

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский государственный аграрный университет
имени Н. И. Вавилова»

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

краткий курс лекций

для студентов I курса

Направление подготовки
35.03.07 Технология производства
и переработки сельскохозяйственной
продукции

Профиль подготовки
Технологии пищевых
производств в АПК

Саратов 2018

УДК 54
ББК 24
К 64

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия» ГОУ ВПО «СГУ им. Н.Г. Чернышевского»
Акмаева Т.А.

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Естественно-научные дисциплины» Саратовского медицинского университета «Реавиз»
Холкина Т.В.

К 64 **Химия:** краткий курс лекций для студентов I курса направления подготовки 35.03.07 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции» / А.В. Кондрашова //ФГБОУ ВО Саратовский ГАУ. – Саратов, 2018. – 41 с.

Краткий курс лекций по дисциплине «Неорганическая и аналитическая химия» составлен в соответствии с программой дисциплины и предназначен для студентов направления подготовки 35.03.07 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции». Краткий курс лекций содержит теоретический материал по основным вопросам общей, неорганической и аналитической химии. Направлен на формирование у студентов знаний об основных закономерностях химических явлений, на применение этих знаний для понимания процессов, происходящих в природе.

УДК 54
ББК 24

© Кондрашова А.В 2018
© ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ», 2018

Введение

Химия является общеобразовательной наукой, знания которой необходимы для успешного изучения многих специальных дисциплин. В программе курса лекций сохранена последовательность изложения материала: от общетеоретических вопросов строения вещества, химической связи, теории растворов к идентификации химических веществ. Это позволяет активно использовать принципы структурного подхода, подчёркивать внутри-, - и межпредметные связи и призвано привить студентам навыки творческого мышления, повысить эффективность усвоения учебного материала в процессе самостоятельной работы.

Краткий курс лекций по дисциплине «Неорганическая и аналитическая химия» предназначен для студентов по направлению подготовки 35.03.07 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции». В результате изучения этого курса студенты должны получить современное научное представление о материи и формах её движения, о веществе как об одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений.

Перед ними стоит задача - прочно освоить основные законы и теории химии, овладеть техникой химических расчётов, титриметрическими методами анализа.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Предмет и задачи химии

Химия – это наука, которая изучает состав, строение и свойства веществ, и превращения одних веществ в другие.

Одно из первых определений химии как науки дал великий русский учёный М.В. Ломоносов.

По Д.И. Менделееву **химия** – это **учение об элементах и их соединений**.

Предметом химии являются химические элементы и их соединения, а также закономерности, которым подчиняются различные химические реакции.

Химия относится к естественным наукам. Она тесно связана с физикой, биологией, геологией. Многие разделы современной науки возникли на стыке этих наук: физическая химия, геохимия, биохимия.

В современной химии выделилось много самостоятельных разделов, наиболее важные из них неорганическая химия, органическая химия, химия полимеров, аналитическая химия, электрохимия, коллоидная химия и другие.

1.2. Роль химии в промышленности и сельском хозяйстве

Большую роль играет химия в современной промышленности. Химическая и нефтехимическая промышленность являются важнейшими отраслями, без которых не возможно функционирование экономики. Среди важнейших продуктов следует назвать кислоты, щёлочи, соли, минеральные удобрения, растворители, масла, каучуки и резину, нефть и многое другое.

Развитие многих отраслей промышленности связано с химией: металлургия, машиностроение, транспорт, электроника, лёгкая и пищевая промышленность. Это неполный список отраслей экономики, широко использующих химические продукты и процессы. Большую роль играет химия в развитии фармацевтической промышленности: основную часть лекарственных препаратов получают синтетическим путём.

Исключительно большое значение химия имеет в сельском хозяйстве, которое использует минеральные удобрения, регуляторы роста растений, химические добавки и консерванты к кормам животных. Использование химических методов в сельском хозяйстве привело к возникновению ряда наук, например, агрохимии и биотехнологии.

1.3. Атомно-молекулярное учение в химии

Атомно-молекулярное учение развил и впервые применил в химии **великий русский учёный М.В. Ломоносов**. Он по праву является родоначальником научной химии. **Сущность учения Ломоносова можно свести к следующим положениям:**

- все вещества состоят из «корпускул» (так Ломоносов называл молекулы);
- молекулы состоят из «элементов» (так Ломоносов называл атомы);
- частицы (молекулы и атомы) находятся в непрерывном движении;
- молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, молекулы сложных веществ – из различных атомов.

После Ломоносова атомистическое учение в химии применил **английский учёный Джон Дальтон**. В своей основе учение Дальтона повторяет учение Ломоносова. Но вместе с тем оно развивает его дальше. Атомно-молекулярное учение в химии окончательно утвердилось лишь в середине 19 века. На международном съезде химиков в г. Карлсруэ в 1860 году были приняты определения понятий атома и молекулы.

Молекула – наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами.

Атом – наименьшая частица химического элемента, входящая в состав молекул простых и сложных веществ.

Атом – наименьшая электронейтральная частица вещества, состоящая из положительно заряженного атомного ядра и отрицательно заряженных электронов.

1.4. Химические элементы

Одним из первых химиков, указавший на необходимость различать понятия простого вещества и химического элемента, был Д.И. Менделеев. С точки зрения атомно-молекулярного учения **химическим элементом** называется **каждый отдельный вид атомов**. Существует более полное определение понятия. **Химический элемент** – **определённый вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра**. Химический элемент характеризуется положительным зарядом ядра атома, степенью окисления, изотопным составом.

1.5. Классификация веществ. Аллотропия

Все вещества, являющиеся предметом изучения химии, подразделяются на смеси и чистые вещества.

Смеси состоят из нескольких веществ, каждое из которых сохраняет свои индивидуальные свойства и может быть выделено в чистом виде. Смеси могут быть **гомогенными (однородными)** и **гетерогенными (неоднородными)**. Пример гомогенной смеси: растворы, гетерогенной – бетон, смесь соли и сахара.

Химические вещества подразделяют на простые и сложные. Одним из первых химиков, указавших на необходимость разделения веществ на простые и сложные, был **Д.И. Менделеев**.

Простые вещества – вещества, образованные из атомов одного элемента. Например, простое вещество азот образовано атомами элемента азота.

Сложные вещества – вещества, образованные атомами разных элементов. Так, оксид меди (II) CuO образован атомами элементов меди и кислорода. Понятие «сложное вещество» нельзя отождествлять с понятием «химический элемент». Простое вещество характеризуется определённой плотностью, растворимостью, температурами плавления и кипения. Эти свойства относятся к совокупности атомов и для различных простых веществ они различны.

Многие химические элементы образуют несколько простых веществ, различных по строению и свойствам. Это явление называется **аллотропией**, а образующиеся вещества – **аллотропными видоизменениями** или **модификациями**.

Элемент кислород образует две аллотропные модификации - кислород и озон; элемент углерод – три: алмаз, графит, карбин.

Явление аллотропии вызывается двумя причинами: 1) различным числом атомов в молекуле (например, кислород O_2 и озон O_3) и 2) образованием различных кристаллических форм (например, алмаз, графит, карбин).

1.6. Относительная атомная масса. Относительная молекулярная масса

В химии традиционно используются не абсолютные значения атомных масс, а относительные. В 1961 году за единицу атомной массы принята **атомная единица массы (а.е.м.)**, которая представляет собой $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Относительной атомной массой A_r химического элемента называется величина, равная отношению средней массы атома естественного изотопического состава элемента к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Относительные атомные массы элементов обозначают A_r , где индекс r – начальная буква английского слова relative – относительный.

Относительной молекулярной массой M_r вещества называется величина, равная отношению средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C . Относительная молекулярная масса также является одной из основных характеристик вещества.

1.7. Моль. Молярная масса

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

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

Молярная масса – величина, равная отношению массы вещества к количеству вещества.

Она имеет размерность кг/моль или г/моль; обычно её обозначают буквой M .

Масса и количество вещества – понятия разные. Масса выражается в кг (граммах), а количество вещества – в молях. Между массой вещества m и молярной массой M существуют простые соотношения:

$$v = \frac{m}{M}; m = v \cdot M; M = \frac{m}{v}.$$

1.8. Закон сохранения массы вещества

Результатом первых количественных исследований стало открытие закона сохранения массы. Этот закон впервые сформулирован в 1748 году *М.В. Ломоносовым*.

Современная формулировка **закона сохранения массы** такова: **масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.**

Независимо от Ломоносова, этот закон сформулировал в 1789 году *французский химик А. Лавуазье*.

Закон сохранения массы вещества М.В. Ломоносов связывал с законом сохранения энергии. Он рассматривал эти законы в единстве как всеобщий закон природы.

Таким образом, законы сохранения массы вещества и сохранения энергии – это две стороны единого закона природы – закона вечности материи и её движения. Взгляды Ломоносова подтверждены современной наукой.

1.9. Закон постоянства состава вещества

К основным законам химии относится **закон постоянства состава вещества**: **всякое чистое вещество независимо от способа получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.** Закон постоянства состава впервые сформулировал *французский учёный – химик Ж. Пруст* в 1808 году.

Развитие химии показало, что наряду с **соединениями постоянного состава** существуют **соединения переменного состава**. По предложению *Н.С. Курнакова* первые названы **дальтонидами** (в память английского химика и физика Дж. Дальтона), вторые – **бертоллидами** (в память французского учёного К.Л. Бертолле). Состав дальтонидов выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами

(HCl, CO₂). Состав бертоллидов изменяется и не отвечает стехиометрическим отношениям. Бертоллиды встречаются среди оксидов, сульфидов, карбидов, нитридов и других неорганических веществ, имеющих кристаллическую структуру.

