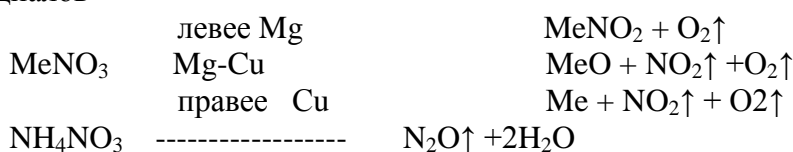
При этом образуется также соль азотной кислоты – нитрат (Me)



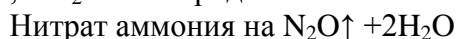
Взаимодействуя с различными неметаллами, азотная кислота окисляет их до соответствующих кислот:



Соли азотной кислоты при нагревании разлагаются, причем продукты разложения зависят от положения солеобразующего металла в ряду стандартных, электродных потенциалов



то есть соли металлов, расположенных в ряду левее Mg, при разложении образуют нитриты и кислород, от Mg - Cu оксид металла,  $\text{NO}_2$  и кислород, после Cu - свободный металл,  $\text{NO}_2$  и кислород.



## 1.7 Лекция №7 (2 часа)

Тема: Л-7 (в интерактивной форме) Основные методы качественного и количественного анализа.

### 1.7.1 Вопросы лекции:

#### 1 Основные понятия

#### 2 Методы аналитической химии

#### 3 Методы качественного химического анализа

##### 3.1 Реакции в растворах

##### 3.2 Реакции сухим путём

##### 3.3 Классификация элементов

#### 4 Методы количественного химического анализа

##### 4.1 Весовой количественный химический анализ

##### 4.2 Объёмный химический анализ

##### 4.3 Колориметрические методы

### 1.7.2 Краткое содержание вопросов

#### 1 Основные понятия

Качественный и количественный анализ являются предметом аналитической

химии. Аналитическая химия занимается исследованием экспериментальных методов определения состава веществ. Определение состава веществ включает выявление природы компонентов, из которых состоит исследуемое вещество, и установление количественных соотношений этих компонентов.

Сначала устанавливают качественный состав исследуемого объекта, т.е. решают вопрос, из чего он состоит, а затем приступают к определению количественного состава, т.е. узнают, в каких количественных соотношениях обнаруженные составные части находятся в объекте исследования.

## **2 Методы аналитической химии**

При проведении анализа пользуются следующими операциями: нагревание и выпаривание, осаждение, центрифугирование, проверка полноты осаждения, отделение раствора (центрифуга) от осадка, промывание и растворение осадка.

Нагревание растворов можно вести непосредственно пламенем газовой горелки, на асбестовой сетке или водяной бане. Небольшое количество раствора нагревают до температуры, не превышающей  $100^{\circ}\text{C}$ , на водяной бане, вода в которой должна кипеть равномерно.

Для концентрирования растворов применяют водяную баню. Выпаривание раствора до сухого остатка проводят в фарфоровых чашках или тиглях, нагревая их на асбестовой сетке. Если сухой остаток после выпаривания необходимо прокалить для удаления летучих солей, то тигель ставят на фарфоровый треугольник и нагревают пламенем газовой горелки.

Осаждение. Реакцию осаждения проводят в конических колбах или цилиндрической пробирках. В исследуемый раствор приливают пипеткой реактив-осадитель. Осадитель берут в избытке. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и протирают о внутренние стенки пробирки, это ускоряет процесс образования осадка. Осаждение часто ведут из горячих растворов.

Центрифугирование. Осадок отделяют от раствора центрифугированием, используя ручную или электрическую центрифугу. Пробирку с раствором и осадком помещают в гильзу. Центрифуга должна быть загружена равномерно. При быстром вращении центробежная сила отбрасывает частицы осадка на дно и уплотняет его, а раствор (центрифугат) становится прозрачным. Время вращения составляет от 30 с до нескольких минут.

Проверка полноты осаждения. Пробирку осторожно вынимают из центрифуги и добавляют по стенке 1-2 капли реактива-осадителя к прозрачному раствору. Если раствор не мутнеет, значит осаждение полное. Если же наблюдается помутнение раствора, то в пробирку еще добавляют осадитель, содержимое перемешивают, нагревают и вновь центрифугируют, затем повторяют проверку полноты осаждения.

Отделение раствора (центрифугата) от осадка. Убедившись в полноте осаждения, отделяют раствор от осадка. Раствор от осадка отделяют капельной пипеткой. Пипетку закрывают указательным пальцем и осторожно вынимают из пробирки. Если отобранный раствор необходим для анализа, то его переносят в чистую пробирку. Для полного отделения операцию повторяют несколько раз. При центрифугировании осадок может плотно осесть на дно пробирки, тогда раствор отделяют декантацией (осторожно сливают).

Промывание осадка. Осадок (если он исследуется) необходимо хорошо отмыть; для этого приливают промывную жидкость, чаще всего дистиллированную воду. Содержимое тщательно перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют, затем промывную жидкость отделяют. Иногда в работе эту операцию повторяют 2-3 раза.

Растворение осадка. Для растворения осадка в пробирку добавляют растворитель, помешивая стеклянной палочкой. Нередко растворение осадка ведут при нагревании на водяной бане.

Для определения количественного состава вещества или продукта используются



реакции нейтрализации, осаждения, окисления - восстановления, комплексообразования. Количество вещества можно определить по его массе или объему раствора, затраченного на взаимодействие с ним, а также по показателю преломления раствора, его электрической проводимости или интенсивности окраски и т.п.

По количеству взятого для исследования вещества аналитические методы количественного анализа классифицируются следующим образом: макроанализ - 1-10 г твердого вещества, 10-100 мл анализируемого раствора; полумикроанализ - 0,05-0,5 г твердого вещества, 1-10 мл анализируемого раствора; микроанализ - 0,001-1-10<sup>-4</sup> г твердого вещества, 0,1-1\*10<sup>-4</sup> мл анализируемого раствора. В товароведной практике часто пользуются гравиметрическим (весовым) и титриметрическим (объемным) методами.

### **3 Методы качественного химического анализа**

#### **3.1 Реакции в растворах**

Анализ мокрым способом - это химические реакции, протекающие в растворах электролитов. Анализируемое вещество предварительно растворяют в воде или других растворителях. В зависимости от массы или объема взятого для анализа вещества, от применяемой техники различают макро-, полумикро- и микрометоды.

Макрометод. Для проведения анализа берут 1-2 мл раствора, содержащего не менее 0,1 г вещества, и добавляют не менее 1 мл раствора реактива. Реакции проводят в пробирке, осадок отделяют фильтрованием. Осадок на фильтре промывают от примесей.

Полумикрометод. Для анализа берут в 10-20 раз меньше вещества (до 0,01 г). Так как в этом методе работают с малыми количествами вещества, то пользуются микропробирками, часовыми или предметными стеклами. Для отделения осадка от раствора применяют центрифугирование.

Микрометод. При выполнении анализа данным методом берут одну-две капли раствора, а сухого вещества - в пределах 0,001 г. Характерные реакции проводят на часовом стекле или фарфоровой пластинке.

В основе метода нейтрализации лежит реакция взаимодействия ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Метод применяется для определения кислот, оснований и солей (которые реагируют с кислотами или основаниями) в растворе. Для определения кислот используют титрованные растворы щелочей KOH или NaOH, для определения оснований - растворы кислот HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Для определения содержания, например, кислоты в растворе точно отмеренный пипеткой объем раствора кислоты в присутствии индикатора титруют раствором щелочи точно известной концентрации. Точку эквивалентности определяют по изменению цвета индикатора. По объему щелочи, израсходованной на титрование, вычисляют содержание кислоты в растворе.

Метод окисления - восстановления основан на окислительно-восстановительных реакциях, происходящих между стандартным раствором и определяемым веществом. Если стандартный раствор содержит окислитель (восстановитель), то определяемое вещество должно содержать соответственно восстановитель (окислитель). Метод окисления-восстановления подразделяется, в зависимости от используемого стандартного раствора на метод перманганатометрии, метод иодометрии и др.

В основе метода осаждения лежат реакции, сопровождающиеся выпадением осадка. В отличие от гравиметрического метода обработку осадка здесь не производят, массу исследуемого вещества определяют по объему реактива, израсходованному на реакцию осаждения.

#### **3.2 Реакции сухим путём**

Качественный анализ вещества можно проводить химическими, физическими, физико-химическими методами.

Химические методы анализа основаны на применении характерных химических реакций для установления состава анализируемого вещества.

Химический анализ вещества проводят двумя способами: «сухим путем» или «мокрым путем». Анализ сухим путем - это химические реакции, происходящие с веществами при накаливании, сплавлении и окрашивании пламени.

### 3.3 Классификация элементов

**Соли катионов первой аналитической группы** представляют собой бесцветные ионные кристаллические вещества. В окрашенных солях окраска зависит от аниона. Например, в дихромате калия  $K_2Cr_2O_7$  в перманганате калия  $KMnO_4$ , и др. хромофорами являются анионы  $Cr_2O_7^{2-}$ ;  $MnO_4^-$ . Большинство солей, содержащих катионы первой группы, хорошо растворимы в воде. К первой аналитической группе катионов относится также катион аммония  $NH_4^+$  который по ионному радиусу занимает промежуточное положение между  $K^+$  и  $Rb^+$  и вступает в реакции с реагентами на ион  $K^+$

При анализе полного состава катионы первой группы подразделяют на две подгруппы: первая подгруппа —  $NH_4^+$ ;  $K^+$ ;  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  и  $Fr^+$ ; она осаждается общими реагентами  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  или же  $NaHC_4H_4O_6$ ; вторая подгруппа ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ) общего реагента не имеет.

Катионы группы щелочных металлов и аммония входят в первую аналитическую группу кислотно-щелочной системы. К этой группе относятся ионы щелочных металлов, составляющих А подгруппу первой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Атомы их обладают единственным s-электроном, расположенным на внешнем подуровне. Эти элементы характеризуются минимальным значением ионизационных потенциалов и образованием катионов сферической симметрии, которая обуславливает их устойчивость, отсутствие окраски и слабую поляризуемость. Химические свойства катионов первой аналитической группы определяются главным образом электростатическими взаимодействиями. Химические связи их имеют обычно ионный характер, и только литий, характеризующийся небольшой величиной атомного и ионного радиусов, обладает поляризующей способностью и образованием ковалентных связей в литийорганических соединениях.

Катионы группы хлороводородной кислоты составляют **вторую аналитическую группу кислотно-щелочной системы**. К ней относятся катионы металлов, составляющих В подгруппу первой группы периодической системы элементов  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  и  $Au^+$  и близкие к ним по химическим свойствам катионы  $[Hg_2]^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ .

Большинство солей катионов второй аналитической группы нерастворимы в воде. Кроме этого, они могут образовывать многочисленные комплексные соединения, которые используются в анализе для разделения и открытия катионов. Групповой реагент второй группы — разбавленная хлороводородная кислота, которая осаждает катионы этой группы в виде хлоридов  $CuCl$ ,  $AgCl$ ,  $AuCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $TlCl$ ,  $PbCl_2$ , представляющих собой ковалентные малорастворимые соединения.

Катионы группы серной кислоты — **третья аналитическая группа катионов**. К ней относятся ионы щелочноземельных элементов, составляющих А вторую группу периодической системы. Сюда относятся катионы  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Ra^{2+}$ .

