

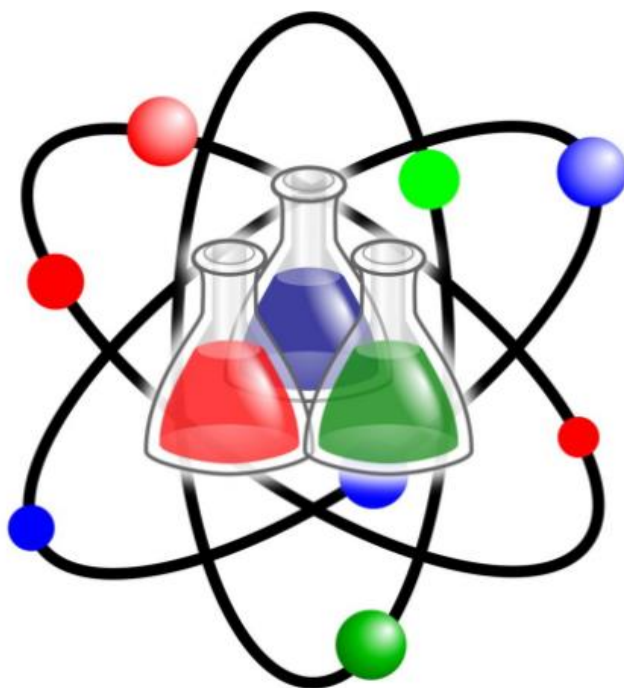
**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный аграрный университет»**

ХИМИЯ

Часть 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Пенза 2022

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный аграрный университет»**

Кафедра почвоведения, агрохимии и химии

**Ю.В. Блинохватова, А.В. Нуштаева,
А.Ю. Кузнецов, Н.П. Чекаев**

ХИМИЯ

В 2 ЧАСТЯХ

Учебное пособие для студентов,
обучающихся по направлениям подготовки
35.03.04 Агрономия, 35.03.01 Лесное дело
35.03.07 Технология производства и переработки
сельскохозяйственной продукции,
36.03.02 Зоотехния

Часть 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Пенза 2022

УДК 54 (075)

ББК 24 (я7)

Х 46

Рецензенты: кандидат биологических наук, доцент кафедры «Ветеринария» ФГБОУ ВО Пензенский ГАУ Остапчук А.В.; профессор кафедры «Растениеводство и лесное хозяйство» ФГБОУ ВО Пензенский ГАУ Гущина В.А.

Издается по решению методической комиссии технологического факультета от 21.06.2021 г., протокол № 14, а также по решению методической комиссии агрономического факультета от 21.06.2021 г., протокол № 8.

Х46	<p>Химия: учебное пособие для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 35.03.04 «Агрономия», 35.03.01 «Лесное дело», 35.03.07 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции», 36.03.02 «Зоотехния»: в 2 частях / Ю.В. Блинохватова, А.В. Нуштаева, А.Ю. Кузнецов, Н.П. Чекаев; Мин-во сел. хоз-ва РФ, Пензен. гос. аграр. ун-т, каф. почвоведения, агрохимии и химии. – Пенза: ПГАУ, 2020. – Текст: электронный.</p> <p>Ч.1: Неорганическая и аналитическая химия. – 1CD (180)</p>
-----	--

Учебное пособие составлено в соответствии с рабочей программой по дисциплине «Химия» для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 36.03.02 Зоотехния, 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции, 35.03.04 Агрономия и 35.03.01 Лесное дело. Приведены основные темы изучаемой дисциплины, представлены вопросы для самопроверки. Дан справочный материал.

УДК 54 (075)

ББК 24 (я7)

© Блинохватова Ю.В., Нуштаева А.В.,
Кузнецов А.Ю., Чекаев Н.П., 2022

© Оформление. ФГБОУ ВО Пензенский
государственный аграрный университет», 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Техника безопасности при работе в лаборатории.....	6
Раздел 1 Общая и неорганическая химия.....	10
Тема 1 Строение атома. Периодическая система элементов в свете теории строения атома.....	10
1.1 Строение атома.....	10
1.2 Периодическая система элементов в свете теории строения атома.....	20
Тема 2 Химическая связь и строение вещества.....	27
2.1 Виды химической связи.....	27
2.2 Строение вещества. Кристаллические решетки.....	38
Тема 3 Тепловой эффект химической реакции. Термохимические уравнения.....	47
Тема 4 Химическая кинетика. Химическое равновесие.....	51
4.1 Химическая кинетика.....	51
4.2 Химическое равновесие.....	58
Тема 5 Растворы. Гидролиз солей.....	65
5.1 Растворы.....	65
5.1.1 Истинные растворы. Растворимость.....	65
5.1.2 Способы выражения концентрации растворов.....	67
5.1.3 Коллигативные свойства растворов.....	73
5.1.4 Теория электролитической диссоциации.....	77
5.2 Водородный показатель. Гидролиз.....	84
Тема 6 Окислительно-восстановительные реакции.....	94
Тема 7 Основные классы неорганических веществ.....	109
7.1 Классификация неорганических веществ.....	109
7.2 Оксиды: классификация, получение и химические свойства.....	114
7.3 Основания. Химические свойства и способы получения.....	126
7.4 Кислоты. Химические свойства и способы получения.....	132
7.5 Химические свойства и способы получения солей...	137