В связи с наличием соединений переменного состава в **современную формулировку закона постоянства состава** следует внести уточнение: **состав соединений молекулярной структуры, т.е. состоящих из молекул, является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений с немолекулярной структурой (с атомной, ионной, металлической решёткой) не является постоянным и зависит от условий получения.**

1.10. Эквивалент. Закон эквивалентов

Одновременно с установлением закона постоянства состава *Дж. Дальтоном* было введено понятие эквивалента. **Число z_B** называют **эквивалентным числом** или **числом эквивалентности**. Эквивалентное число зависит от природы реагирующих веществ, типа и степени осуществления химической реакции.

Молярная масса эквивалента вещества В называется **отношением массы вещества к количеству вещества:**

$$M_{\text{ЭК}}(B) = m_B/n_{\text{ЭК}}(B).$$

Наряду с понятием молярной массы эквивалентов вещества иногда удобно пользоваться понятием объёма эквивалентов газообразного вещества. Данный объём рассчитывается как молярный объём газа.

Например, при нормальных условиях объём эквивалентов водорода равен 11,2 л/моль, кислорода – 5,6 л/моль.

Понятие об эквивалентах, молярных массах эквивалентов газообразного вещества распространяется также на сложные вещества.

Эквивалентом сложного вещества является такое его количество, которое **взаимодействует без остатка с одним эквивалентом любого вещества**. Такой расчёт возможен благодаря **закону эквивалентов**: **вещества взаимодействуют в количествах, пропорциональных их эквивалентам.**

При решении некоторых задач удобнее пользоваться другой формулировкой: **массы (объёмы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов (объём эквивалентов):**

$$m_A/m_B = M_{\text{ЭК}}(A)/M_{\text{ЭК}}(B).$$

Эквивалентная масса элемента $M_{\text{ЭК}}(Э)$ равна его атомной массе, делённой на валентность в каждом конкретном соединении.

Эквивалентная масса оксида $M_{\text{ЭК}}$ равна молярной массе оксида, делённая на удвоенное число атомов кислорода.

Эквивалентная масса кислоты $M_{\text{ЭК}}$ равна молярной массе кислоты, делённой на основность кислоты (или на число атомов водорода).

Эквивалентная масса соли $M_{\text{ЭК}}$ равна молярной массе соли, делённой на произведение числа атома металла на валентность этого металла.

Эквивалентная масса основания $M_{\text{ЭК}}$ равна молярной массе основания, делённой на число гидроксогрупп.

1.11. Газовые законы. Закон Авогадро

Газы являются наиболее простым объектом для исследования. *Французский учёный Ж.Л. Гей-Люссак* установил **закон объёмных отношений**: объёмы вступающих в реакцию газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) относятся друг к другу как простые целые числа.

Изучение свойств газов позволило *А. Авогадро* высказать гипотезу, которая была впоследствии подтверждена опытными данными, а потому стала называться **законом Авогадро**: в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро вытекает важное **следствие**: при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает одинаковый объём. Следовательно, при нормальных условиях 1 моль различных газов занимает объём, равный 22,4 л. Этот объём называется молярным объёмом газа.

Молярный объём газа – это отношение объёма вещества к количеству этого вещества:

$$V_m = \frac{V}{\nu}$$

Отношение массы определённого объёма одного газа к массе такого же объёма другого газа (взятого при тех же условиях) называется **плотностью первого газа по второму**:

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

Обычно плотность газа определяют по отношению к самому лёгкому газу – водороду (D_{H_2}). Молярная масса водорода равна приблизительно 2 г/моль. Поэтому получаем $M = 2D_{H_2}$.

Молекулярная масса вещества в газообразном состоянии равна его удвоенной плотности по водороду.

Часто плотность газа определяют по отношению к воздуху (D_B). Хотя воздух является смесью газов, всё же говорят о его средней молярной массе. Она равна 29 г/моль. В этом случае молярная масса определяется выражением $M = 29D_B$.

Вопросы для самоконтроля

1. Как называют соединения переменного и постоянного состава?
2. По каким формулам можно определить эквиваленты оксидов, кислот, оснований и солей? Привести примеры.
3. Что такое молярный объём газа? Какова его размерность?
4. Вычислить массу $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул оксида углерода (IV).
5. При сгорании 5,00 г металла образуется 9,44 г оксида металла. Определить молярную массу эквивалента металла.
6. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г его оксида. Назовите этот металл.
7. Сколько грамм натрия содержится в 418 г сульфата натрия?
8. Определите массу карбоната натрия количеством вещества 0,25 моль.
9. Сколько молей составляет 11 г CO_2 ?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2009. — 528 с.
2. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. – М.: Юрайт, 2010. – 278 с. ISBN 978-5-9916-0132-0
3. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с. ISBN 5-89602-017-1
4. Гаршин, А. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах и химических реакциях / А. Гаршин. – СПб: Питер, 2011. – 288 с. ISBN 978-5-459-00309-3
5. Богомолова, И.В. Неорганическая химия / И.В. Богомолова. – М.: Альфа – М, 2009. – 336 с. ISBN 978-5-98281-187-5
6. Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - 2 изд., стер. - М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. - 542 с.: ил.; 60x90 1/16. - (Высшее образование). (п) ISBN 978-5-16-004685-3

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТ-Пресс Школа, 2009. – 512 с. ISBN 978-5-94776-601-1
2. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Н.М. Князева. – М.: Высшая школа, 2008. – 214 с. ISBN 978-5-06-005749-2
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с. ISBN 978-5-406-00810-2
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс / В.В. Вольхин. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 464 с. ISBN 978-5-8114-0829-0
5. Вершинин, В.И. Аналитическая химия / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – М.: Академия, 2011. – 448 с. ISBN 978-5-7695-6292-1

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

2.1. Развитие представления о сложной структуре атома

Слово «*атом*» в переводе с греческого означает «*неделимый*». Под атомом долгое время, вплоть до начала 20 в., подразумевали мельчайшие неделимые частицы вещества. К началу 20 века в науке накопилось много фактов, говоривших о сложном строении атомов.

В 1903 г. английским учёным Дж. Томпсоном была предложена первая теория строения атома – *статическая* или *электронно-ионная*. По этой теории атом состоит из положительно заряженной сферы (положительный заряд равномерно распределён по всему объёму атома). В эту сферу вкраплены отрицательные электроны. Они нейтрализуют положительный заряд. Электроны совершают колебательные движения (поэтому теория статическая).

Однако в *1911 году английский учёный Э. Резерфорд* обосновал *динамическую* или *ядерную теорию строения атома*. Для изучения строения атомов он использовал большую проникающую способность α – частиц, наблюдая их прохождение через тонкие металлические пластинки толщиной приблизительно 10000 атомов. Это явление известно под названием рассеяния α – частиц.

Э. Резерфорд для объяснения рассеяния α – частиц предложил *планетарную модель строения атома*. Согласно этой модели, атом состоит из положительного ядра, очень малого по размерам. В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра движутся электроны, которые образуют электронную оболочку атома.

Дальнейшие исследования показали, что положительный заряд атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

2.2. Основные частицы, входящие в состав атома, их характеристика

В настоящее время в ядре атома открыто большое число элементарных частиц. Важнейшими из них являются протоны (символ p) и нейтроны (символ n). Протон (p) – элементарная частица с положительным зарядом, по абсолютной величине равным заряду электрона, и массой 1 а.е.м. Число протонов в ядре характеризует его заряд и принадлежность атома к данному химическому элементу. Нейтрон (n) – элементарная частица, не обладающая электрическим зарядом и массой 1 а.е.м.

Частица	Заряд	Масса	
		кг	а.е.м.
Протон	+1	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00728
Нейтрон	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00867
Электрон	-1	$9,11 \cdot 10^{-31}$	0,000549

Обе эти частицы рассматриваются как два различных состояния ядерной частицы *нуклона*. Электрон (e) – частица, обладающая элементарным отрицательным зарядом. Элементарные частицы характеризуются определённой массой и зарядом. Исследования показали, что в природе существуют атомы одного и того же элемента с разной массой. **Разновидности атомов одного элемента, обладающие одинаковыми зарядами ядер, но разными массовыми числами, называются изотопами.**

Каждый изотоп характеризуется двумя величинами: *массовым числом* (проставляется вверху слева от химического знака) и *порядковым номером* (проставляется внизу слева от химического знака) и обозначается символом соответствующего элемента. Например, изотоп углерода с массовым числом 12 записывается так: $^{12}_6\text{C}$, или словами «углерод-12».

2.3. Современная модель состояния электрона в атоме

Состояние электрона в атоме описывается **квантовой механикой**, которая изучает движение и взаимодействие микрочастиц, т.е. элементарных частиц, атомов, молекул и атомных ядер.

По представлениям квантовой механики, микрочастицы имеют волновую природу, а волны обладают свойствами частиц. Применительно к электрону можно сказать, что он ведёт себя и как частица, и как волна, т.е. обладает, как и другие микрочастицы, *корпускулярно-волновым дуализмом (двойственностью)*.

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называют орбиталью. В нём заключено приблизительно 90 % электронного облака. Орбитали атома имеют разные размеры. Очевидно, что электроны, движущиеся в орбиталях меньшего размера, сильнее притягиваются ядром, чем электроны, движущиеся в орбиталях большего размера. Электроны, которые движутся в орбиталях близкого размера, образуют *электронные слои*. Электронные слои также называют *энергетическими уровнями*. Энергетические уровни нумеруют, начиная от ядра: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Иногда их обозначают буквами соответственно K, L, M, N, O, P, Q.

Чтобы решить, сколько электронов может находиться на энергетическом уровне, рассматривают **квантовые числа**, которые определяют состояние электрона в атоме.

Главное квантовое число n характеризует энергию электрона, а также размеры электронного облака. Оно может принимать значения целых чисел от 1 до ∞ .

Орбитальное (побочное или азимутальное) квантовое число l характеризует энергетическое состояние электрона в подуровне и форму электронного облака. Как и n , l квантуется, т.е. изменяется только целочисленно, принимая значения на единицу меньше, чем у n [от 0 до $(n-1)$].

Магнитное квантовое число m характеризует ориентацию орбитали в пространстве и связано с числом l , квантуется и принимает целочисленные значения, включая 0, от $+l$ до $-l$.