Атомы щелочноземельных элементов имеют на внешней электронной оболочке соответственно следующие электронные конфигурации:  $[Ar]4s^2$ ,  $[Kr]5s^2$ ,  $[Xe]6s^2$  и  $[Rn]7s^2$ . После отдачи внешних s-электронов образуются двухзарядные катионы, которые имеют электронную конфигурацию благородных газов с восемью- электронным внешним подуровнем. Это обуславливает их устойчивость, т. е. слабую поляризуемость, а следовательно, и ионный характер их связей.

Гидроксиды катионов третьей аналитической группы — довольно сильные щелочи. Растворимость и сила гидроксидов повышается от  $Ca^{2+}$  к  $Ba^{2+}$ . Основной характерной особенностью катионов третьей аналитической группы является сферическая восьми-электронная конфигурация их внешнего слоя, обуславливающая их устойчивость, слабую поляризуемость и ионный характер связей в неорганических соединениях.

Групповой реагент третьей группы — разбавленная серная кислота,

последовательно осаждающая ионы  $Ra^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ . Первые члены подгруппы А второй группы периодической системы — бериллий и магний. Но ионы  $Be^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  вследствие малых размеров их ионных радиусов ( $Be^{2+}$ —0,034 нм и для  $Mg^{2+}$ — 0,074 нм) и относительно большого заряда их ядер обладают иными свойствами по сравнению со свойствами катионов третьей группы.

Катионы группы гидроксидов, растворимых в щелочах, составляют **четвертую аналитическую группу**. К ней относятся катионы, гидроксиды которых обладают амфотерностью. Анализируя электронные конфигурации атомов элементов, образующих типичные амфотерные гидроксиды, нельзя не заметить, что амфотерностью, как правило, обладают элементы, атомы которых имеют вакантные *p*- или d-электронные орбитали, способные заполняться электронами. Заполнение вакантных p-орбиталей электронами обычно идет за счет образования ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму, в результате чего получаются устойчивые аква- и гид- роксокомплексы с максимально насыщенными связями атомов.

Катионы же сурьмы и висмута хотя и обладают амфотерностью, но при систематическом ходе анализа они оказываются в осадке вместе с катионами пятой группы. Так, щелочи и аммиак осаждают из раствора солей висмута (III) белый осадок гидроксида висмута, превращающегося в гидрокеид висмутита  $BiO(OH)$ , который не растворяется в избытке реагента. Кроме этого, соли висмута легко гидролизуются. Например, хлорид висмута (III) выделяет белый осадок хлорида висмутила  $BiOCl$  при разбавлении раствора водой.

Групповой реагент катионов четвертой группы — раствор щелочи NaOH или KOH. Действуя на смесь катионов четвертой группы избытком щелочи, получают соли, которые хорошо растворяются и центрифугированием или фильтрованием отделяются от катионов пятой и шестой групп и анализируются дробным или систематическим путем.

**К пятой аналитической группе** катионов относятся ионы переходных элементов семейства железа:  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , а также  $Mg^{2+}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Sb^{+5}$  и  $Bi^{3+}$ , осаждаемые концентрированным раствором гидроксида аммония  $NH_4OH$ .

Пятая аналитическая группа катионов характеризуется тем, что их гидроксиды не обладают амфотерностью и не образуют растворимых комплексных аммиакатов.

Реакции открытия катионов пятой группы основаны или на реакциях окисления-восстановления ( $Mn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Sb^{+3}$ ), или на реакциях комплексообразования ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), или же на реакциях гидролиза ( $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Sb^{+5}$ ).

**К шестой аналитической группе** относятся катионы  $Si^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , гидроксиды которых образуют с раствором аммиака комплексные аммиакаты.

Все катионы шестой группы относятся к переходным элементам, в которых идет достройка d-подуровней. При взаимодействии переходных элементов с веществами, являющимися донорами электронных пар, происходит образование ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму, в результате чего и образуются комплексы. Так, при действии группового реагента гидроксида аммония  $NH_4OH$  все катионы шестой группы переходят в раствор в виде комплексных аммиакатов следующего состава:  $(Cu(NH_3)_4)^{2+}$ ,  $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  и  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ .

Аналитические классификации ионов в принципе отличаются от распределения химических элементов по группам периодической системы Д. И. Менделеева, но их никак нельзя называть искусственными, так как в основе каждой из них лежат определенные закономерности, связанные с растворимостью определенных соединений и проявлением кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов. Поскольку химические свойства ионов обусловлены зарядом ядра и электронной конфигурацией иона, то естественно, что в аналитические группы часто входят ионы, образованные элементами разных групп периодической системы.

#### **4 Методы количественного химического анализа**

##### **4.1 Весовой количественный химический анализ**

Гравиметрический (весовой) анализ - один из методов количественного анализа, который позволяет определять состав анализируемого вещества путем измерения массы. Измерение массы (взвешивание) выполняется на аналитических весах с точностью 0,0002 г. Этот метод часто используется в пищевых лабораториях для определения влажности, зольности, содержания отдельных элементов или соединений. Анализ может быть выполнен одним из следующих способов.

#### **4.2 Объёмный химический анализ**

Объёмный анализ - метод количественного анализа, где искомое вещество определяют по объёму реактива с точно известной концентрацией, затраченному на реакцию с этим веществом.

При определении объёмным методом к известному объёму раствора определяемого вещества малыми порциями (по каплям) добавляют реактив с точно известной концентрацией до тех пор, пока его количество не будет эквивалентно количеству определяемого вещества. Раствор реактива с точно известной концентрацией называется титрованным, рабочим или стандартным раствором.

Процесс медленного прибавления титрованного раствора к раствору определяемого вещества называется титрованием. Момент, когда количество титрованного раствора будет эквивалентно количеству определяемого вещества, называется точкой эквивалентности или теоретической точкой конца титрования. Для определения точки эквивалентности пользуются индикаторами, которые вблизи ее претерпевают видимые изменения, выражающиеся в изменении цвета раствора, появлении помутнения или выпадении осадка.

Важнейшие условия для правильного проведения объёмно-аналитических определений: 1) возможность точного измерения объёмов растворов; 2) наличие стандартных растворов с точно известной концентрацией; 3) возможность точного определения момента окончания реакции (правильный выбор индикатора).

В зависимости от того, на какой реакции основано определение, различают следующие разновидности объёмного метода:

- метод нейтрализации
- метод окисления - восстановления
- метод осаждения и комплексообразования.

#### **4.3 Колориметрические методы**

Колориметрические методы обладают вообще меньшей точностью, нежели весовые и объёмные, что обусловливается тремя главными обстоятельствами: 1) отсутствием строгой пропорциональности между содержанием определяемого вещества и интенсивностью окраски; 2) влиянием на эту окраску посторонних присутствующих в растворе веществ и 3) субъективностью оценки интенсивности окраски. Но так как методы эти можно применять и в тех случаях, когда, вследствие ничтожного содержания исследуемого вещества, применение весовых и объёмных способов или очень затруднительно или даже вовсе невозможно, и так как кроме того по быстроте анализа колориметрические методы вообще значительно превосходят весовые и объёмные, то при почвенных исследованиях способы эти могут оказать громадную услугу. Ниже приводятся главным образом те колориметрические методы, которые, благодаря исследованиям Bureau of Soils Департамента Земледелия С.-А. С. Шт., уже вполне приспособлены для анализа водных вытяжек.

Для большинства колориметрических методов вытяжка должна быть совершенно бесцветна; но так как почвенные вытяжки почти всегда окрашены органическими веществами, то для колориметрического исследования их надо обесцветить. Лучшим способом является способ, выработанный в Bureau of Soils: к вытяжке прибавляют 3-5 гр. на 500 к. стм. так назыв. "черного угля" (копоть, собираемая на холодной поверхности, при неполном сгорании нефти или светильного газа) и время от времени в течение 20 мин. встряхивают, затем отфильтровывают; полученную вытяжку сравнивают в колориметре с

дистиллированной водой, и если она все же оказывается окрашенной, обработку углем повторяют.

Примечание. Большим местом почвенной колориметрии является окрашенность водных вытяжек органическими веществами; уничтожение этой окрашенности, выработка соответствующих для этого способов является насущной очередной задачей.

## 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

### 2.1 Лабораторная работа № 1 (2 часа).

**Тема:** «Стехиометрические законы»

1. Понятие химический элемент. Простое и сложное вещество. Определение относительных атомных и молекулярных масс. Основные положения атомно-молекулярного учения.
2. Количество вещества, моль. Молярная масса.
3. Закон сохранения массы веществ. Расчеты по уравнениям химических реакций.
4. Закон Авогадро. Молярный объем. Определение молекулярных масс веществ, находящихся в газообразном состоянии.
5. Химический эквивалент. Молярная масса эквивалента. Фактор эквивалентности. Закон эквивалентов.

**2.1.1 Цель работы:** Решение химических задач на стехиометрические законы

**2.1.2 Задачи работы:**

1. Применить стехиометрические законы на практике
2. Использовать формулы стехиометрических законов при решении химических задач.

**2.1.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

Таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, таблица растворимости.

**2.1.4 Описание (ход) работы:**

**Основные понятия химии**

Величина	Величина показывает	Единицы измерения	Формулы
Относительная атомная масса $A_r$	во сколько раз масса данного элемента больше 1/12 части массы атома углерода $^{12}\text{C}$ , или одной атомной единицы массы	безразмерная величина	$A_r(\text{Э}) = \frac{m_a}{1/12 m_a(\text{C})} (\text{Э})$
Относительная молекулярная масса $M_r$	во сколько раз масса молекулы вещества больше 1/12 части массы атома углерода $^{12}\text{C}$ , или одной атомной единицы массы	безразмерная величина	$M_r(\text{X}) = \frac{m}{1/12 m_a(\text{C})} (\text{X})$
Эквивалентная масса $M_{\text{э}}$	показывает массу 1 эквивалента вещества	г/моль	
Массовая доля элемента $\omega$ (омега)	какую долю (часть) масса данного элемента составляет от всей массы вещества	%	$\omega(\text{Э}) = \frac{n \cdot A_r(\text{Э})}{M_r}$
Количество вещества $n$	определенное число структурных единиц (молекул, атомов, ионов)	моль	
Постоянная Авогадро $N_A$	число структурных единиц в 1 моль вещества. При н.у. = $6,02 \cdot 10^{23}$	моль <sup>-1</sup>	$N = n \cdot N_A$
Молярная масса $M$	показывает массу 1 моль вещества	кг/моль (г/моль)	$m = n \cdot M$
Молярный объем газа	объем, который занимает любой газ количеством 1	л/моль, м <sup>3</sup> /моль	$V = n \cdot V_m$

$V_m$	моль. При н.у. = 22,4		
Относительная плотность газов $D$	во сколько раз 1 моль одного газа тяжелее или легче 1 моль другого газа	безразмерная величина	$D_{H_2} = \frac{M(X)}{M(H_2)}$ $D_{возд.} = \frac{M(X)}{M(возд.)}$

### Основные законы химии

#### 1. Стехиометрические законы

**Закон сохранения массы** (М.В. Ломоносов, 1756) – суммарная масса продуктов реакции равна суммарной массе исходных веществ. Служит основой при расчете материального баланса химико-металлургических процессов.

**Закон постоянства состава** (Ж. Пруст, 1806) – всякое чистое вещество, независимо от способа его получения, всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

**Закон кратных отношений** (Дж. Дальтон, 1808) – если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массовые количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же массовым количеством другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

#### 2. Газовые законы

**Закон объемных отношений** (Ж. Гей-Люссак, 1805) – объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

**Закон Авогадро** (А. Авогадро, 1811) – в равных объемах любых газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

**3. Закон эквивалентов** (В. Рихтер, 1793) – вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам:

$$n_3(A) = n_3(B)$$

другая формулировка – массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов (объемам эквивалентов):

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_3(A)}{M_3(B)}$$

#### Эквивалентные массы сложных веществ

$$M_{э \text{ кислоты}} = \frac{\text{молекулярная масса}}{\text{основность кислоты (число } H^+ \text{)}}$$

$$M_{э \text{ основания}} = \frac{\text{молекулярная масса}}{\text{число } OH^- \text{ групп}}$$

$$M_{э \text{ средних и кислых солей}} = \frac{\text{молекулярная масса}}{\text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}}$$

$$M_{э \text{ основных солей}} = \frac{\text{молекулярная масса}}{\text{количество катиона} \cdot \text{заряд катиона}}$$

### Упражнения

#### 1. Заполните таблицу

Молекула вещества	Молекулярная масса, а.е.м.	Молярная масса, г/моль	Эквивалентная масса, г/моль
H <sub>2</sub>			
O <sub>2</sub>			
H <sub>2</sub> O			
NaOH			

Ca(OH) <sub>2</sub>			
HCl			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			

2. Какое количество моль составляет 0,16 кг CuO; 80 г NaOH?
3. Сколько структурных единиц содержится в молекулярном иоде массой 50,8 г?
4. Вычислите массу 1 атома серы; 100 молекул воды.
5. Какой объем займет при нормальных условиях хлороводород массой 14,6 г?
6. Определите плотности бромоводорода по водороду и по воздуху.
7. Какую массу фосфора надо сжечь для получения оксида фосфора (V) массой 7,1 г?
8. Сколько граммов соляной кислоты может вступить во взаимодействие с 4,8 г магния?
9. Определите количество вещества атомного бора, содержащегося в тетраборате натрия Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> массой 40,4 г.
10. Рассчитайте процентное содержание азота в нитрате кальция.
11. Рассчитайте факторы эквивалентности соединений: гидроксид бария, борная кислота, перманганат калия, сульфат железа (III), фосфат натрия, гидрофосфат натрия, гидроксонитрат меди, гидроксосульфат бария.
12. Вычислить эквивалент основания, зная что 2 г его взаимодействуют без остатка с 1,825 г соляной кислоты.
13. 2 г двухвалентного металла вытесняют 1,12 л водорода (н.у.). Вычислить эквивалент металла и его атомную массу.
14. Найти формулу соединения следующего процентного состава: меди 40%, серы 20%, кислорода 40%.
15. Выведите молекулярную формулу органического соединения, содержащего 80% углерода и 20% водорода, если плотность по водороду равна 15.

### Примеры решения задач

Пример 1. Определите эквивалент цинка, если известно, что при взаимодействии 16,2 г цинка с кислотой выделяется 0,5 г водорода.

Решение. Эквивалент водорода равен 1, находим эквивалент цинка по закону эквивалентов.

$$\frac{m_{\text{Zn}}}{m_{\text{H}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Zn}}}{\mathcal{E}_{\text{H}}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}}}{m_{\text{H}}} = \frac{16,2 \cdot 1}{0,5} = 32,4$$

Пример 2. Вывести химическую формулу вещества, в котором содержится 40% Ca, 12% C и 48% O.

Решение. Обозначим формулу вещества с индексами x, y, z. Ca<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Рассчитаем соотношение x:y:z через массовые доли элементов:

$$x:y:z = \frac{\omega(\text{Ca})}{A_r(\text{Ca})} : \frac{\omega(\text{C})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{O})}{A_r(\text{O})} = \frac{40}{40} : \frac{12}{12} : \frac{48}{16} = 1:1:3$$

Делим все полученные числа на самое маленькое число (1); x:y:z = 1:1:3. Записываем формулу: CaCO<sub>3</sub> – карбонат кальция.

## 2.2 Лабораторная работа № 2 (2 часа).

**Тема:** «Строение атома и периодический закон»

1. Элементарные частицы, их заряды. Атомное ядро. Массовые числа. Изотопы, изобары.



2. Двойственная природа электрона. Квантово-механические представления об электроны.
3. Квантовые числа.
4. Строение электронных оболочек. Последовательность заполнения электронных слоев (правило Клечковского, Принцип Паули, Правило Хунда).
5. Электронные формулы элементов.
6. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.
7. Объяснение свойств элементов с точки зрения строения атома.

**2.2.1 Цель работы:** изучение строения атома и периодического закона

**2.2.2 Задачи работы:**

1. Ознакомиться с электронным строением атома
2. Изучить периодическую систему химических элементов Д.И. Менделеева

**2.2.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

Электронная модель атома, таблица Д.И. Менделеева, калькулятор.

**2.4.4 Описание (ход) работы:**

Атом состоит из ядра, в котором сосредоточена основная масса атома, и движущихся вокруг него электронов. Атомное ядро заряжено положительно и состоит из нуклонов – протонов и нейтронов.

Характеристики элементарных частиц

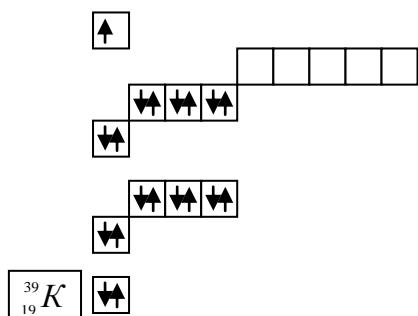
Название частицы	Символ	Заряд, отн. единицы	Масса, а.е.м.
Электрон	$\bar{e}$	- 1	0
Протон	${}^1_1p$	+1	1
Нейтрон	${}^1_0n$	0	1

Энергетическое состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами:

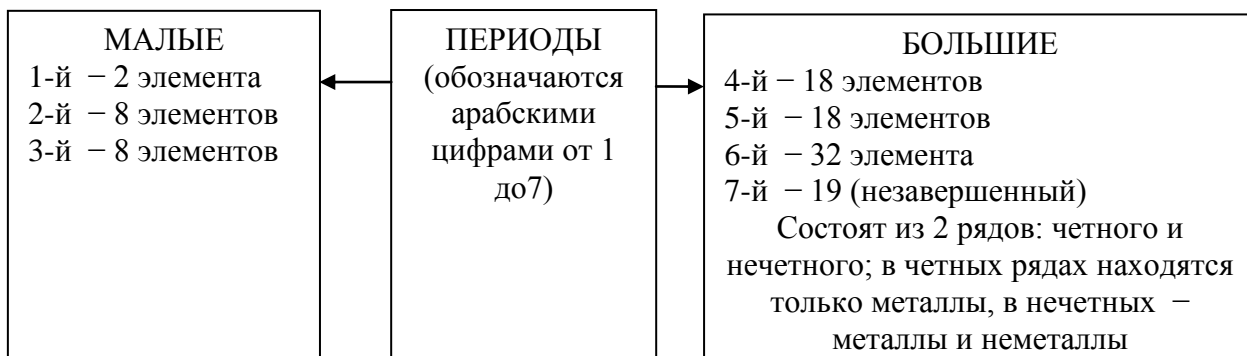
Таблица 2.4. Квантовые числа

Название квантового числа	Обозначение	Какие значения принимает	Что характеризует (определяет)
Главное	n	$n = 1, 2, 3, \dots, 7, \dots, \infty$	Энергию энергетического уровня (размер электронного облака)
Орбитальное (побочное)	l	$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$	Энергию энергетического подуровня (форму электронного облака)
Магнитное	m	$m = -1, \dots, 0, \dots, +1$ всего $(2l+1)$ значений	Направленность электронного облака в пространстве
Спиновое	s	$\pm \frac{1}{2}$	Способ движения (спин) электрона вокруг своей оси

### Электронно-графические схемы

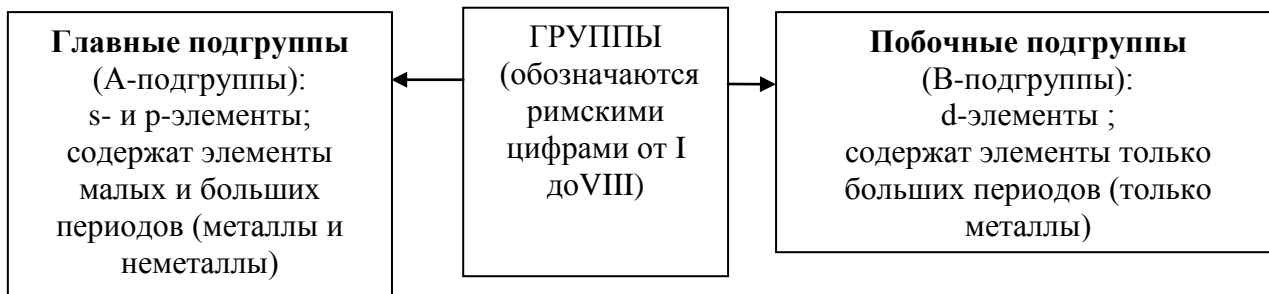


### Структура периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева



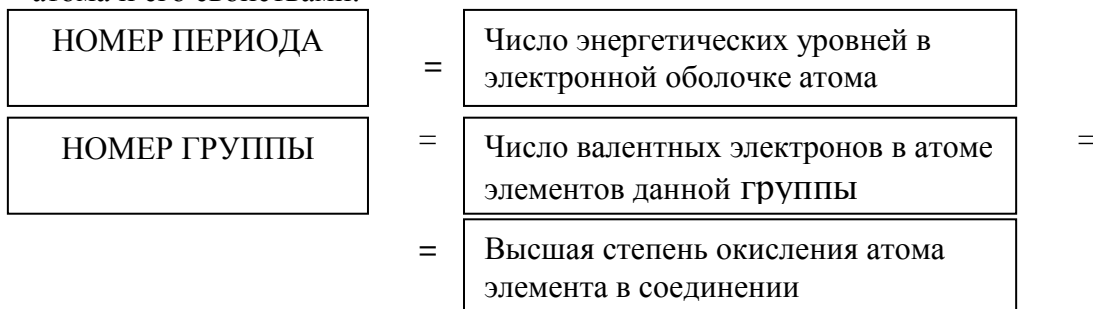
**Период** – это горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания порядкового номера от первого s-элемента ( $ns^1$ ) до шестого p-элемента ( $ns^2np^6$ ).

Каждый период (кроме первого) начинается активным щелочным металлом и заканчивается инертным газом, перед которым стоит активный неметалл (галоген).



**Подгруппа** – это вертикальный ряд элементов, обладающих однотипным электронным строением и являющихся химическими аналогами.

Положение химического элемента в периодической системе определяется строением атома и его свойствами.



**Валентные электроны** – это электроны последних энергетических уровней; они имеют максимальную энергию и принимают участие в образовании химической связи между атомами в молекулах. В атомах элементов главных подгрупп (А) валентные электроны находятся на последнем (валентном) энергетическом уровне, а в атомах элементов побочных подгрупп (В) – на последнем и предпоследнем.

**Валентность** — способность атомов химических элементов образовывать определённое число химических связей с атомами других элементов. В соединениях, образованных при помощи ионных связей, валентность атомов определяется числом присоединённых или отданных электронов. В соединениях с ковалентными связями валентность атомов определяется числом образовавшихся обобществленных электронных пар.