Спиновое квантовое число s характеризует собственное вращение электрона вокруг своей оси. Это вращение получило название **спин** (от англ. веретено). Спин может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Знаки плюс и минус соответствуют различным направлениям вращения электрона.

Два электрона с одинаковыми значениями квантовых чисел n , l , m , но с противоположными спинами, называются **спаренными**. Они обозначаются противоположно направленными стрелками $\uparrow\downarrow$, а неспаренный электрон обозначается \uparrow .

В многоэлектронных атомах для характеристики состояния электрона большое значение имеет принцип, сформулированный **Паули в 1925 году** на основе периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева и анализа атомных спектров. Он называется **принципом Паули: в атоме не может быть двух или более электронов с одинаковым набором всех четырёх квантовых чисел.**

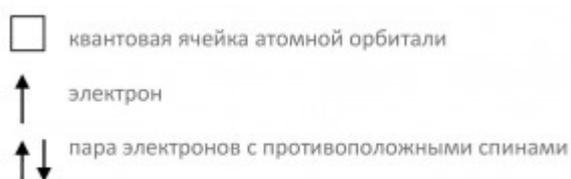
Следовательно, в s – состоянии (одна орбиталь) может быть лишь два электрона, в p – состоянии (три орбитали) – шесть электронов, в d – состоянии (пять орбиталей) – десять электронов, в f – состоянии (семь орбиталей) – четырнадцать электронов. Согласно принципу Паули, максимальное число электронов на уровне равно $2n^2$.

2.4. Электронные формулы элементов. Правило Хунда

Распределение электронов в атоме по уровням и подуровням (орбиталям) изображают в виде *электронных формул*.

Орбиталь с минимальной энергией – $1s$ – орбиталь. Её занимает единственный электрон атома водорода. Поэтому электронная конфигурация или электронная формула атома водорода записывается $1s^1$. Поскольку на одной s – орбитали могут находиться два электрона, то электронная формула гелия $1s^2$.

Очень часто структуру электронных оболочек изображают с помощью квантовых ячеек – это так называемые *графические электронные формулы* или *схемы*. Каждая такая ячейка обозначается клеткой: клетка – орбиталь, стрелка – электрон, направление стрелки – направление спина, свободная клетка – свободная орбиталь, которую может занимать электрон при возбуждении. **Согласно принципу Паули**, в ячейке может быть один или два электрона (если два, то они спарены).



Орбитали подуровня заполняются по **правилу Хунда**, установленному им на основании спектральных данных: **при данном значении l электроны в атоме располагаются так, что суммарное спиновое число их максимально.**

Схема распределения электронов по квантовым ячейкам помогает выявлять число неспаренных электронов в атоме и валентность элемента. Она даёт возможность показать и строение отдельных подуровней.

2.5. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Важнейший вклад в систематизацию элементов внёс *русский химик Д.И. Менделеев*, который в марте 1869 г. представил Русскому химическому обществу *периодический закон химических элементов*.

В 1871 году Менделеев дал формулировку **периодического закона**: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от атомного веса».

Современная формулировка периодического закона следующая: «Свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов».

Периодическая система элементов отражает периодический закон, а вместе с тем и строение атомов элементов.

На основе Периодического закона Д.И. Менделеев создал периодическую систему химических элементов, которая состояла из 7 периодов и 8 групп.

Периоды – это **горизонтальные ряды таблицы**, они подразделяются на малые и большие. В начале периода (кроме первого) находится щелочной металл, затем металлические свойства постепенно ослабевают и усиливаются свойства неметаллические.

Группы – это **вертикальные последовательности элементов**, они нумеруются римской цифрой от I до VIII и русскими буквами А и Б.

Подгруппа – это совокупность элементов, являющихся безусловными химическими аналогами; часто элементы подгруппы обладают высшей степенью окисления, отвечающей номеру группы.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение атома и молекулы.
2. Напишите электронные формулы атомов марганца и селена. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?
3. Какие квантовые числа Вы знаете? Что они характеризуют?
4. Дать современную формулировку периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева.
5. Дайте характеристику элемента $_{17}\text{Cl}$, исходя из положения в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева. Укажите число электронов на внешнем энергетическом подуровне атома хлора.
6. На каком основании хлор и марганец помещают в одной группе периодической системы химических элементов? Почему их помещают в разных подгруппах?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2009. — 528 с.
2. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. – М.: Юрайт, 2010. – 278 с. ISBN 978-5-9916-0132-0
3. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с. ISBN 5-89602-017-1
4. Гаршин, А. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах и химических реакциях / А. Гаршин. – СПб: Питер, 2011. – 288 с. ISBN 978-5-459-00309-3
5. Богомолова, И.В. Неорганическая химия / И.В. Богомолова. – М.: Альфа – М, 2009. – 336 с. ISBN 978-5-98281-187-5
6. Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - 2 изд., стер. - М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. - 542 с.: ил.; 60x90 1/16. - (Высшее образование). (п) ISBN 978-5-16-004685-3

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТ-Пресс Школа, 2009. – 512 с. ISBN 978-5-94776-601-1
2. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Н.М. Князева. – М.: Высшая школа, 2008. – 214 с. ISBN 978-5-06-005749-2
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с. ISBN 978-5-406-00810-2
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс / В.В. Вольхин. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 464 с. ISBN 978-5-8114-0829-0
5. Вершинин, В.И. Аналитическая химия / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – М.: Академия, 2011. – 448 с. ISBN 978-5-7695-6292-1

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

3.1. Понятие химической связи и её характеристики

Учение о химической связи – центральный вопрос современной химии. Без него нельзя понять причин многообразия химических соединений, механизма их образования, строения, реакционной способности.

Химическую связь можно определить как взаимодействие двух или нескольких атомов, в результате которого образуется химически устойчивая многоатомная микросистема (молекула, кристалл, комплекс). Понимание природы химической связи стало возможным с развитием квантовомеханических методов расчёта.

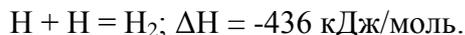
Химическая связь образуется за счёт валентных электронов, но осуществляется она по-разному. Различают три основных типа химических связей: ковалентную, ионную и металлическую.

3.2. Ковалентная связь. Полярные и неполярные молекулы

В 1916 г. Г.Н.Льюис (США) высказал мысль о том, что химическая связь возникает в результате образования *общих электронных пар* между взаимодействующими атомами. Эта идея легла в основу *теории ковалентной связи*.

Ковалентная связь - это **связь между атомами, при которой образуются одна или несколько общих электронных пар**.

Механизм возникновения ковалентной химической связи рассмотрим на примере образования молекулы водорода:



Ядро свободного атома водорода окружено сферически симметричным электронным облаком, образованным 1s-электроном. При сближении атомов до определённого расстояния происходит частичное *перекрывание* их электронных облаков (орбиталей). В результате между центрами обоих ядер возникает молекулярное двухэлектронное облако, обладающее максимальной электронной плотностью в пространстве между ядрами; увеличение же плотности отрицательного заряда благоприятствует сильному возрастанию сил притяжения между ядрами и молекулярным облаком.

Итак, ковалентная связь образуется в результате перекрывания электронных облаков атомов, сопровождающегося выделением энергии. Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных орбиталей. В результате возникновения химической связи между двумя атомами водорода каждый из них достигает электронной конфигурации атома благородного газа.

Изображать химические связи принято по-разному:

- с помощью электронов в виде точек, поставленных у химического знака элемента. Тогда образование молекулы водорода можно показать схемой:



- с помощью квантовых ячеек (орбиталей):

Механизм образования ковалентной связи за счёт двухэлектронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора) называется донорно-акцепторным. Однако это не особый вид связи, а лишь иной механизм (способ) образования ковалентной связи.

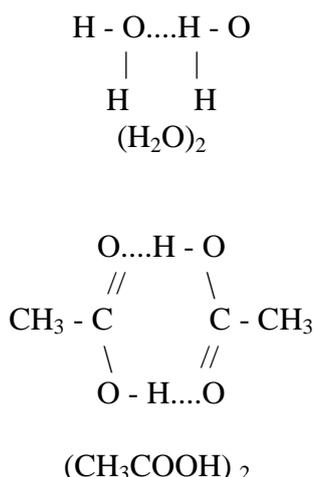
Молекулы, содержащие неполярную ковалентную связь, называются неполярными. У таких молекул связующее электронное облако распределяется симметрично между ядрами обоих атомов и ядра в равной мере действуют на него. Электрический момент диполя таких молекул равен нулю. Неполярными также являются и многие симметрично построенные молекулы сложных веществ, хотя связи между атомами у них полярные. Веществ с неполярной ковалентной связью немного.

3.3. Водородная связь

Водородная связь – это своеобразная химическая связь. Она образуется за счёт сил электростатического притяжения водородсодержащих полярных молекул, содержащих атомы наиболее электроотрицательных элементов - F, O, N. Например, водородные связи имеются в HF, H₂O, NH₃, но их нет в HCl, H₂S, PH₃. Водородные связи малоустойчивы и разрушаются довольно легко. Водородная связь может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

Межмолекулярная связь возникает между молекулами, в состав которых входят водород и сильно электроотрицательный элемент – фтор, кислород, азот, реже хлор, сера. Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена от водорода к атому электроотрицательного элемента, а положительный заряд водорода сконцентрирован в малом объёме, то протон взаимодействует с неподелённой электронной парой другого атома или иона, обобществляя её. В результате образуется вторая, более слабая связь, получившая название водородной.

Обычно водородную связь обозначают точками и этим указывают, что она намного слабее ковалентной связи (примерно в 15-20 раз). Тем не менее, она ответственна за ассоциацию молекул. Например, образование димеров (в жидком состоянии они наиболее устойчивы) воды и уксусной кислоты можно представить схемами:



Как видно из этих примеров, посредством водородной связи объединены две молекулы воды, а в случае уксусной кислоты - две молекулы кислоты с образованием циклической структуры.

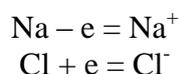
Водородная связь возникает и ***внутри одной молекулы*** между двумя функциональными группами. Такой вид водородной связи возникает в молекулах, имеющих в своем составе группы с донорной и акцепторной способностью. Наиболее ярко внутримолекулярная водородная связь проявляется в образовании пептидных цепей.

3.4. Ионная связь

Теорию ионной связи предложил в *1916 году Коссель*. Эта теория объясняет образование связи между атомами типичных металлов и атомами типичных неметаллов: NaCl, KCl, CsF. Согласно этой теории, при образовании ионной связи атомы типичных металлов отдают электроны, а атомы типичных неметаллов принимают электроны. В результате этих процессов атомы металлов превращаются в **положительно заряженные частицы**, которые называются **катионами**; а атомы неметаллов превращаются в **отрицательные ионы – анионы**.

Возникновение ионной связи рассмотрим на примере хлорида натрия NaCl.

Атомы натрия и хлора, из которых образовалось это соединение, резко отличаются по электроотрицательности: для атома натрия она равна 1,01, а для атома хлора 2,83. Как видно из электронных формул: ${}_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; ${}_{17}\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, это атомы с незавершёнными внешними электронными уровнями. Для завершения внешнего уровня атому натрия легче отдать один электрон, чем присоединить 7, а атому хлора легче присоединить один электрон, чем отдать семь. При химических реакциях атом натрия отдаёт один электрон, а атом хлора принимает его. Схематически это можно записать:



Т.е. электронная оболочка атома натрия превратилась в устойчивую оболочку атома благородного газа Ne – $1s^2 2s^2 2p^6$ (это натрий – ион Na^+), а оболочка атома хлора – в оболочку атома благородного газа Ar ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) (это хлорид – ион Cl^-). Между ионами натрия и хлора возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуется соединение NaCl.

Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется ионной связью. Соединения, которые образовались путём притяжения ионов, называются гетерополярными или ионными.

Ионная связь, в отличие от ковалентной связи, характеризуется ненаправленностью и ненасыщаемостью. Но резкой границы между этими связями нет.

3.5. Металлическая связь

Металлы объединяют свойства, имеющие общий характер, и отличающиеся от свойств других веществ. Такими свойствами являются сравнительно высокие температуры плавления, способность к отражению света, высокая тепло- и электропроводность. Эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи – металлической связи.

Рассмотрим схему кристаллической решётки натрия.

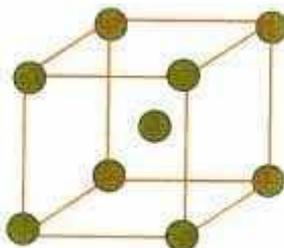


Рисунок 1. Схема кристаллической решётки натрия

Как видно, каждый атом натрия окружён восемью соединениями. У атома натрия имеется избыток валентных орбиталей и недостаток электронов. Так, валентный электрон ($3s^1$) может занимать одну из 9 свободных орбиталей – 3s (одна), 3p (три) и 3d (пять). При сближении атомов в результате образования кристаллической решётки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла. Такой тип химической связи называется **металлической связью**.

Металлическая связь характерна для металлов в твёрдом и жидком состоянии. Однако в парообразном состоянии атомы металлов, как и всех веществ, связаны между собой ковалентной связью. Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, поскольку и в её основе лежит обобщение валентных электронов.

Вопросы для самоконтроля

1. Какая связь называется ионной?
2. Для каких соединений характерен ионный тип связи?
3. Какая связь называется металлической?
4. Что представляет собой водородная связь? Какие виды водородной связи существуют?
5. Какая связь называется ковалентной?
6. Какие два типа ковалентной связи существуют?
7. Какой способ образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2009. — 528 с.
2. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. – М.: Юрайт, 2010. – 278 с. ISBN 978-5-9916-0132-0
3. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с. ISBN 5-89602-017-1
4. Гаршин, А. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах и химических реакциях / А. Гаршин. – СПб: Питер, 2011. – 288 с. ISBN 978-5-459-00309-3
5. Богомолова, И.В. Неорганическая химия / И.В. Богомолова. – М.: Альфа – М, 2009. – 336 с. ISBN 978-5-98281-187-5
6. Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносок, И.Е. Талуть. - 2 изд., стер. - М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. - 542 с.: ил.; 60x90 1/16. - (Высшее образование). (п) ISBN 978-5-16-004685-3

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТ-Пресс Школа, 2009. – 512 с. ISBN 978-5-94776-601-1
2. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Н.М. Князева. – М.: Высшая школа, 2008. – 214 с. ISBN 978-5-06-005749-2
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с. ISBN 978-5-406-00810-2
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс / В.В. Вольхин. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 464 с. ISBN 978-5-8114-0829-0

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

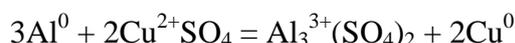
4.1. Типы окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространённых химических реакций и имеют огромное значение в теории и практике. Дыхание, усвоение углекислого газа растениями с выделением кислорода, обмен веществ и ряд других химических процессов в основе своей являются окислительно-восстановительными реакциями. Получение элементарных веществ (железа, хрома, марганца) и ценных химических продуктов (аммиака, щелочей) основано на окислительно-восстановительных реакциях.

Обычно различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

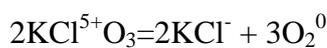
К **межмолекулярным реакциям** относятся **окислительно-восстановительные реакции, в результате которых изменяется степень окисления атомов в разных веществах.** Такие реакции встречаются часто всего.

Пример:



К **внутримолекулярным** относятся такие **окислительно-восстановительные реакции, в результате которых меняется степень окисления разных атомов в одном и том же веществе.**

Пример:



Таковыми реакциями являются реакции термического разложения.

Протекание реакций диспропорционирования сопровождается одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента. При этом исходное вещество образует соединения, одно из которых содержит атомы с более высокой, а другое - с более низкой степенями окисления.

Пример:

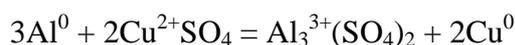


Реакции диспропорционирования возможны, когда в исходном веществе элемент имеет промежуточную степень окисления.

Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов в молекулах реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

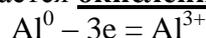
Изменение степени окисления связано с оттягиванием или перемещением электронов.

Пример:



В данном случае степень окисления алюминия повышается от 0 до +3, степень окисления меди понижается от +2 до 0.

Процесс отдачи электронов называется окислением.



При окислении степень окисления элемента повышается.

Процесс присоединения электронов называется восстановлением.



При восстановлении степень окисления элемента понижается. Окисление всегда сопровождается восстановлением, а восстановление – окислением.

Уравнения, которые выражают процессы окисления и восстановления, называются электронными уравнениями.

Восстановителями называются атомы, молекулы или ионы, которые отдают электроны в процессе окисления.

Атомы алюминия в данной реакции являются восстановителями. Восстановители в процессе реакции окисляются.

Окислителями называются атомы, молекулы или ионы, которые присоединяют электроны в процессе восстановления.

В данной реакции ионы меди являются окислителями. Окислители в процессе реакции восстанавливаются.

4.2. Степень окисления

Степень окисления атома (элемента) относится к основным понятиям химии. Оно введено для характеристики состояния атома в соединении.

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

Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение, которое обычно выражают арабскими цифрами со знаком + или – и ставят над символом элемента. Пример: Cl_2^0

Отрицательное значение степени окисления имеют атомы, которые приняли электроны от других атомов, т.е. в их сторону смещено связующее электронное облако. Отрицательную степень окисления (-1) имеет атом фтора во всех его соединениях.

Положительное значение степени окисления имеют атомы, отдающие свои электроны другим атомам, т.е. связующее электронное облако оттянуто от них. К таковым относятся металлы в соединениях. Степень окисления щелочных металлов равна +1, а щёлочноземельных металлов +2.

Нулевое значение степени окисления имеют атомы в молекулах простых веществ, например, водорода, хлора, азота, так как в этом случае электронное облако в равной мере принадлежит обоим атомам. Если вещество находится в атомном состоянии, то степень окисления его атомов также равна нулю. Степень окисления может представлять собой и дробное число.

4.3. Окислительно-восстановительные свойства веществ

По окислительно-восстановительным свойствам все вещества можно разделить на 3 группы:

1. **Вещества**, которые могут быть **только окислителями**. В молекулах таких веществ элементы, изменяющие степень окисления, находятся в высшей степени окисления (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, F_2). Атомы с высшей степенью окисления не могут отдавать электроны, а могут только присоединять их.

2. **Вещества**, которые могут быть **только восстановителями**. В молекулах таких веществ элементы, изменяющие степень окисления, находятся в низшей степени окисления (NH_3 , H_2S , HCl , все металлы). Атомы с низшими степенями окисления не могут присоединять электроны, а могут только отдавать их.

3. **Вещества**, которые могут быть **и окислителями, и восстановителями**. Молекулы таких веществ находятся в промежуточных степенях окисления (SO_2 , H_2SO_3). Атомы с промежуточной степенью окисления могут и отдавать, и присоединять электроны. Все простые вещества – неметаллы (кроме фтора), могут быть и окислителями,

и восстановителями. Все простые вещества – металлы могут быть только восстановителями.

4.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций даёт возможность определить количественные соотношения реагирующих веществ, а в ряде случаев указывает и условия проведения реакции.

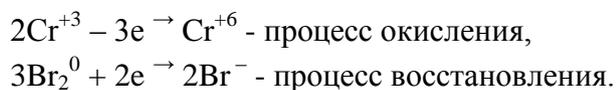
При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, помимо общего положения равенства атомов, вступивших в реакцию и получившихся в продуктах, необходимо учитывать и то, что число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, принимаемых окислителем. При написании уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют метод электронного баланса.