### 2.3 Лабораторная работа № 3 (2 часа).

**Тема:** «Химическая связь. Строение вещества»

1. Образование химической связи – форма выигрыша энергии.
2. Распределение электронной плотности и изменение энергии при сближении атомов водорода с параллельными и антипараллельными спинами..
3. Механизмы образования ковалентной связи:
  - обменный (на примере молекул хлора, хлороводорода, кислорода, азота);
  - донорно-акцепторный (на примере образования ионов аммония и гидроксония).
4. Насыщаемость ковалентной связи:
  - разобрать переходы атомов в возбужденное состояние (распаривание электронов);
  - показать например водородных соединений бора, углерода, азота как определяется положение элемента в периодической системе.
5. Направленность ковалентной связи:
  - форма электронных облаков( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ );
  - геометрическая конфигурация молекул(длина связи, валентный угол);
  - образование  $\sigma$  – и  $\pi$ - связей.
6. Гибридизация атомных орбиталей:
  - понятие о гибридизации;
  - случай  $sp$ -гибридизации на примере образования молекулы  $\text{BeCl}_2$ ;
  - случай  $sp^2$ -гибридизации на примере образования молекулы  $\text{BCl}_3$ ;
  - случай  $sp^3$ -гибридизации на примере образования молекулы  $\text{CH}_4$ .

**2.3.1 Цель работы:** изучение строения вещества и химической связи

**2.3.2 Задачи работы:**

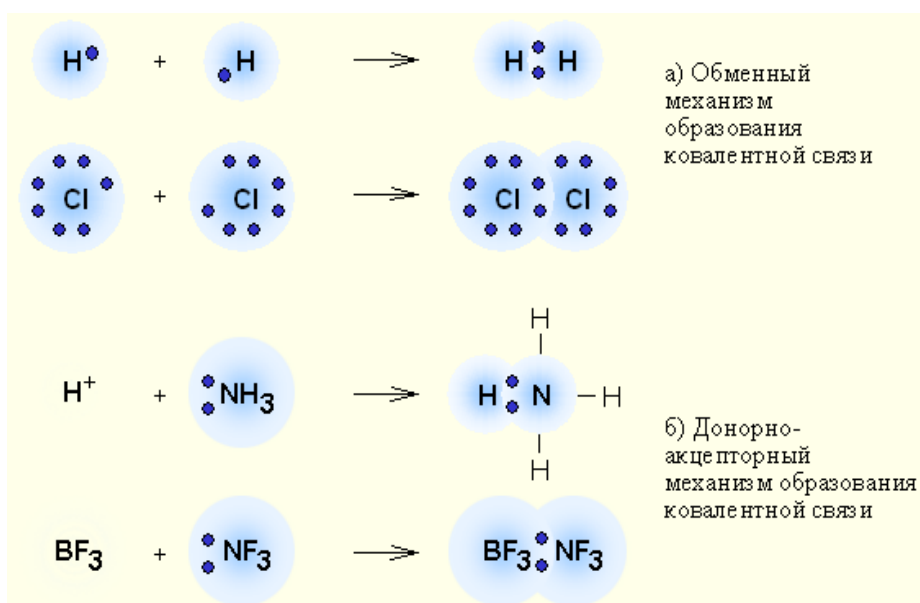
1. Рассмотреть понятие и виды химических связей
2. Ознакомиться со строением вещества.

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

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор.

**2.3.4 Описание (ход) работы:**

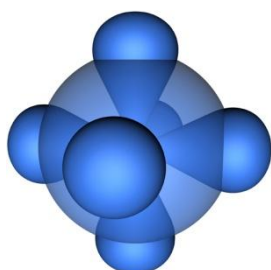
Типы химической связи: ковалентная, ионная, металлическая, водородная. Ковалентная связь классифицируется: 1) полярная и неполярная; 2) по механизму образования связи – обменный и донорно-акцепторный; 3) сигма- и пи-связь.



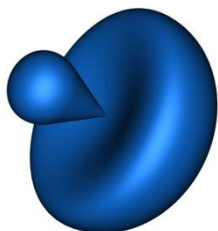
Обменный (а) и донорно-акцепторный (б) механизмы образования ковалентной связи

Гибридизация атомных орбиталей – изменение формы и энергии орбиталей атома при образовании ковалентной связи для достижения более эффективного перекрывания орбиталей.

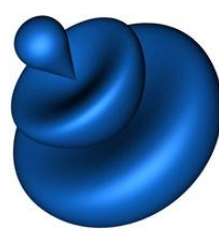
Так, при образовании молекулы метана в присоединении атомов водорода участвуют 1  $s$ -электрон и 3  $p$ -электрона внешнего энергетического уровня атома углерода, следовательно, химические связи должны быть неравноценными по прочности и длине. Однако опыт показывает, что в молекулах, содержащих центральные атомы с различными валентными орбиталями, все связи равноценны. Это объясняется явлением *гибридизации*.



Модель внешнего энергетического уровня атома углерода



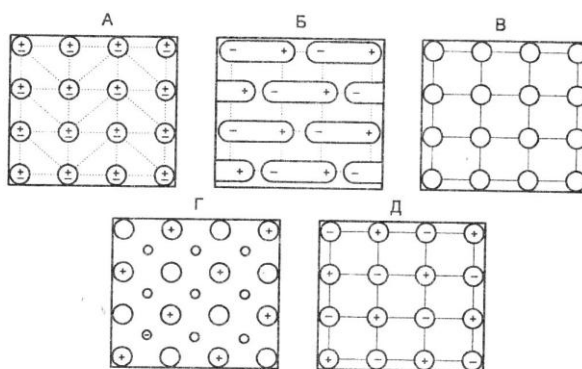
Гибридная орбиталь за счет комбинации  $s$ - и  $p$ -орбиталей. Гибридная орбиталь больше вытянута по одну сторону ядра, чем по другую.



Возможные формы гибридной орбитали, образованной за счет гибридизации  $s$ -,  $p$ -, и  $d$ -атомных орбиталей. Форма этой орбитали зависит от магнитного квантового числа, характеризующего орбиталь.

Кристаллы – это физические тела, частицы которых образуют кристаллическую решетку, обладают симметрией атомной структуры и анизотропией (неодинаковость свойств среды по различным направлениям внутри этой среды) некоторых физических свойств.

В зависимости от природы частиц кристалла различают ионные, атомные, молекулярные и металлические решетки.



Типы кристаллических решеток.

А, Б – молекулярные неполярная и полярная решетки; В, Г, Д – атомная, металлическая и ионная решетки.

## 2.4 Лабораторная работа № 4 (2 часа).

**Тема:** «Химическая термодинамика»

1. Превращения энергии при химических реакциях. Экзо- и эндотермические реакции.
2. Стандартные термодинамические величины. Термохимические расчеты.
3. Термодинамические величины. Внутренняя энергия и энтальпия.
4. Энтропия и энергия Гиббса
5. Определение теплоты реакции нейтрализации

**2.4.1 Цель работы:** Изучение термодинамических величин и термохимических расчетов

### 2.4.2 Задачи работы:

1. Рассмотреть экзо- и эндотермические реакции
2. Вычислить тепловой эффект реакции и определить теплоту нейтрализации

### 2.4.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор.

### 2.4.4 Описание (ход) работы:

Основные величины термодинамики

Величина	Физический смысл величины	Единицы измерения	Формулы
Тепловой эффект реакции $Q$	показывает теплоту, которая выделяется или поглощается в результате химической реакции	Дж, кДж	$Q_p = - \Delta H_p$
Энтальпия $H$	определяет меру энергии, накапливаемую веществом при его образовании	Дж	$\Delta H_p^0 = \sum H^0 \text{ (продукты)} - \sum H^0 \text{ (реагенты)}$
Стандартная энтальпия образования вещества $H^0_{\text{обр}}$	определяет изменение энтальпии при образовании вещества количеством 1 моль из простых веществ в их устойчивых модификациях при стандартных условиях	кДж/моль	
Энтропия $S$	определяет меру хаотичности (беспорядка) в системе	Дж/(К · моль)	$S^0_p = \sum S^0 \text{ (продукты)} - \sum S^0$

Энергия Гиббса G	показывает суммарный эффект двух противоположных факторов – энтальпийного ( $\Delta H$ ) и энтропийного ( $T\Delta S$ )	Дж/моль, кДж/моль	(реагенты) $\Delta G_0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$
---------------------	---	----------------------	--

Направление протекания реакций в зависимости от знаков  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$

Знаки			Возможность самопроизвольного протекания реакции	Примеры
$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$		
–	+	–	при любой температуре	$2C_6H_6 (ж) + 15O_2 (г) = 12CO_2 (г) + 6H_2O (г)$
+	–	+	термодинамически невозможна. Может идти в обратном направлении	$N_2 + 2O_2 = 2NO_2$
–	–	$\pm$	при низких температурах	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
+	+	$\pm$	при высоких температурах	$N_2O_4 = 2NO_2$

#### Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж / моль	$S^\circ_{298}$ , Дж / (моль · К)	$\Delta G^\circ_{298}$ , кДж / моль
Ag (к)	0	43,0	0
AgCl (к)	– 127,1	96,1	– 109,8
Al (к)	0	28,0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	– 1676,0	50,9	– 1582,0
Al (OH) <sub>3</sub> (к)	– 1315,0	70,1	– 1157,0
AlCl <sub>3</sub> (к)	– 704,2	109,3	– 628,6
BaCO <sub>3</sub> (к)	– 1219,0	112,0	– 1139,0
BaO (к)	– 558,1	70,3	– 528,4
C (графит)	0	5,7	0
CCl <sub>4</sub> (ж)	– 135,4	214,4	– 64,6
CH <sub>4</sub> (г)	– 74,9	186,2	– 50,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,8	200,8	209,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,3	219,4	68,1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	– 89,7	229,5	– 32,9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	82,9	269,2	129,7
CH <sub>3</sub> OH (ж)	– 238,3	126,7	–
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	– 277,6	160,7	– 174,8
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (глюкоза)	– 1273,0	–	– 919,5
CO (г)	– 110,5	197,5	– 137,1
CO <sub>2</sub> (г)	– 393,5	213,7	– 394,4
CaCO <sub>3</sub> (к)	– 1207,0	88,7	– 1127,7
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	– 986,6	76,1	– 896,8
CaCl <sub>2</sub> (р)	– 877,3	56,6	– 815,4
Cl <sub>2</sub> (г)	0	222,9	0
Cl <sub>2</sub> O (г)	76,6	266,2	94,2
ClO <sub>2</sub> (г)	105,0	257,0	122,3
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (ж)	251,0	–	–
CuO (к)	– 162,0	42,6	– 129,9
CuSO <sub>4</sub> (к)	– 770,9	109	– 661,8
Fe (к)	0	27,2	0
FeO (к)	– 264,8	60,8	– 244,3

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	– 822,2	87,4	– 740,3
H <sub>2</sub> (г)	0	130,5	0
HBr (г)	– 36,3	198,6	– 53,3
HCN (г)	135,0	113,1	– 125,5
HCl (г)	– 92,3	186,8	– 95,2
HF (г)	– 270,7	178,7	– 272,8
HJ (г)	26,6	206,5	1,8
H <sub>2</sub> O (г)	– 241,8	188,7	– 228,6
H <sub>2</sub> O (ж)	– 285,8	70,1	– 237,3
H <sub>2</sub> S (г)	– 21,0	205,7	– 33,8
KCl (к)	– 435,9	82,6	– 408,0
Mg (к)	0	32,7	0
MgCl <sub>2</sub> (к)	– 641,1	89,9	– 591,6
MgO (к)	– 601,8	26,9	– 569,6
MnCl <sub>2</sub> (к)	– 521,5	53,1	– 466,7
N <sub>2</sub> (г)	0	191,5	0
NH <sub>3</sub> (г)	– 46,2	192,6	– 16,7
NH <sub>4</sub> Cl (к)	– 314,2	95,8	– 203,2
N <sub>2</sub> O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г)	83,3	307,0	140,5
NO <sub>2</sub> (г)	33,5	240,2	51,5
O <sub>2</sub> (г)	0	205,0	0
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	– 820,0	173,5	–
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	– 1492,0	114,5	– 1348,8
PbO (к)	– 219,3	66,1	– 189,1
PbO <sub>2</sub> (к)	– 276,6	74,9	– 218,3
S (к)	0	31,9	0
SO <sub>2</sub> (г)	– 296,9	248,1	– 300,2
SO <sub>3</sub> (г)	– 395,8	256,7	– 371,2
SiO <sub>2</sub> (к)	– 910,9	41,8	– 856,7
ZnO (к)	– 350,6	43,6	– 320,7

#### Определение теплоты реакции нейтрализации

Теплота нейтрализации – это количество тепла, выделяющегося при нейтрализации 1 эквивалентной массы щелочи 1 эквивалентной массой кислоты. Ее можно измерить по изменению температуры реакционной смеси до и после реакции:  $Q = V \cdot \rho \cdot C \cdot \Delta t$ , где  $Q$  – количество выделившегося тепла;  $V \cdot \rho$  – масса раствора;  $C$  – удельная теплоемкость раствора;  $\Delta t$  – разность между конечной и начальной температурами раствора.