Записывают схему реакции:



1. Определяют атомы элементов, которые изменяют свою степень окисления (в данной реакции это $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ и $\text{Br}^0 \rightarrow 2\text{Br}^-$) и устанавливают окислитель и восстановитель.

2. Записывают отдельно в две строчки процессы окисления и восстановления, при этом число атомов каждого элемента слева и справа от знака равенства должно быть одинаковым. Определяют число присоединенных окислителем и отданных восстановителем электронов и записывают в виде уравнения электронного баланса:



3. Определяют коэффициенты перед окислителем и восстановителем, исходя из того, что число присоединенных электронов окислителем равно числу отданных электронов восстановителем. В нашем примере это коэффициент 2 для процесса окисления и 3 для процесса восстановления.

4. Коэффициенты перед другими молекулами уравнения определяют обычным способом: сначала уравнивают металлы, затем кислотные остатки, потом уравнивают число атомов водорода и, наконец, подсчитывают число атомов кислорода слева и справа от знака равенства. Если правильно составлено уравнение и коэффициенты подобраны верно, то число атомов кислорода слева и справа от знака равенства одинаково (16): $\text{CrCl}_3 + 3\text{Br}_2 + 16\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KBr} + 6\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Вопросы для самоконтроля

1. Укажите, какие из ионов и атомов могут являться только восстановителями, только окислителями и какие обладают окислительно-восстановительной двойственностью: S^{2-} , S^{4+} , C^{2+} , Zn^{2+} , F_2^0 , N^{3+} , Mn^{7+} , Cl^- , Sb^{3+} .

2. Приведите примеры соединений, проявляющих окислительно-восстановительную двойственность.

3. Какие реакции называются окислительно-восстановительными, и чем они отличаются от других химических реакций? Что такое окислитель и восстановитель?

4. Что называется степенью окисления, процессами окисления и восстановления, окислителем, восстановителем?

5. Определите степень окисления серы и марганца в следующих соединениях: MnO_2 , K_2MnO_4 , $\text{Mn}(\text{OH})_3$, MnO , KMnO_4 , K_2S , S , H_2SO_4 , SO_2 , H_2SO_3 .

6. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Составьте формулы соединений алюминия с данными неметаллами в этой их степени окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2009. — 528 с.
2. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. – М.: Юрайт, 2010. – 278 с. ISBN 978-5-9916-0132-0
3. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с. ISBN 5-89602-017-1
4. Гаршин, А. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах и химических реакциях / А. Гаршин. – СПб: Питер, 2011. – 288 с. ISBN 978-5-459-00309-3
5. Богомолова, И.В. Неорганическая химия / И.В. Богомолова. – М.: Альфа – М, 2009. – 336 с. ISBN 978-5-98281-187-5
6. Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - 2 изд., стер. - М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. - 542 с.: ил.; 60x90 1/16. - (Высшее образование). (п) ISBN 978-5-16-004685-3

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТ-Пресс Школа, 2009. – 512 с. ISBN 978-5-94776-601-1
2. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Н.М. Князева. – М.: Высшая школа, 2008. – 214 с. ISBN 978-5-06-005749-2
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с. ISBN 978-5-406-00810-2
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс / В.В. Вольхин. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 464 с. ISBN 978-5-8114-0829-0
5. Вершинин, В.И. Аналитическая химия / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – М.: Академия, 2011. – 448 с. ISBN 978-5-7695-6292-1

РАСТВОРЫ

5.1. Дисперсные системы

Растворами называются многокомпонентные однородные термодинамические устойчивые системы переменного состава. Различают газовые, жидкие и твёрдые растворы, из которых наиболее распространёнными являются водные. *Раствор состоит* из растворителя, растворённого вещества и продуктов их взаимодействия. В природе и технике широко распространены дисперсные системы.

К дисперсным системам относятся обычные (истинные) растворы, коллоидные растворы, а также суспензии и эмульсии. Все они отличаются друг от друга размером частиц, т.е. степенью дисперсности. Системы с размерами частиц больше 100 нм образуют грубодисперсные системы - суспензии и эмульсии.

Суспензии - это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является твёрдое вещество, а дисперсионной средой - жидкость, причём твёрдое вещество нерастворимо в жидкости.

Эмульсии - это дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза, и дисперсионная среда являются жидкостями, взаимно не смешивающимися. Примером эмульсии является молоко, в котором мелкие шарики масла плавают в жидкости. Суспензии и эмульсии - двухфазные системы.

Коллоидные растворы - это высокодисперсные двухфазные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы, причём линейные размеры частиц последней лежат в пределах от 1 до 100 нм. Как видно, коллоидные растворы по размерам частиц являются промежуточными между истинными растворами и суспензиями и эмульсиями. Коллоидные частицы обычно состоят из большого числа молекул и ионов.

Системы с размером частиц менее 1 нм образуют **истинные растворы**. Они состоят из молекул, атомов или ионов растворённого вещества. Их следует рассматривать как однофазные системы. Такие системы называются *гомогенными*, внутри них отсутствуют поверхности раздела - все части однородны по составу и свойствам.

Одной из важнейших характеристик раствора является его концентрация. **Концентрацией раствора** называется содержание растворённого вещества в определённой массе или объёме раствора (растворителя).

5.2. Способы выражения концентрации растворов

1. **Массовая доля вещества** - отношение массы растворённого вещества к общей массе раствора:

$$\omega(B) = m(B)/m(p),$$

где $m(B)$ - масса растворённого вещества; $m(p)$ - масса раствора.

2. **Молярная концентрация (C_m)** определяется числом моль растворённого вещества в 1000 г растворителя:

$$C_m = m(B)1000/m(L),$$

где $m(B)$ - масса растворённого вещества В; $M(B)$ - молярная масса вещества В, г/моль; $m(L)$ - масса растворителя.

3. **Молярная концентрация** или **молярность (C_M)** определяется количеством вещества (моль), содержащегося в 1 л раствора:

$$C_M = m(B)/M(B)V,$$

где $m(B)$ - масса растворённого вещества В; $M(B)$ - молярная масса вещества В, г/моль; V - объём раствора, мл. Вместо обозначения моль/л допускается обозначение - М (после числа).

4. **Эквивалентная концентрация** или **нормальная ($C_{эkv}$) концентрация** соответствует количеству эквивалента вещества (моль), содержащегося в 1 л раствора:

$$C_n = \frac{m}{\text{Э} \times V},$$

где в знаменателе записана молярная масса эквивалента, равная произведению фактора эквивалентности и молярной массы вещества. Для обозначения размерности эквивалентной концентрации вместо моль/л допускается использовать сокращение - н (после числа).

Титр раствора (Т) соответствует числу граммов растворенного вещества в одном миллилитре раствора и равен:

$$T = m(B)/V,$$

где $m(B)$ - масса растворённого вещества, V - объём раствора.

Титр связан с нормальной концентрацией формулой:

$$T = \frac{C_n \times \text{Э}}{1000},$$

где C_n – нормальность; Э - эквивалент, а с молярной концентрацией:

$$T = \frac{C_M \times M}{1000},$$

где C_M – молярность; M - молярная масса вещества.

5.3. Свойства растворов неэлектролитов

5.3.1. Осмос и осмотическое давление

Растворы играют большую роль в жизни и практической деятельности человека. Так, процессы усвоения пищи человеком и животными связаны, прежде всего, с переводом питательных веществ в раствор. Растворами являются все важнейшие физиологические жидкости (кровь, лимфа и т.д.).

Раствор представляет собой гомогенную систему переменного состава. Частицы растворённого вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объёму раствора.

Если два раствора разделить пористой полупроницаемой перегородкой (мембраной), через которую растворитель может проходить, а растворённое вещество - не может. Если в сосуд из полупроницаемой мембраны, переходящий сверху в узкую трубку, налить раствор сахарозы и погрузить этот сосуд в воду, то выравнивание концентраций будет происходить только вследствие перемещения молекул воды, которые в большем количестве диффундируют в раствор, чем обратно. Такая **односторонняя диффузия через полупроницаемую мембрану** называется **осмосом**.

Осмоз - явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в раствор с более высокой концентрацией вещества.

Таким образом, в результате осмоса концентрация сахарозы в нём уменьшается, а объём раствора постепенно увеличивается и уровень жидкости в вертикальной трубке повышается. Создаётся избыточное давление водяного столба (гидростатическое давление), измеряемое разностью уровней жидкости и противодействующее проникновению молекул воды в раствор. Осмос прекратится, когда наступит равновесие между растворителем и раствором, при этом гидростатическое давление станет равным **осмотическому давлению**, которое служит количественной характеристикой осмоса. **Осмотическим** называется **давление**, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить осмос, то есть задержать молекулы растворителя от их проникновения в раствор через полупроницаемую мембрану.

Величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворённого вещества, ни от природы растворителя. Растворы с одинаковым значением осмотического давления называются **изотоническими**. Для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается **уравнением Вант-Гоффа**:

$$\pi = c_{\text{в}}RT,$$

где π - осмотическое давление раствора, кПа; $c_{\text{в}}$ - его молярная концентрация, моль/л; R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T - абсолютная температура раствора.

5.3.2. Замерзание и кипение растворов

Индивидуальные вещества характеризуются строго определёнными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое (температура кипения, температура плавления, температура сублимации). Так, вода при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа) кристаллизуется при 0°C и кипит при 100°C. Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворённого вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворителя, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. В большинстве случаев из раствора кристаллизуется или выкипает только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе его замерзания или кипения возрастает. Это в свою очередь приводит к ещё большему повышению температуры кипения и снижению температуры кристаллизации. Таким образом, раствор кристаллизуется и кипит не при определённой температуре, а в некотором температурном интервале. Температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его **температурой кристаллизации** и **температурой кипения**.