Налить в сухой стакан 25 мл 1 н раствора щелочи, опустить в него термометр и поставить в стакан с изоляцией. Через 10 – 15 мин замерить температуру раствора щелочи. Отмерить цилиндром 25 мл 1 н 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 также равной 1, рассчитывают количество тепла, выделенное при реакции. Чтобы вычислить теплоту реакции нейтрализации, нужно рассчитать количество тепла, которое выделилось бы 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 –  $Q$  Дж, 1000 мл раствора –  $x$  Дж, где  $x$  и есть теплота нейтрализации.

#### 2.5 Лабораторная работа № 5 (2 часа).

**Тема:** «Химическая кинетика. Катализ»

1. Скорость химической реакции. Гомогенные и гетерогенные реакции.
2. Зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ. Основной закон химической кинетики. Кинетическое уравнение. Константа скорости. Применение кинетического уравнения к гетерогенным системам.
3. Зависимость скорости от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Вант-Гоффа. Температурный коэффициент. Расчеты по уравнению. Вант-Гоффа.
4. Каталитические реакции. Механизм действия катализаторов. Энергия активации.
5. Изучение влияния различных факторов (концентрации, температуры, катализаторов) на скорость химической реакции.

**2.5.1 Цель работы:** изучение скорости химических реакций и факторов на неё влияющих.

**2.5.2 Задачи работы:**

1. Рассмотреть основные законы химической кинетики
2. Рассчитать скорость химической реакции

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

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор.

**2.5.4 Описание (ход) работы:**

**Скорость химической реакции** – это отношение изменения концентрации, или доли реагента, или продукта химической реакции к интервалу времени, в течение которого произошло это изменение.

Факторы, влияющие на скорость химических реакций:

1. Природа реагирующих веществ
2. Концентрация реагирующих веществ
3. Температура
4. Давление (для газов)
5. Присутствие катализаторов
6. Поверхность контакта реагирующих веществ

**Закон действующих масс:** скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов.



$V = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$ , где  $C_A$  и  $C_B$  – молярные концентрации реагирующих веществ.

**Правило Вант-Гоффа:** с повышением температуры на 10°C скорость реакции возрастает в 2 – 4 раза.

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

**Химическим равновесием** называется такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции равны  $V_1 = V_2$ .

**Принцип Ле-Шателье:** если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие (изменение  $t^\circ$ ,  $C$ ,  $P$ ), то равновесие сдвигается в сторону реакции, ослабляющей это воздействие.

Таблица 6.1. Влияние изменения условий на положение химического равновесия согласно принципу Ле Шателье

Внешнее воздействие	Влияние на химическое равновесие
Концентрация одного из реагентов повышение понижение	в сторону прямой реакции в сторону обратной реакции



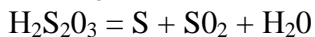
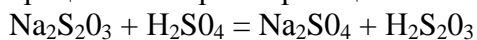
Температура повышение понижение	в сторону эндотермической реакции в сторону экзотермической реакции
Давление повышение понижение	в сторону меньшего числа газообразных молекул в сторону большего числа газообразных молекул
Катализатор	не смещает равновесие, способствует более быстрому достижению состояния равновесия

Опыт № 1. Влияние концентрации на скорость химической реакции. Заполнить три пробирки согласно табличным данным

№	Объем, мл			условная концентрация	время появления помутнения (τ), с	условная скорость реакции $v = 1/\tau$
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
1	8	—	2	1		
2	4	4	2	0,5		
3	2	6	2	0,25		

Последовательность заполнения: 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 по каждой пробирке заносят в таблицу.

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



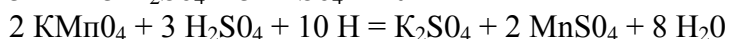
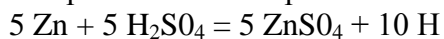
Постройте график, откладывая на оси абсцисс условные концентрации Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на оси ординат - относительную скорость реакции (т.е. величины, обратные времени).

Опыт № 2. Влияние температуры на скорость химической реакции.

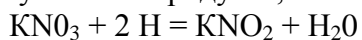
К 1 мл раствора хлорида аммония прибавить 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Запах аммиака чувствуется слегка. Нагреть содержимое пробирки на спиртовке - чувствуется сильный запах аммиака. Написать уравнения реакции взаимодействия хлорида аммония с гидроксидом натрия в молекулярной и ионной формах. Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

Опыт № 3. Гетерогенный катализ.

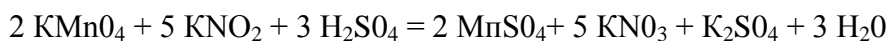
В три пробирки налить по 2 мл 2 н раствора серной кислоты и по 2 мл 0,1 н раствора перманганата калия. В первую и вторую пробирки прибавить по три кусочка гранулированного цинка, затем в первую пробирку насыпать несколько крупинок нитрата калия. Третья пробирка служит эталоном исходной окраски раствора. Нитрат калия выполняет роль катализатора. Механизм реакции следующий:



Атомарный водород, выделяющийся из кислоты, восстанавливает перманганат калия. Нитрат калия выполняет роль катализатора. Здесь имеет место образование промежуточного продукта, а именно:



KNO<sub>2</sub> быстро восстанавливает KMnO<sub>4</sub>, образуя KNO<sub>3</sub> (катализатор остается без существенных изменений). Чтобы убедиться в том, что KNO<sub>2</sub> восстанавливает KMnO<sub>4</sub>, добавьте в третью пробирку несколько крупинок KNO<sub>2</sub>. Окраска раствора почти моментально исчезает.



Опыт №4. Гетерогенный катализ.

В пробирку налить 1 мл 3%-го раствора пероксида водорода и внести тлеющую лучинку. Затем прибавить несколько крупинок оксида марганца (IV) и вновь внести тлеющую лучинку. Убедиться, что выделяется кислород. Написать уравнение реакции разложения пероксида водорода. Какую роль выполняет оксид марганца (IV)?

## 2.6 Лабораторная работа № 6 (2 часа).

**Тема:** «Химическое равновесие. Обратимые и необратимые реакции»

1. Обратимые и необратимые реакции. Условия необратимости реакций.
2. Константа равновесия.
3. Факторы, влияющие на смещение равновесия. Принцип Ле Шателье.
4. Изучение влияния различных факторов на смещение химического равновесия

**2.6.1 Цель работы:** изучение факторов влияющих на смещение химического равновесия.

### 2.6.2 Задачи работы:

1. Изучить смещение химического равновесия.
2. Рассмотреть обратимые и необратимые химические уравнения реакции.

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

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, набор химических реактивов.

### 2.6.4 Описание (ход) работы:

*Скорость химической реакции* – это отношение изменения концентрации, или доли реагента, или продукта химической реакции к интервалу времени, в течение которого произошло это изменение.

Факторы, влияющие на скорость химических реакций:

1. Природа реагирующих веществ
2. Концентрация реагирующих веществ
3. Температура
4. Давление (для газов)
5. Присутствие катализаторов
6. Поверхность контакта реагирующих веществ

*Закон действующих масс:* скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов.



$V = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$ , где  $C_A$  и  $C_B$  – молярные концентрации реагирующих веществ.

*Правило Вант-Гоффа:* с повышением температуры на 10°C скорость реакции возрастает в 2 – 4 раза.

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

*Химическим равновесием* называется такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции равны  $V_1 = V_2$ .

*Принцип Ле-Шателье:* если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие (изменение  $t^\circ$ ,  $C$ ,  $P$ ), то равновесие сдвигается в сторону реакции, ослабляющей это воздействие.

Влияние изменения условий на положение химического равновесия согласно принципу Ле Шателье

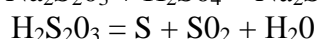
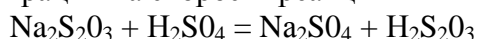
Внешнее воздействие	Влияние на химическое равновесие
Концентрация одного из реагентов повышение понижение	в сторону прямой реакции в сторону обратной реакции
Температура повышение понижение	в сторону эндотермической реакции в сторону экзотермической реакции
Давление повышение понижение	в сторону меньшего числа газообразных молекул в сторону большего числа газообразных молекул
Катализатор	не смещает равновесие, способствует более быстрому достижению состояния равновесия

Опыт № 1. Влияние концентрации на скорость химической реакции. Заполнить три пробирки согласно табличным данным

	Объем, мл			условная концентрация	время появления помутнения (τ), с	условная скорость реакции $v = 1/\tau$
№	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
1	8	—	2	1		
2	4	4	2	0,5		
3	2	6	2	0,25		

Последовательность заполнения: 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 по каждой пробирке заносят в таблицу.

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



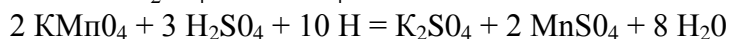
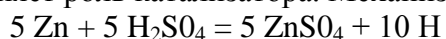
Постройте график, откладывая на оси абсцисс условные концентрации Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на оси ординат - относительную скорость реакции (т.е. величины, обратные времени).

Опыт № 2. Влияние температуры на скорость химической реакции.

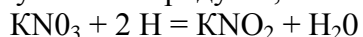
К 1 мл раствора хлорида аммония прибавить 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Запах аммиака чувствуется слегка. Нагреть содержимое пробирки на спиртовке - чувствуется сильный запах аммиака. Написать уравнения реакции взаимодействия хлорида аммония с гидроксидом натрия в молекулярной и ионной формах. Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

Опыт № 3. Гетерогенный катализ.

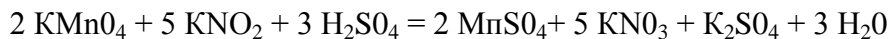
В три пробирки налить по 2 мл 2 н раствора серной кислоты и по 2 мл 0,1 н раствора перманганата калия. В первую и вторую пробирки прибавить по три кусочка гранулированного цинка, затем в первую пробирку насыпать несколько крупинок нитрата калия. Третья пробирка служит эталоном исходной окраски раствора. Нитрат калия выполняет роль катализатора. Механизм реакции следующий:



Атомарный водород, выделяющийся из кислоты, восстанавливает перманганат калия. Нитрат калия выполняет роль катализатора. Здесь имеет место образование промежуточного продукта, а именно:



$\text{KNO}_2$  быстро восстанавливает  $\text{KMnO}_4$ , образуя  $\text{KNO}_3$  (катализатор остается без существенных изменений). Чтобы убедиться в том, что  $\text{KNO}_2$  восстанавливает  $\text{KMnO}_4$ , добавьте в третью пробирку несколько крупинок  $\text{KNO}_2$ . Окраска раствора почти моментально исчезает.



Опыт №4. Гетерогенный катализ.

В пробирку налить 1 мл 3%-го раствора пероксида водорода и внести тлеющую лучинку. Затем прибавить несколько крупинок оксида марганца (IV) и вновь внести тлеющую лучинку. Убедиться, что выделяется кислород. Написать уравнение реакции разложения пероксида водорода. Какую роль выполняет оксид марганца (IV)?

Опыт № 5 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 равные части.

Первая пробирка служит эталоном сравнения, во вторую пробирку добавить 1-2 капли концентрированного хлорида железа, в третью пробирку 1-2 капли концентрированного раствора роданида аммония и в четвертую - несколько кристалликов хлорида аммония.

Сравнить окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона. Написать уравнение реакции взаимодействия хлорида железа с роданидом аммония. Записать выражение константы химического равновесия для данной реакции. Отметить изменение окраски и сделать вывод о смещении химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ.

## 2.7 Лабораторная работа № 7 (2 часа).

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

1. Дисперсные системы. Истинные и коллоидные растворы.
2. Растворимость веществ, факторы, влияющие на растворимость (температура, природа вещества, природа растворителя).
3. Способы выражения концентрации растворов: массовая доля растворенного вещества в растворе, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, моляльная концентрация, титр, молярная доля, объемная доля.
4. Принцип титриметрического анализа. Расчеты в титриметрии.

**2.7.1 Цель работы:** изучение понятия растворов и способов определения концентрации растворов

### 2.7.2 Задачи работы:

1. Ознакомиться классификацией растворов
2. Рассмотреть способы определения концентрации растворов

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

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, набор химических реактивов.

### 2.7.4 Описание (ход) работы:

**Растворы** – однородные системы, состоящие из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

### Способы выражения концентрации растворов

Величина	Величина показывает	Единицы измерения	Формулы
Массовая доля растворенного вещества $\omega$	отношение массы растворенного вещества к массе раствора	доли, %	$\omega(\%) = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} \cdot 100\%$ $m_{\text{р}} = m_{\text{в}} + m_{\text{H}_2\text{O}}$
Молярная концентрация растворенного вещества $C$	отношение количества растворенного вещества к объему раствора	моль/л	$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$
Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) $C_{\text{э}}$	отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора	моль/л	$C_{\text{э}} = \frac{n_{\text{э}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{э}} \cdot V}$
Моляльная концентрация растворенного вещества $\beta$	отношение количества растворенного вещества к массе растворителя	моль/кг	$C = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}}$
Титр $T$	отношение массы растворенного вещества к объему раствора	г/мл	$T = \frac{m}{V}$
Молярная доля растворенного вещества $N$	отношение количества растворенного вещества к суммарному количеству всех веществ, составляющих раствор	доли	$N = \frac{n_{\text{в}}}{n_{\text{в}} + n_{\text{р-ля}}}$

### Свойства растворов неэлектролитов

Растворы делят на две группы: неэлектролитов и электролитов. Растворы неэлектролитов отличаются рядом свойств от чистых растворителей и растворов электролитов, которые содержат ионы. Прежде всего, давление пара над раствором будет всегда меньше, чем над чистым растворителем. Его определяют по первому закону Рауля: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально концентрации растворенного вещества*. Математически закон выражается как  $\Delta p = KN$ , где  $\Delta p$  – понижение давления пара;  $K$  – константа, равная  $\Delta p$  при  $N=1$ ;  $N$  – молярная доля растворенного нелетучего электролита.

Растворенное вещество понижает концентрацию частиц растворителя и соответственно своему содержанию уменьшает число таких частиц, переходящих в пар.

Следствием данного явления являются два свойства растворов: первое – температура кипения растворов (если вещество нелетучее) будет выше, чем чистого растворителя; второе – температура замерзания раствора будет ниже, чем чистого растворителя. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов прямо пропорционально их моляльной концентрации. Водные растворы неэлектролитов кипят при температуре большей, чем  $100^\circ\text{C}$ , и замерзают при температуре меньшей, чем  $0^\circ\text{C}$ .

Второй закон Рауля – *понижение температуры кипения и повышение температуры замерзания раствора прямо пропорционально моляльной концентрации раствора*:

$$\Delta T = \Theta \cdot C_m; \quad \Delta T = K \cdot C_m.$$

где  $C_m$  – моляльность,  $\Theta$  и  $K$  – эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворенного вещества.

Антифризы – вещества с низкой температурой замерзания, заменяющие воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимнее время. В качестве базовых жидкостей антифризов используются смеси этиленгликоля, пропиленгликоля, глицерина, спиртов и других веществ с водой.

#### Опыт

#### Приготовление 8%-ного раствора NaCl из раствора с большей концентрацией

##### 1. Установление массовой доли исходного раствора NaCl по его плотности.

В цилиндр с исследуемым раствором осторожно опустить ареометр, придерживая его рукой, пока не убедитесь в том, что ареометр свободно плавает в растворе (если ареометр опускается на дно или выталкивается из раствора его нужно заменить). После того как ареометр остановится, сделать отсчет. Необходимо следить, чтобы во время отсчета ареометр не касался стенок цилиндра. Деление, против которого находится верхний край мениска жидкости, соответствует плотности раствора. Во время отсчета глаз должен находиться на уровне мениска. С помощью ареометра плотность определяется с точностью  $\pm 0,003$ . Повторить определение еще 2 раза. Для этого ареометр нужно приподнять на 1 – 2 см, опустить его и снова снять показания. Найти среднее арифметическое трех измерений.

Ареометр вымыть, обсушить фильтровальной бумагой и положить в футляр. Пользуясь таблицей, определить процентное содержание соли, отвечающее найденной плотности. Данные опыта и результаты записать по форме:

Измерение	Плотность раствора, г/мл	Массовая доля, %
1-е		
2-е		
3-е		
Среднее значение		

2. По правилу креста найти массу исходного раствора и рассчитать его объем и объем воды, нужный для разбавления.

3. Отмерить бюреткой в колбу на 250 мл рассчитанный объем исходного раствора NaCl, прилить к нему нужное количество воды, измеренное цилиндром. Содержимое колбы перемешать.

## **2.8 Лабораторная работа № 8 (2 часа).**

**Тема:** «Теория электролитической диссоциации. Растворы электролитов».

1. Процесс диссоциации. Положения ТЭД.
2. Растворы электролитов.
3. Труднорастворимые электролиты. Произведение растворимости.
4. Реакции ионного обмена. Условия протекания реакций ионного обмена. Ионные уравнения.
5. Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения ТЭД

**2.8.1 Цель работы:** Изучение теории электролитической диссоциации электролитов.

### **2.8.2 Задачи работы:**

1. Рассмотреть ТЭД.
2. Составлять ионные уравнения реакций.

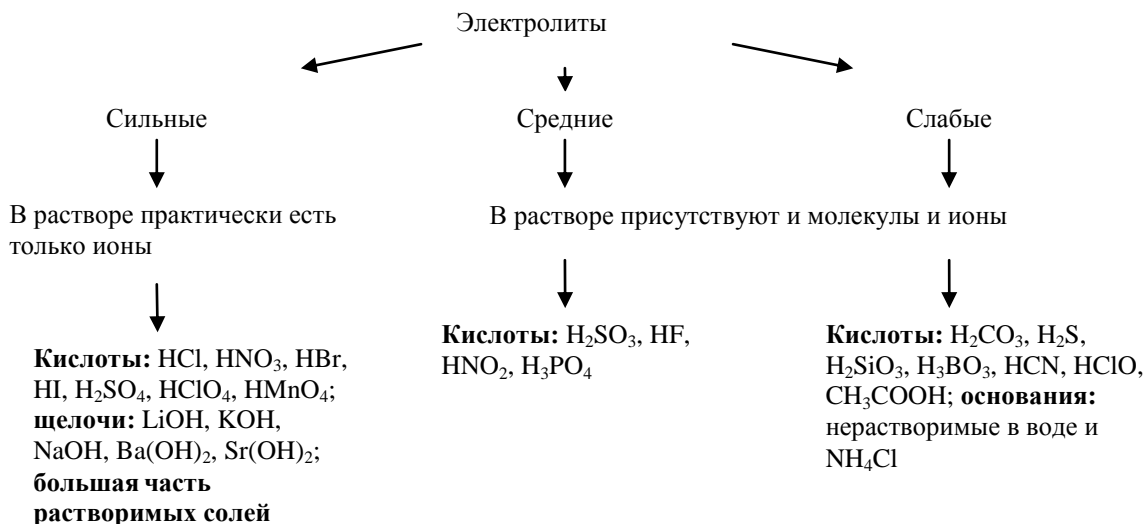
### **2.8.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, набор химических реактивов.

#### 2.8.4 Описание (ход) работы:

**Электролиты** – вещества, которые в растворе или расплаве распадаются (диссоциируют) на ионы.

**Электролитическая диссоциация** – процесс распада электролитов на ионы под действием полярных молекул растворителя.



Способность электролита диссоциировать на ионы характеризуется константой диссоциации (K). Чем больше K, тем больше ионов в растворе. Силу электролита можно выразить более удобным способом – через отрицательный десятичный логарифм  $pK = -\lg K$ . Чем больше величина  $pK$ , тем слабее электролит. Понятие константы диссоциации неприменимо к сильным электролитам, т.к. в их растворах отсутствует равновесие между молекулами и ионами (молекулы практически полностью распадаются на ионы).

Константы диссоциации слабых электролитов (при 25 °C)

Электролит	формула	K	pK
азотистая кислота	HNO <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-4}$	3,4
борная кислота	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
бромноватая	HBrO <sub>3</sub>	$2 \cdot 10^{-1}$	0,7
йодноватая	HIO <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
пероксид водорода	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
кремниевая кислота	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
мышьяковая (орто)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$5,98 \cdot 10^{-3}$	2,22
пирофосфорная	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,85
муравьиная кислота	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
ортофосфорная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7,5 \cdot 10^{-2}$	2,12
ортофосфористая	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
сернистая кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
сероводород	H <sub>2</sub> S	$1 \cdot 10^{-7}$	7,0
угольная кислота	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,75
ортофосфорная кислота	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
фтороводород	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
циановодород	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,1
щавелевая кислота	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,24

гидроксид аммония	NH <sub>4</sub> OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
гидроксид алюминия	Al(OH) <sub>3</sub>	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
гидроксид бария	Ba(OH) <sub>2</sub>	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
гидроксид железа (II)	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
гидроксид железа (III)	Fe(OH) <sub>3</sub>	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
гидроксид кадмия	Cd(OH) <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
гидроксид кальция	Ca(OH) <sub>2</sub>	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1,37
гидроксид магния	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,3
гидроксид марганца	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
гидроксид меди (II)	Cu(OH) <sub>2</sub>	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,67
гидроксид никеля	Ni(OH) <sub>2</sub>	$2,5 \cdot 10^{-3}$	4,6
гидроксид ртути	Hg(OH) <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-12}$	11,40
гидроксид серебра	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,96
гидроксид хрома	Cr(OH) <sub>3</sub>	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
гидроксид цинка	Zn(OH) <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40

#### Сравнение химической активности сильных и слабых электролитов

Налить в одну пробирку 5 мл 0,1 н раствора соляной кислоты, в другую – 5 мл 0,1 н раствора уксусной кислоты. В каждую из пробирок поместить по кусочку цинка. Какой газ выделяется? В какой пробирке процесс идет более интенсивно? В какой кислоте концентрация ионов водорода больше? Написать уравнение реакции в ионной и молекулярной форме.