Разность между температурами кипения раствора (t_k) и чистого растворителя ($t_{ок}$) называют повышением температуры кипения раствора (Δt_k). Разность между температурами замерзания чистого растворителя (t_{O3}) и раствора (t_3) называют понижением температуры замерзания раствора (Δt_3):

$$\Delta t_k = t_k - t_{ок};$$

$$\Delta t_3 = t_{O3} - t_3.$$

Согласно второму закону Рауля: для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta T_k = \varepsilon \cdot C_m(B);$$

$$\Delta T_3 = K \cdot C_m(B),$$

где $C_m(B)$ - молярная концентрация; ε и K - эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворённого вещества.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое раствор? Какие существуют способы выражения концентрации растворов?
2. Что называется молярной и нормальной (эквивалентной) концентрацией раствора?
3. Сколько граммов КОН и воды надо взять, чтобы приготовить 300 г 15%-ного раствора?
4. Определить молярную концентрацию раствора, содержащего в 2,5 л 250 г гидроксида натрия.
5. Вычислить массовую долю карбоната натрия, если известно, что 25 г Na_2CO_3 растворены в 250 мл воды.
6. Приготовьте 250 мл 0,2 н раствора NaOH из раствора той же щёлочи плотностью 1,12 г/см³.
7. Чему равно осмотическое давление 0,5М раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 25⁰С?
8. Сколько граммов сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ надо растворить в 100 г воды, чтобы понизить температуру кристаллизации на 1 градус?
9. Сколько граммов сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ надо растворить в 100 г воды, чтобы повысить температуру кипения на 1 градус?
10. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2009. — 528 с.
2. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. – М.: Юрайт, 2010. – 278 с. ISBN 978-5-9916-0132-0
3. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с. ISBN 5-89602-017-1
4. Гаршин, А. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах и химических реакциях / А. Гаршин. – СПб: Питер, 2011. – 288 с. ISBN 978-5-459-00309-3
5. Богомолова, И.В. Неорганическая химия / И.В. Богомолова. – М.: Альфа – М, 2009. – 336 с. ISBN 978-5-98281-187-5

6. Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - 2 изд., стер. - М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. - 542 с.: ил.; 60x90 1/16. - (Высшее образование). (п) ISBN 978-5-16-004685-3

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТ-Пресс Школа, 2009. – 512 с. ISBN 978-5-94776-601-1

2. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Н.М. Князева. – М.: Высшая школа, 2008. – 214 с. ISBN 978-5-06-005749-2

3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с. ISBN 978-5-406-00810-2

4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс / В.В. Вольхин. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 464 с. ISBN 978-5-8114-0829-0

5. Вершинин, В.И. Аналитическая химия / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – М.: Академия, 2011. – 448 с. ISBN 978-5-7695-6292-1

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

6.1. Введение в аналитическую химию. Химическая идентификация и анализ веществ

Аналитическая химия представляет собой один из разделов химии.

Аналитической химией называют науку о методах качественного и количественного определения состава веществ или их смесей.

Предметом аналитической химии является теория и практика химического анализа. Аналитическую химию подразделяют на два раздела: качественный и количественный анализ.

Задачей качественного анализа является обнаружение элементов или ионов, содержащихся в анализируемом веществе.

Исследуя какое-нибудь новое соединение, прежде всего определяют, из каких элементов (или ионов) оно состоит, а затем уже количественные отношения, в которых они содержатся. Поэтому качественный анализ вещества, как правило, предшествует количественному анализу.

Количественный анализ заключается в определении количества составных частей сложного материала. Результаты количественного анализа обычно выражаются в процентах.

В зависимости от характера анализируемого материала, различают анализ неорганических и органических веществ.

При анализе органических соединений нередко необходимо провести предварительную минерализацию пробы, т.е. разрушить её органическую часть прокаливанием или обработкой концентрированными кислотами. Нерастворимые в воде органические соединения иногда растворяются в органических растворителях.

6.2. Особенности аналитических реакций

Аналитическими являются только те реакции, которые сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс связан с выпадением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

В аналитической работе обычно используют химические реакции, протекающие достаточно быстро и полно.

Выполняя аналитическую реакцию, соблюдают условия, которые определяются свойствами получающегося продукта: 1. среда; 2. температура; 3. концентрация обнаруживаемого иона в растворе.

Большое значение имеет специфичность реакции.

Специфической реакцией – это реакция, которая позволяет обнаружить ион в присутствии других ионов.

Например, специфична реакция обнаружения иона аммония действием щёлочи при нагревании, так как в этих условиях аммиак может выделяться только из солей аммония:



Специфична также реакция на йод с крахмалом.

Гораздо более распространены селективные реакции или избирательные, которые дают сходный внешний эффект с несколькими ионами.

6.3. Классификация катионов по группам

К *1-ой аналитической группе* относятся катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} . Большинство солей этих ионов хорошо растворимы в воде. Поэтому группового реактива, осаждающего все четыре катиона, нет.

В водных растворах все эти катионы бесцветны. Катионы данной аналитической группы играют большую роль в биохимических и агрохимических процессах. Входят в состав минеральных удобрений.

Ко *2-ой аналитической группе катионов* относятся ионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Образующие их металлы расположены во II группе периодической системы химических элементов. Катионы этой аналитической группы бесцветны и водных растворов не окрашивают.

Ионы кальция, бария и стронция образуют малорастворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$, который является их групповым реагентом.

Ионы кальция широко распространены в природе, имеют большое агробиологическое значение. Ионы бария весьма ядовиты. Хлорид и карбонат бария применяют в сельском хозяйстве как яды.

Из *катионов 3-ей аналитической группы* обычно распространены Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Групповым реагентом является сульфид аммония $(NH_4)_2S$. Катионы алюминия, хрома (III) и железа (III) осаждаются гидроксидом аммония, катионы железа (II), марганца (II), цинка, никеля (II) и кобальта (II) не осаждаются таким способом.

Все катионы этой группы имеют агробиологическое значение. Соли алюминия применяют для очистки сточных вод. Органические соединения железа содержатся в тканях растений и животных. Марганец, цинк, хром, кобальт и никель – микроэлементы.

К *катионам 4-ой аналитической группы* относятся ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Общим свойством этих катионов является способность осаждаться под действием разбавленной соляной кислоты и ее солей в виде хлорид-осадков белого цвета. Поэтому соляная кислота является групповым реактивом для катионов этой группы.

Соединения катионов четвертой группы имеют важное биологическое значение. Ионы серебра обладают бактерицидным действием. Металлическая ртуть и большинство ее соединений очень ядовиты. Хлорид ртути (I) или каломель (Hg_2Cl_2) не ядовита и используется в медицине и ветеринарии. Соединения свинца также ядовиты.

6.4. Классификация анионов по группам

Все *анионы 1-ой группы* (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}) образуют соли бария, нерастворимые в воде, но растворимые в разбавленных кислотах (за исключением сульфата бария). Поэтому групповым реактивом первой группы является хлорид бария в нейтральном или слабощелочном растворе.

Все анионы первой группы в растворах бесцветны. Объектами качественного анализа на присутствие анионов 1-ой группы являются почвы, природные воды, растения.

Большинство солей, образуемых *анионами 2-ой группы* (Cl^- , I^- , Br^- , S^{2-}), растворимы в воде. Групповой реактив на 2-ую группу анионов - нитрат серебра в присутствии азотной кислоты. Хлорид бария, групповой реактив анионов первой группы, анионы второй группы не осаждают. Все анионы второй группы бесцветны.

Бромиды используются в медицине как средства, успокаивающие центральную нервную систему. Сероводород очень ядовит, его вдыхание может вызвать потерю

сознания и паралич дыхательного центра. Поэтому все работы с сероводородом проводятся под тягой.

Соли анионов **3-ей аналитической группы** (NO_2^- , NO_3^-) хорошо растворимы в воде. Поэтому группового реактива на анионы этой группы нет. Для открытия нитрат - и нитрит - ионов применяют не реакции осаждения, а окислительно-восстановительные реакции, в которых эти анионы выступают как активные окислители.

6.5. Групповые реагенты

Реагенты, позволяющие выделить из сложной смеси группу ионов, называют групповыми.

Например, катионы Ag^+ , Pb^{2+} образуют с анионами Cl^- малорастворимые хлориды AgCl , PbCl_2 , тогда как хлориды других распространённых катионов хорошо растворимы в воде. Поэтому, действуя на анализируемый раствор анионом хлора хотя бы в виде HCl , можно осадить Ag^+ , Pb^{2+} и, таким образом, отделить их от остальных катионов.

Иногда действие группового реагента состоит не в осаждении, а в растворении каких-нибудь составных частей осадка. При этом некоторые катионы переходят в раствор.

Удобство применения групповых реагентов заключается в том, что они позволяют сложную аналитическую реакцию разделить на несколько простых. Кроме того, если групповой реагент не даёт осадка с исследуемым раствором, то это указывает на отсутствие целой группы катионов.

Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте задачи качественного и количественного анализа.
2. Какие реакции называются специфическими?
3. С помощью каких специфических реакций можно обнаружить в растворе катионы Fe^{2+} ?
4. Какие реакции носят названия аналитические?
5. К какому типу аналитической реакции относится реакция $\text{NaCl} + \text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + \text{KCl}$?
6. Что является групповым реагентом на катионы Ca , Ba , Sr ?
7. При добавлении к анализируемому раствору соляной кислоты образуется белый осадок, растворяющийся в аммиаке. Какой ион присутствует в растворе?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2009. — 528 с.
2. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. — М.: Юрайт, 2010. — 278 с. ISBN 978-5-9916-0132-0
3. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. — М.: Интеграл-Пресс, 2008. — 728 с. ISBN 5-89602-017-1
4. Гаршин, А. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах и химических реакциях / А. Гаршин. — СПб: Питер, 2011. — 288 с. ISBN 978-5-459-00309-3
5. Богомолова, И.В. Неорганическая химия / И.В. Богомолова. — М.: Альфа – М, 2009. — 336 с. ISBN 978-5-98281-187-5
6. Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - 2 изд., стер. - М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. - 542 с.: ил.; 60x90 1/16. - (Высшее образование). (п) ISBN 978-5-16-004685-3

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТ-Пресс Школа, 2009. – 512 с. ISBN 978-5-94776-601-1
2. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Н.М. Князева. – М.: Высшая школа, 2008. – 214 с. ISBN 978-5-06-005749-2
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с. ISBN 978-5-406-00810-2
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс / В.В. Вольхин. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 464 с. ISBN 978-5-8114-0829-0
5. Вершинин, В.И. Аналитическая химия / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – М.: Академия, 2011. – 448 с. ISBN 978-5-7695-6292-1

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

7.1. Общая характеристика гравиметрического метода

Гравиметрический анализ основан на точном определении массы определяемого компонента, выделенного в твёрдой фазе известного состава. В гравиметрическом анализе различают метод отгонки, метод выделения и метод осаждения.