### **2.9 Лабораторная работа № 9 (2 часа).**

**Тема: «Ионное произведение воды. pH. Методы определения pH».**

1. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.
2. Водородный показатель. Решение расчетных задач на определение pH.
3. Колориметрический и потенциометрический методы определения pH.
4. Буферные системы

**2.9.1 Цель работы:** Изучение методов определения водородного показателя

**2.9.2 Задачи работы:**

1. Рассмотреть ионное произведение воды
2. Рассмотреть примеры расчета pH.

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

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, набор химических реактивов.

**2.11.4 Описание (ход) работы:**

**Ионное произведение воды** – величина постоянная для водных растворов при данной температуре  $K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

pH – водородный показатель, численно равный десятичному логарифму концентрации ионов водорода, взятому с обратным знаком.

$$pH = -\lg[H^+]; \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

pOH – гидроксидный показатель, численно равный десятичному логарифму концентрации гидроксид-ионов, взятому с обратным знаком.

$$pOH = -\lg[OH^-]; \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

pH > 7  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л кислая среда

pH < 7  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л щелочная среда

pH = 7  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л нейтральная среда

Окраска индикаторов в различных средах



Взять 9 пробирок. В первые три пробирки налить по 2-3 мл дистиллированной воды. Во вторые три – соляной кислоты. В последние три пробирки налить раствор щелочи. Проверьте и запишите в таблицу окраску индикаторов в каждой среде (нейтральной, кислой и щелочной).

Индикатор	H <sub>2</sub> O	HCl	NaOH
Лакмус			
Метилоранж			
Фенолфталеин			
Универсальный индикатор			

## 2.10 Лабораторная работа № 10 (2 часа).

**Тема:** «Гидролиз солей».

1. Типы гидролиза (по катиону, по аниону, по катиону и аниону).
2. Ионные уравнения гидролиза.
3. Константа и степень гидролиза.
4. Расчет константы гидролиза.
5. Влияние на смещение равновесия гидролиза различных факторов

**2.10.1 Цель работы:** Изучение гидролиза солей

**2.10.2 Задачи работы:**

Научиться составлять уравнения гидролиза солей

**2.10.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, набор химических реактивов.

**2.10.4 Описание (ход) работы:**

**Гидролиз солей** – взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита и изменению реакции среды.

Наиболее полно идет гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием. Гидролиз протекает ступенчато:

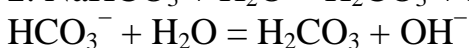
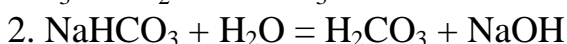
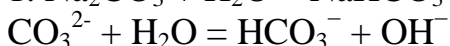
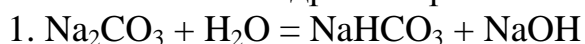


Таблица 8.2. Расчет pH солей

Соль	Значение pH
Соль образована сильным основанием и слабой кислотой	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{кислоты}} - \frac{1}{2}\text{pC}_{\text{соли}}$
Соль образована сильной кислотой и слабым основанием	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{основания}} + \frac{1}{2}\text{pC}_{\text{соли}}$
Соль образована слабым основанием и слабой кислотой	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{кислоты}} - \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{основания}}$
	$\text{pK} = -\lg K$ $\text{pC} = -\lg C$

### Опыт №1. Изменение реакции среды при гидролизе.

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

Добавить в каждую пробирку по 1 мл дистиллированной воды. С помощью полосок лакмусовой определить среды растворов. Какие соли подверглись

гидролизу? Составить уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах.

#### Опыт №2. Влияние температуры на гидролиз.

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

#### Опыт №3. Смещение равновесия гидролиза.

Налить в пробирку 3 мл хлорида висмута и прибавлять по каплям воду. Выпадает осадок гидроксид хлорида висмута. При подкислении концентрированной соляной кислотой осадок растворяется и вновь выпадает при повторном разбавлении водой. Написать уравнения происходящих реакций.

### **2.11 Лабораторная работа № 11 (2 часа).**

**Тема:** «ЛР-11 Окислительно-восстановительные реакции».

1. Степень окисления элементов. Реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов.

2. Важнейшие окислители и восстановители.

3. Окислительно-восстановительная двойственность на примере пероксида водорода.

4. Составление окислительно-восстановительных реакций:

- метод электронного баланса;

- метод электронно-ионного баланса.

5. Влияние среды на характер ОВР (на примере перманганата калия, соединений хрома, пероксида водорода).

6. Окислительные свойства азотной и серной кислот.

**2.11.1 Цель работы:** изучение процессов окисления и восстановления, составление окислительно-восстановительных реакций.

#### **2.11.2 Задачи работы:**

1. Научиться составлять ОВР

2. Изучить основные окислители и восстановители, а также процессы окисления и восстановления.

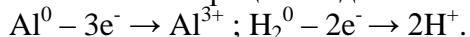
#### **2.10.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, набор химических реактивов.

#### **2.10.4 Описание (ход) работы:**

**Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)** – это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

**Окисление** – процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом.



**Восстановители** – атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны.

В процессе окисления восстановитель окисляется, и степень окисления атомов повышается.

**Восстановление** - процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.



**Окислители** – атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны.

В процессе восстановления окислитель восстанавливается, и степень окисления атомов понижается.

### Составление уравнений ОВР (ионно-электронный метод)

Правила составления	Пример	
1. Записать формулы реагентов и продуктов реакции. Определить элементы, атомы которых изменяют степень окисления	<div><div>+4+7+6+2</div><div><math display="block">Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O</math></div></div>	
2. Записать уравнения полуреакций восстановления и окисления для веществ, в которые входят элементы, изменяющие степень окисления, в том виде как они существуют в растворе согласно теории электролитической диссоциации	<div><div>+4+6</div><div><math display="block">SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}</math></div><div>+7+2</div><div><math display="block">MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}</math></div></div>	
3. Определить количество принятых и отданных электронов. Определить процесс окисления и восстановления	<div><div>+4+6</div><div><math display="block">SO_3^{2-} - 2e^- \rightarrow SO_4^{2-}</math></div><div>+7+2</div><div><math display="block">MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}</math></div><div>среда кислая</div></div>	<div>окисление, восстановитель</div> <div>восстановление, окислитель</div>
4. В зависимости от среды дописать H <sub>2</sub> O и H <sup>+</sup> или H <sub>2</sub> O и 2 OH <sup>-</sup>	<div><div><math display="block">SO_3^{2-} - 2e^- \rightarrow SO_4^{2-}</math></div><div>слева 3 атома O      справа 4 атома O</div><div>слева не хватает 1 атома O</div><div>на каждый недостающий атом O      справа не хватает 2 атомов водорода.</div><div>слева пишем молекулу H<sub>2</sub>O      Записываем 2 моль H<sup>+</sup></div><div><math display="block">H_2O + SO_3^{2-} - 2e^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+</math></div></div>	
	<div><div><math display="block">MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}</math></div><div>слева 4 атома O      справа нет атомов O</div><div>справа не хватает 4 атомов O</div><div>слева не хватает 8 атомов водорода. Записываем 8 моль H<sup>+</sup></div><div>на каждый недостающий атом O      справа пишем молекулы воды: 4 H<sub>2</sub>O</div><div><math display="block">8H^+ + MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O</math></div></div>	
5. В полученных полуреакциях найти коэффициенты при восстановителе и окислителе	<div>Общее число электронов, отдаваемых восстановителем равно числу электронов, присоединяемых окислителем, отсюда находим коэффициент для окислителя и восстановителя</div> <div><div><math display="block">H_2O + SO_3^{2-} - 2e^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+</math></div><div><math display="block">8H^+ + MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O</math></div><div>5 окисление</div><div>2 восстановление</div></div>	
6. Суммируем электронно-ионные уравнения (предварительно умноженные на коэффициенты)	$5H_2O + 5SO_3^{2-} + 16H^+ + 2MnO_4^- \rightarrow 5SO_4^{2-} + 10H^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O$	
7. Сокращаем подобные члены, находим ионное уравнение	$5SO_3^{2-} + 6H^+ + 2MnO_4^- \rightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$	
8. Записываем окончательное уравнение ОВР	$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$	

## 2.12 Лабораторная работа № 12 (2 часа).

**Тема:** «Качественные реакции на некоторые катионы и анионы».

1. Условия протекания аналитических реакций и требования к ним (специфичность, селективность, чувствительность)

2. Аналитическая классификация катионов (классификация сероводородная и кислотно-основная).

3. Аналитическая классификация анионов.

4. Частные реакции на некоторые катионы и анионы.

**2.12.1 Цель работы:** изучение качественных реакций на катионы и анионы

**2.12.2 Задачи работы:**

1. Изучить катионы и их классификацию

2. Изучить анионы и их классификацию

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

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, набор химических реактивов.

**2.12.4 Описание (ход) работы:**

### Классификация катионов

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 реактива 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 реактив – 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 реактива 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:**  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , 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:**  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , Sb(III), Sb(V). Эти катионы характеризуются образованием малорастворимых гидроксидов или кислородсодержащих кислот. Групповым реагентом является гидроксид натрия;

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

#### Качественные реакции на некоторые катионы

Катион	Реактив	Аналитический эффект
$\text{K}^+$	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ гексанитрокобальтат (III) натрия  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ гидротартрат натрия	$2\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] = \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow + 2\text{NaCl}$ желтый кристаллический осадок $\text{KCl} + \text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 = \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow + \text{NaCl}$ белый кристаллический осадок
$\text{Na}^+$	$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ гексагидроксоантимонат (V) калия	$\text{NaCl} + \text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6] = \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$ белый кристаллический осадок + $\text{KCl}$
$\text{NH}_4^+$	Щелочь $\text{OH}^-$  Реактив Несслера (смесь комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ с $\text{KOH}$ )	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ Выделение газа (аммиака) с резким запахом: $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4\text{KOH} \rightarrow [\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{I} \downarrow + 7\text{KI} + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ осадок красно-бурого цвета
$\text{Ag}^+$	$\text{Cl}^-$ Соляная кислота и ее соли $\text{K}_2\text{CrO}_4$ хромат калия	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ белый творожистый осадок $\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{AgCrO}_4 \downarrow$ красно-бурый осадок
$\text{Ca}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ оксалат аммония	$\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ белый мелкокристаллический осадок $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ белый мелкокристаллический осадок
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$ серная кислота и ее растворимые соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дихромат калия	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах $2\text{BaCl}_2 + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{BaCrO}_4 \downarrow + 4\text{KCl}$ желтый кристаллический осадок
$\text{Al}^{3+}$	Щелочь $\text{OH}^-$ (амфотерные свойства гидроксида)  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ Ализарин (1,2-	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ белый хлопьевидный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в избытке щелочи с образованием $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ $\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} + \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2 = \text{Al}(\text{OH})_2\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH}) \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

	диоксиантрахинон)	ярко-красный осадок
$Zn^{2+}$	$K_4[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат (II) калия (желтая кровавая 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 кровавая соль  Щелочь $OH^-$	$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6] \downarrow$ синий осадок (турнбулева синь) $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \downarrow$ аморфный осадок грязно-зеленого цвета
$Fe^{3+}$	$NH_4SCN$ Роданид аммония $K_4[Fe(CN)_6]$ желтая кровавая соль  Щелочь $OH^-$	$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$ кроваво-красный раствор $4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^- \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$ осадок темно- синего цвета (берлинская лазурь) $Fe^{2+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow$ аморфный осадок красно-бурого цвета
$Cu^{2+}$	$NH_4OH$ (в избытке)	$CuSO_4 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]SO_4 +$ васильково-синее окрашивание $4H_2O$

### Классификация 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  $S_2O_3^{2-}$ , карбонат-ион  $CO_3^{2-}$ , фосфат-ион  $PO_4^{3-}$ , силикат-ион  $SiO_3^{2-}$ , борат-ионы  $BO_2^-$  или  $B_4O_7^{2-}$ . 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  $I^-$ , 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.