Метод выделения предполагает отгонку определяемого компонента в виде летучего соединения и измерение его массы.

Метод отгонки предполагает отгонку определяемого компонента в виде летучего соединения при действии кислот, оснований или высокой температуры.

Метод осаждения основан на выделении определяемого компонента в виде малорастворимого соединения.

7.2. Вычисление результатов гравиметрического анализа

Высушенный и прокалённый осадок взвешивают на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0001$ г. Обычно результаты гравиметрического определения выражают в массовых долях (%). Для этого нужно знать величину навески анализируемого вещества ($m_{\text{нав,г}}$), массу полученного осадка ($m_{\text{вф,г}}$) и его химическую формулу: $m_{\text{опр.ф.}} = F \cdot m_{\text{в.ф.}}$

В гравиметрии F – *гравиметрический фактор*, который можно рассчитать непосредственно из общеизвестных констант:

$$F = x \cdot M (\text{определяемой формы}) / y \cdot M (\text{гравиметрической формы}),$$

где x и y – число атомов определяемого элемента в гравиметрической и определяемой формах соответственно.

Массовая доля определяемой формы определяется по формуле:

$$\omega = m_{\text{опр.ф.}} \cdot 100\% / m_{\text{нав.}}$$

Преимущества гравиметрического анализа:

- высокая точность анализа;
- отсутствие необходимости калибровки и стандартных образцов;
- небольшие материальные затраты.

Недостатки: длительность и трудоёмкость анализа.

Источники погрешностей:

- использование непригодной или открытой посуды;
- неполное осаждение и потери при промывании;
- использование не того фильтра.

7.3. Основные этапы гравиметрического анализа

1. *Взятие навески.* **Навеской** называют **небольшое количество (обычно 0,1 – 1,0 г) образца анализируемого вещества, которое точно взвешивают и далее количественно подвергают всем аналитическим операциям.** Навеска для метода выделения и отгонки должна быть такой величины, чтобы масса весовой формы или

убыль массы навески были не менее 0,1 г. Навеску берут на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0001$ г.

2. *Растворители.* Если анализируемое вещество растворимо в воде, то его растворяют в 100-150 мл дистиллированной воды. При необходимости используют нагревание, но не кипятят. Если анализируемое вещество не растворимо в воде, то навеску переводят в раствор действием кислоты (уксусная, соляная, серная, азотная) или царской водки.

3. *Осаждение определяемого элемента.* Осаждение является важнейшей операцией гравиметрического анализа. При её выполнении необходимо правильно выбрать **осадитель** (реактив, с помощью которого определяемый элемент переводят в твёрдую фазу), рассчитать его объём, соблюсти определённые условия осаждения, убедиться в полноте осаждения иона в растворе. В качестве осадителя предпочитают летучее вещество. Обычно это кислоты или соли аммония. Выбранный осадитель должен обладать селективностью по отношению к осаждаемому иону.

Требования к осаждаемой форме:

- осадок должен быть практически нерастворим;
- осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания и, по возможности, быть крупнокристаллическим. Важно, чтобы он был однородным по дисперсности;
- осадок должен быть чистым, т.е. не содержать посторонних примесей;

Наиболее распространёнными неорганическими осадителями являются $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_3 , HCl .

4. *Фильтрование.* Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси. В гравиметрическом анализе применяют механические фильтры.

5. *Промывание осадка.* При промывании необходимо исключить потери осаждённого вещества. Промывание дистиллированной водой возможно в тех случаях, когда промываемый осадок практически не растворяется в воде, не пептизируется и не гидролизуется.

6. *Высушивание и прокаливание осадка.* Осадок высушивается вместе с фильтром в течение 20-30 минут в сушильном шкафу при температуре $90-105^\circ\text{C}$. При высушивании удаляется адсорбированная влага и летучие примеси. В процессе прокаливания удаляется кристаллизационная и конституционная вода, происходит химическое разложение вещества (выделяются CO , CO_2 , NH_3). Осаждаемая форма при прокаливании нацело превращается в гравиметрическую форму.

Требования к гравиметрической форме:

- гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава;
- она должна быть устойчива на воздухе, не разлагаться;
- она должна иметь большую молярную массу.

Вопросы для самоконтроля

1. В чём заключается сущность гравиметрических определений по методу осаждения, отгонки и выделения?
2. Выбор осадителя в гравиметрическом анализе.
3. Что такое гравиметрический фактор?
4. Какие фильтры используют в гравиметрическом анализе?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2009. — 528 с.
2. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. – М.: Юрайт, 2010. – 278 с. ISBN 978-5-9916-0132-0
3. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с. ISBN 5-89602-017-1
4. Гаршин, А. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах и химических реакциях / А. Гаршин. – СПб: Питер, 2011. – 288 с. ISBN 978-5-459-00309-3
5. Богомолова, И.В. Неорганическая химия / И.В. Богомолова. – М.: Альфа – М, 2009. – 336 с. ISBN 978-5-98281-187-5
6. Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - 2 изд., стер. - М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. - 542 с.: ил.; 60x90 1/16. - (Высшее образование). (п) ISBN 978-5-16-004685-3

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТ-Пресс Школа, 2009. – 512 с. ISBN 978-5-94776-601-1
2. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Н.М. Князева. – М.: Высшая школа, 2008. – 214 с. ISBN 978-5-06-005749-2
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с. ISBN 978-5-406-00810-2
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс / В.В. Вольхин. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 464 с. ISBN 978-5-8114-0829-0
5. Вершинин, В.И. Аналитическая химия / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – М.: Академия, 2011. – 448 с. ISBN 978-5-7695-6292-1

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

8.1. Сущность титриметрического метода анализа

Титриметрический метод анализа является разделом количественного анализа. Этот метод основан на точном измерении объёма раствора реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.

Под **титром** понимают число граммов или мг растворённого вещества, содержащегося в 1 мл раствора. Титр обозначается Т с указанием формулы соответствующего вещества. Например: $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0049$ г/мл.

Раствор, титр которого точно известен, называется **титрованным** или **титрантом**.

Процесс постепенного приливания раствора – титранта к раствору анализируемого вещества называют **титрованием**. В ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции или, как говорят, определить **точку эквивалентности**. Обычно её устанавливают по изменению окраски индикатора (**индикаторный способ**), но иногда применяют **физико-химический способ** (измерение электрической проводимости или других свойств раствора). Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают. По затраченному объёму титранта и его концентрации вычисляют результаты анализа.

Преимущество титриметрического анализа перед гравиметрическим анализом состоит в скорости определения. В этом анализе выполнением реакции определение и заканчивается.

Применение титриметрического анализа: в агрохимической практике, для определения содержания азота в аммиачных удобрениях, в пищевом производстве, в почвоведении.

8.2. Классификация методов титриметрии по способу выполнения анализа

По способу выполнения анализа различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

Прямое титрование. К раствору определяемого вещества непосредственно добавляют титрант. При работе по этому методу для определения кислоты необходим рабочий раствор щёлочи, для определения окислителя – раствор восстановителя и т.д. Такой способ применим для реакций, отвечающих указанным требованиям

$$N_T \cdot V_T = N_X \cdot V_X,$$

где: «Т» - титрант, «Х» - анализируемый раствор.

Обратное титрование (титрование по остатку). Применяется, если скорость реакции мала или не удаётся подобрать индикатор. В этом случае используют два стандартных раствора. К раствору определяемого вещества добавляют заведомый избыток одного стандартного раствора (т.е. точно известное количество стандартного раствора, взятого в избытке), после окончания реакции оставшийся избыток оттитровывают другим стандартным раствором и по разности объёмов находят объём первого титранта, прореагировавшего с определяемым веществом. Например, определение содержания аммиака в солях аммония (к раствору соли добавляют избыток титрованного раствора щёлочи, а остаток гидроксида оттитровывается кислотой).

Титрование заместителя. Используют, если реакция нестехиометрична или медленно протекает. Для этого определяемое вещество с помощью вспомогательного реагента переводят в эквивалентное количество продукта (заместителя), которое затем оттитровывают стандартным раствором.

8.3. Методы титриметрического анализа

Методы титриметрического анализа подразделяют на 3 группы:

1. *Метод кислотно-основного титрования.*

Иначе его называют метод нейтрализации. Он основан на взаимодействии кислот с основаниями или, иначе говоря, на соединении протонов с гидроксид – ионами.

Метод позволяет определять в растворах не только концентрацию кислот или щелочей, но также и концентрацию гидролизующихся солей. Точку эквивалентности при нейтрализации определяют по изменению окраски индикатора (лакмуса, метилового оранжевого, фенолфталеина).

2. *Метод осадительного титрования.*

Титриметрическим методом осаждения дают названия в зависимости от того, что служит титрантом. Например, если для этого используют раствор нитрата серебра, то метод называют аргентометрией, если пользуются рабочим раствором тиоционата аммония, то тиоцианатометрия.

3. *Метод комплексометрического титрования.*

Этот метод объединяет титриметрические определения, основанные на образовании комплексных ионов (или молекул). С помощью этих методов определяют различные катионы (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}) и анионы (CN^- , F^- , Cl^-), обладающие свойствами вступить в реакции комплексообразования. В последнее время получили распространение методы анализа, основанные на взаимодействии катионов с органическими растворителями – *комплексонами*. Такое титрование называется *хелатометрическим*.

4. *Метод окислительно-восстановительного титрования*

Эти методы называют иногда редокс – метод. Они основаны на окислительно-восстановительных реакциях между анализирующим веществом и титрованным раствором.

Каким бы методом не производилось титриметрическое определение, всегда при этом необходимы: 1) титрованный раствор; 2) подходящий индикатор; 3) точное измерение объёмов реагирующих веществ.

8.4. Стандартные и стандартизированные растворы

Титрованные растворы могут быть получены различными способами. В зависимости от этого различают растворы стандартные (приготовленные) и стандартизированные (установленные).

Титрованные растворы, полученные из точной навески вещества, называют **стандартными** (или **приготовленными**). Такие вещества должны быть химически чистыми, устойчивыми при хранении как в твёрдом виде, так и в растворе, состав их должен строго соответствовать определённой формуле. В качестве титрантов чаще всего используют минеральные кислоты, перманганат калия, тиосульфат натрия.

Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а устанавливают по тому или иному стандартному веществу, называют **стандартизированными**. Иногда в практике анализа титрованные растворы готовят из фиксаналов, или стандарт – титров. **Фиксанал** – это запаянная стеклянная ампула с количеством вещества, необходимая для приготовления 1 л 0,1 н или 0,01 н раствора. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки водой. При правильном хранении титрованные растворы служат несколько месяцев, не изменяя своей концентрации.

8.5. Измерительная посуда

Бюретки служат для отсчёта объёма раствора, израсходованного на титрование. Для титрования растворами перманганата калия, йода или нитрата серебра, разрушающими резину, используют бюретки со стеклянными кранами. Глаз при отсчёте следует держать точно на уровне жидкости. Выполняя титрование, соблюдают следующие правила:

- каждое титрование начинают с нулевого деления шкалы;
- выпускают раствор из бюретки не очень быстро;
- объём расходуемого на титрование раствора не должен превышать вместимости одной бюретки.

После использования бюретки её тщательно моют, наполняют водой и закрывают чистой пробиркой для предотвращения попадания пыли.

Пипетками отмеривают и переносят определённые объёмы жидкостей из одного сосуда в другой.

Перед употреблением пипетку промывают дистиллированной водой и обязательно ополаскивают тем же раствором, который будут отмеривать. Ни в коем случае нельзя встряхивать или выдувать капли жидкости из пипетки.

В мерных колбах готовят титрованные или анализируемые растворы. Обычно навеску вещества количественно переносят в мерную колбу, растворяют и разбавляют водой до определённого объёма, ограниченного круговой меткой (чертой) на горлышке. Чаще других используют колбы вместимостью 100, 250, 500 и 1000 мл.

Мерные цилиндры и мензурки используют для приблизительного отмеривания растворов.

8.6. Вычисления в титриметрическом анализе

Между титром и нормальной концентрацией N существует взаимосвязь:

$$T = N \cdot \mathcal{E} / 1000$$

$$N = T \cdot 1000 / \mathcal{E}$$

Готовят определённый объём раствора с приблизительно нормальной концентрацией. Затем стандартизируют его, т.е. устанавливают точную нормальную концентрацию по результатам титрования. При одинаковых нормальных концентрациях растворы взаимодействуют равными объёмами, без остатка. Если же концентрации различны, то затрачиваемые на титрование объёмы раствора обратно пропорциональны их нормальным концентрациям. Обозначив объёмы этих растворов через V_1 и V_2 , а нормальные концентрации – через N_1 и N_2 получим:

$$V_1 | V_2 = N_1 | N_2.$$

Следовательно, произведение нормальной концентрации на объём раствора есть величина постоянная для обоих реагирующих веществ:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2.$$

Вопросы для самоконтроля

1. Какие растворы называют стандартными и стандартизированными?
2. Что представляет собой фиксанал?
3. Какую измерительную посуду применяют в титриметрическом методе анализа?
4. Что изучает титриметрический анализ?
5. Что такое титрант?
6. Что такое точка эквивалентности? Какими способами её можно определить?
7. Какие существуют методы титриметрического анализа?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2009. — 528 с.
2. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. — М.: Юрайт, 2010. — 278 с. ISBN 978-5-9916-0132-0
3. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. — М.: Интеграл-Пресс, 2008. — 728 с. ISBN 5-89602-017-1
4. Гаршин, А. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах и химических реакциях / А. Гаршин. — СПб: Питер, 2011. — 288 с. ISBN 978-5-459-00309-3
5. Богомолова, И.В. Неорганическая химия / И.В. Богомолова. — М.: Альфа – М, 2009. — 336 с. ISBN 978-5-98281-187-5
6. Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - 2 изд., стер. - М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. - 542 с.: ил.; 60x90 1/16. - (Высшее образование). (п) ISBN 978-5-16-004685-3

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. — М.: АСТ-Пресс Школа, 2009. — 512 с. ISBN 978-5-94776-601-1
2. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Н.М. Князева. — М.: Высшая школа, 2008. — 214 с. ISBN 978-5-06-005749-2
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. — М.: КноРус, 2011. — 240 с. ISBN 978-5-406-00810-2
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс / В.В. Вольхин. — М.: Изд-во «Лань», 2008. — 464 с. ISBN 978-5-8114-0829-0
5. Вершинин, В.И. Аналитическая химия / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. — М.: Академия, 2011. — 448 с. ISBN 978-5-7695-6292-1

Библиографический список

1. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2009. — 528 с.
2. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. – М.: Юрайт, 2010. – 278 с. ISBN 978-5-9916-0132-0
3. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с. ISBN 5-89602-017-1
4. Гаршин, А. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах и химических реакциях / А. Гаршин. – СПб: Питер, 2011. – 288 с. ISBN 978-5-459-00309-3
5. Богомолова, И.В. Неорганическая химия / И.В. Богомолова. – М.: Альфа – М, 2009. – 336 с. ISBN 978-5-98281-187-5
6. Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - 2 изд., стер. - М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. - 542 с.: ил.; 60x90 1/16. - (Высшее образование). (п) ISBN 978-5-16-004685-3
7. Лидин, Р.А. Химия / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТ-Пресс Школа, 2009. – 512 с. ISBN 978-5-94776-601-1
8. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Н.М. Князева. – М.: Высшая школа, 2008. – 214 с. ISBN 978-5-06-005749-2
9. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с. ISBN 978-5-406-00810-2
10. Вершинин, В.И. Аналитическая химия / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – М.: Академия, 2011. – 448 с. ISBN 978-5-7695-6292-1

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
...Лекция 1. Основные понятия и законы химии	4
.....1.1. Предмет и задачи химии	4
.....1.2. Роль химии в промышленности и сельском хозяйстве	4
.....1.3. Атомно-молекулярное учение в химии	4
.....1.4. Химические элементы	5
.....1.5. Классификация веществ. Аллотропия	5
.....1.6. Относительная атомная масса. Относительная молекулярная масса	5
.....1.7. Моль. Молярная масса	6
.....1.8. Закон сохранения массы вещества	6
.....1.9. Закон постоянства состава вещества	6
.....1.10. Эквивалент. Закон эквивалентов	7
.....1.11. Газовые законы. Закон Авогадро	8
...Вопросы для самоконтроля	8
...Список литературы	9
...Лекция 2. Строение атома и периодический закон химических элементов Д.И. Менделеева	10
.....2.1. Развитие представления о сложной структуре атома	10
.....2.2. Основные частицы, входящие в состав атома, их характеристики	10
.....2.3. Современная модель состояния электрона в атоме	11
.....2.4. Электронные формулы элементов. Правило Хунда	12
.....2.5. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева	12
...Вопросы для самоконтроля	13
...Список литературы	13
...Лекция 3. Химическая связь и строение молекул	14
.....3.1. Понятие химической связи и её характеристики	14
.....3.2. Ковалентная связь. Полярные и неполярные молекулы	14
.....3.3. Водородная связь	16
.....3.4. Ионная связь	17
.....3.5. Металлическая связь	17
...Вопросы для самоконтроля	18
...Список литературы	18
...Лекция 4. Окислительно-восстановительные реакции	19
.....4.1. Типы окислительно-восстановительных реакций	19
.....4.2. Степень окисления	20
.....4.3. Окислительно-восстановительные свойства веществ	20
.....4.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса	21
...Вопросы для самоконтроля	21
...Список литературы	22
...Лекция 5. Растворы	23
.....5.1. Дисперсные системы	23
.....5.2. Способы выражения концентрации растворов	23
.....5.3. Свойства растворов неэлектролитов	24
.....5.3.1. Осмос и осмотическое давление	24
.....5.3.2. Замерзание и кипение растворов	25
...Вопросы для самоконтроля	26
...Список литературы	26

Лекция 6. Качественный анализ	28
.....6.1. Введение в аналитическую химию. Химическая идентификация и анализ веществ	28
.....6.2. Особенности аналитических реакций	28
.....6.3. Классификация катионов по группам	29
.....6.4. Классификация анионов по группам	29
.....6.5. Групповые реагенты	30
... Вопросы для самоконтроля	30
... Список литературы	30
... Лекция 7. Химические методы количественного анализа.	
Гравиметрический метод анализа	32
.....7.1. Общая характеристика гравиметрического метода	32
.....7.2. Вычисление результатов гравиметрического анализа	32
.....7.3. Основные этапы гравиметрического анализа	32
... Вопросы для самоконтроля	33
... Список литературы	34
... Лекция 8. Титриметрический метод анализа	35
.....8.1. Сущность титриметрического метода анализа	35
.....8.2. Классификация метод титриметрии по способу выполнения анализа	35
.....8.3. Методы титриметрического анализа	36
.....8.4. Стандартные и стандартизированные растворы	36
.....8.5. Измерительная посуда	37
.....8.6. Вычисления в титриметрическом анализе	37
... Вопросы для самоконтроля	37
... Список литературы	38
... Библиографический список	39
... Содержание	40