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов, анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них обнаруживают дробным методом в отдельных порциях испытуемого раствора. К систематическому ходу анализа прибегают лишь в наиболее сложных случаях, например, при наличии в растворе анионов-восстановителей или окислителей. Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного отделения групп, то при анализе смеси анионов они используются лишь для предварительного обнаружения той или иной группы. Это значительно облегчает работу, так как отсутствие в растворе хотя бы одной из групп позволяет не производить реакций на относящиеся к ней анионы.

### Качественные реакции на некоторые анионы

Анион	Реактив	Аналитический эффект
$Cl^-$	$Ag^+$ Нитрат серебра	$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$ белый творожистый осадок
$Br^-$	$Ag^+$	$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr \downarrow$

	Нитрат серебра	желтоватый осадок
I <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup> Нитрат серебра	$I^{-} + Ag^{+} \rightarrow AgI \downarrow$ желтый осадок
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Растворы кислот H <sup>+</sup>	$CO_3^{2-} + 2H^{+} \rightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$ Выделение газа без запаха, вызывающего помутнение гидроксида бария Ba(OH) <sub>2</sub> $CO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCO_3 \downarrow$
S <sup>2-</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Нитрат свинца(II)	$S^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbS \downarrow$ черный осадок
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ba <sup>2+</sup> Соли бария	$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$ белый осадок
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )NH Дифениламин	Фиолетовое окрашивание
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ag <sup>+</sup> Нитрат серебра	$PO_4^{3-} + 3Ag^{+} \rightarrow Ag_3PO_4 \downarrow$ ярко-желтый осадок
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ba <sup>2+</sup> Соли бария	$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCrO_4 \downarrow$ желтый осадок
SCN <sup>-</sup>	Нитрат серебра, сульфат меди (II)	$Ag^{+} + SCN^{-} \rightarrow AgSCN \downarrow$ осадок белого цвета $Cu^{2+} + SCN^{-} \rightarrow Cu(SCN)_2 \downarrow$ осадок черного цвета
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Иодид калия KI в кислой среде	$2I^{-} + 2NO_2^{-} + 4H^{+} \rightarrow I_2 + 2H_2O + 2NO \uparrow$ I <sub>2</sub> окрашивает раствор в бурый цвет ( или образуется темно-серый осадок)
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	FeCl <sub>3</sub> Хлорид железа(III)	$3CH_3COO^{-} + Fe^{3+} \rightarrow Fe(CH_3COO)_3$ красно-бурый раствор $Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2CH_3COO + CH_3COOH$

### 2.13 Лабораторная работа № 13 (2 часа).

**Тема:** «Титриметрический анализ. Метод кислотно-основного титрования».

1. Сущность метода кислотно-основного титрования.
2. Индикаторы метода. Выбор индикатора при титровании.
3. Применение метода кислотно-основного титрования. Определение карбонатной жесткости воды.

**2.13.1 Цель работы:** изучение титриметрических методов, определение жесткости воды.

**2.13.2 Задачи работы:**

1. Рассмотреть титриметрические методы
2. Определить карбонатную жесткость воды

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

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, набор химических реактивов.

**2.13.4 Описание (ход) работы:**

В колбу для титрования набрать пипеткой 10 мл испытуемой воды. Добавить 2-3 капли метилоранжа и приливать из бюретки 0,1 н раствор соляной кислоты до тех пор, пока вода от одной капли кислоты не изменит желтой окраски в оранжево-розовую. Эталон - 10 мл испытуемой воды с 2-3 каплями метилоранжа. Повторить титрование, рассчитать жесткость воды в ммоль(экв)/л.

$$Ж = \frac{V_{HCl} \cdot C_{HCl}}{V_{H_2O}} \cdot 1000$$

Характер воды	Жесткость, ммоль (экв)/л
Очень мягкая	1,5
Мягкая	1,5 - 3,0
Среднежесткая	3,0 - 4,5
Довольно жесткие	4,5 - 6,5
Жесткая	6,5 - 11,0
Очень жесткая	Свыше 11,0

## 2.14 Лабораторная работа № 14 (2 часа).

**Тема:** «Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия».

1. Сущность метода. Рабочие растворы.
2. Определение молярной массы эквивалента в ОВР.
3. Индикаторы метода.
4. Применение перманганатометрии: определение содержания в растворе восстановителей

**2.14.1 Цель работы:** изучение окислительно-восстановительного титрования и метода перманганатометрия.

**2.14.2 Задачи работы:**

1. Рассмотреть окислительно-восстановительное титрование и метод перманганатометрия

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

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, набор химических реактивов.

**2.14.4 Описание (ход) работы:**

*Титрование* – непрерывно контролируемый процесс постепенного небольшими порциями добавления одного вещества к другому. Обычно добавляют вещество, количество которого можно точно измерить, т.е. концентрация которого известна. В титриметрическом анализе измеряют объем реагирующих веществ. Зная количество добавленного вещества, рассчитывают количество определяемого компонента.

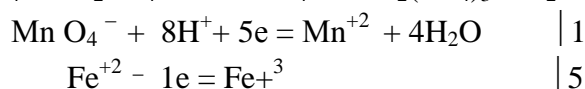
Независимо от характера титрования знание точных объемов растворов двух веществ при известной концентрации одного из них – необходимое и достаточное условие успешного определения неизвестной концентрации другого.

Момент, в который при титровании добавлено строго эквивалентное количество вещества, отвечающее стехиометрическому уравнению взаимодействия, называется *точкой эквивалентности*. В этой точке реакция взаимодействия определяемого вещества с титрантом заканчивается, если она необратима.

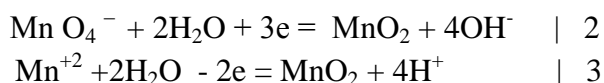
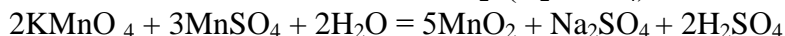
Перманганатометрия — это окислительно-восстановительный метод объемного анализа, основанный на реакциях окисления, производимых раствором перманганата калия. В зависимости от условий проведения реакций, в частности в зависимости от



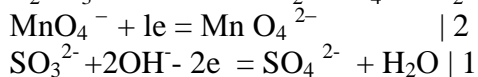
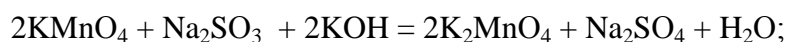
среды, окислительная способность  $\text{KMnO}_4$  различна и по-разному протекают реакции взаимодействия его с восстановителями. Как известно, в кислой среде окислительная способность  $\text{KMnO}_4$  наивысшая и продуктом восстановления являются соли двухвалентного марганца.



В слабощелочной или нейтральной среде окислительная способность  $\text{KMnO}_4$  меньше, а продуктом восстановления является  $\text{MnO}_2$  ( $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ).



В сильнощелочной среде продуктом восстановления являются соли марганцовистой кислоты.



В объемно-аналитических определениях чаще всего применяют титрование перманганатом калия в кислой среде, так как окислительная способность его в кислой среде выше, кроме того, образуются растворимые продукты реакции.

Титрование в нейтральной среде неудобно из-за образующегося при реакции осадка  $\text{MnO}_2$ .

Титрование в сильнощелочной среде применяют сравнительно редко.

Как правило, в перманганатометрических определениях в посторонних индикаторах нет нужды. Индикатором является сам перманганат калия. При титровании в кислой среде образующиеся при восстановлении  $\text{KMnO}_4$  соли двухвалентного марганца почти бесцветны. Поэтому пока в титруемом растворе имеется восстановитель, прибавляемые порции раствора перманганата калия будут обесцвечиваться. Как только весь восстановитель прореагирует, лишняя капля прибавленного раствора  $\text{KMnO}_4$  окрасит весь раствор в бледно-розовый цвет, что и укажет на момент конца титрования.

## 2.15 Лабораторная работа № 15 (2 часа).

**Тема:** «Комплексные соединения. Комплексообразовательное титрование».

1. Сущность метода комплексообразовательного титрования.
2. Понятие о комплексонах. Строение молекулы этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее натриевой соли.
3. Индикаторы комплексонометрии.
4. Применение комплексонометрии.
5. Жесткость воды (общая, временная, постоянная и способы её устранения).

**2.15.1 Цель работы:** изучение комплексных соединений и комплексообразовательного титрования.

**2.15.2 Задачи работы:**

1. Рассмотреть комплексные соединения и комплексообразовательное титрование

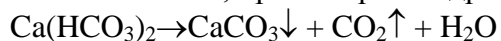
**2.15.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

таблица Д.И. Менделеева, калькулятор, набор химических реактивов.

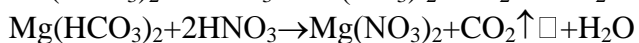
**2.15.4 Описание (ход) работы:**

*Определение карбонатной жесткости воды*

Жесткость воды обусловлена наличием в воде растворимых солей кальция и магния. Различают устранимую (карбонатную) жесткость и постоянную жесткость. Карбонатная жесткость зависит от содержания в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она почти полностью устраняется кипячением, при котором гидрокарбонаты разлагаются.



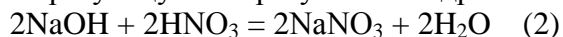
Поэтому карбонатную жесткость называют также временной. Некарбонатная жесткость вызывается присутствием в воде сульфатов, хлоридов кальция и магния. Кипячением она не устраняется и поэтому называется постоянной. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости обуславливает общую жесткость воды. Жесткость воды вычисляется в ммоль/л, то есть она равна сумме молярных концентраций эквивалентов кальция и магния, умноженной на 1000. В сельскохозяйственной практике жесткость воды изучают, чтобы оценить возможность её применения в ирригационных целях, в животноводстве, а также в технических целях (охлаждение двигателей внутреннего сгорания тракторов, автомобилей и т.д.). Карбонатную жесткость определяют титрованием определённого объёма воды рабочим раствором азотной кислоты с индикатором метилоранжем. Химизм процесса титрования следующий:



В этом случае стандартизированный раствор азотной кислоты используется для определения содержания солей. Данная лабораторная работа складывается из четырёх этапов: приготовление первичного стандарта тетрабората натрия, по которому в третьем этапе стандартизируется рабочий раствор азотной кислоты, приготовленный во втором этапе. Следует дать ответ на вопрос "Почему можно стандартизировать рабочий раствор кислоты по стандартному раствору буры, которая является солью?" Тетраборат натрия гидролизует по следующей схеме:



Образующую в результате гидролиза щелочь оттитровываем кислотой:



Суммируем уравнения (1) и (2):