Раздел 2 Аналитическая химия.....	148
Тема 1 Общие понятия аналитической химии.....	148
Тема 2. Качественный анализ.....	154
2.1 Аналитические реакции.....	154
Тема 3 Количественный анализ. Титриметрия.....	160
3.1 Классификация методов титриметрического анализа.....	161
3.2 Концентрации растворов, применяемые в титриметрии.....	163
3.3 Перманганатметрия.....	166
3.4 Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации).....	167
3.5 Комплексонометрия.....	173
Литература.....	177
Приложение 1.....	179
Приложение 2.....	180

ВВЕДЕНИЕ

В результате освоения дисциплины «Химия» студент приобретает знания, умения и навыки, соответствующие целям основной образовательной программы по направлениям подготовки: 36.03.02 Зоотехния, 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции, 35.04.03 Агрономия и 35.03.01 Лесное дело.

Целью освоения дисциплины является развитие у студентов химического и экологического мышления, формирование естественнонаучных представлений о веществах и химических процессах в природе, проблемное рассмотрение законов природы с точки зрения применения их к процессам, происходящим в растениях и живом организме, ознакомление с сущностью химических исследований с целью последующего их применения для анализа, приобретение определенных навыков в химических расчетах, выработка у студентов системы знаний о законах фотосинтеза, кинетики, термодинамики, адсорбции для лучшего понимания процессов, происходящих в почвах и растениях, технологических процессах переработки сельскохозяйственной продукции.

Знание теоретических основ аналитической химии и владение химическими методами анализа необходимо и специалистам сельского хозяйства для проведения исследований. В агрохимической практике анализу подвергаются почвы, растения, удобрения, средства защиты. Определение кислотности почвы и содержания в ней питательных веществ позволяет применять способы ее обработки с целью повышения плодородия, создания оптимальных условий выращивания сельскохозяйственных культур и повышения урожая. Контроль содержания пестицидов в почве, водах и сельскохозяйственной продукции позволяет решать вопросы экологического состояния окружающей среды и здоровья потребителя.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

При работе в химической лаборатории необходимо строго соблюдать правила и инструкции техники безопасности.

1. В химической лаборатории можно работать только в халате. Халат должен быть застегнут на все пуговицы. Длинные волосы необходимо подбирать (убрать в пучок или иным способом).

2. На рабочем столе могут находиться только те предметы, которые необходимы для выполнения работы. На рабочем месте необходимо поддерживать чистоту и порядок.

3. Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с описанием работы, последовательностью действий, которые необходимо выполнять во время работы. При работе с приборами и установками необходимо изучить их устройство и правила работы с ними.

4. Категорически запрещено работать в лаборатории одному, так как при несчастном случае никто не сможет оказать помощь пострадавшему, вызвать помощь, ликвидировать последствия аварии и т.д.

5. В лаборатории категорически запрещается курить, принимать пищу и воду. Также в лаборатории запрещено хранить продукты питания.

6. Помещение обязательно должно быть оснащено противопожарным оборудованием (огнетушители в рабочем состоянии и др.). Все работники лаборатории должны знать, где находятся средства пожаротушения, а также аптечка.

7. Неизрасходованные реактивы нельзя высыпать и выливать обратно в те сосуды, откуда они были взяты.

8. При работе в лаборатории необходимо соблюдать чистоту и аккуратность. Вещества не должны попадать на кожу лица и рук, так как многие вещества вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

9. Необходимо использовать только целую и чистую лабораторную посуду. После завершения работы необходимо помыть лабораторную посуду.

10. После окончания работы необходимо выключить газ, воду, электроэнергию.

11. При нагревании растворов и веществ в пробирке необходимо использовать держатель. Во время нагревания жидких и твердых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять отверстия сосудов на себя и соседей. Может произойти внезапный выброс вещества.

12. Вещества в лаборатории категорически запрещается пробовать на вкус.

13. Чтобы определить запах вещества, необходимо осторожно направить на себя пары вещества или газы легким движением руки - от сосуда с веществом к лицу. Нельзя наклоняться к сосуду и нельзя вдыхать пары полной грудью.

14. Твердые химические реактивы можно брать только шпателем, пинцетом или ложечкой (ни в коем случае не руками!).

15. Жидкости категорически запрещается набирать в пипетки ртом. Для набора жидкости в пипетку используется специальная груша. Жидкие химические вещества следует переливать, обязательно пользуясь воронкой.

16. При появлении любых вопросов необходимо обращаться к преподавателю.

Правила безопасности при работе с едкими, горючими и токсичными веществами

К **ядовитым** веществам относятся:

1. Вещества, раздражающие слизистые оболочки и действующие на кожные покровы: щелочи, кислоты, газообразный аммиак, оксиды азота, оксиды серы (VI) и (IV).

2. Вещества, которые воздействуют на нервную систему, например, аммиак, сероводород, бензол и др.

3. Вещества, поражающие кровь и органы: оксид углерода (II), соединения свинца и др.

К **горючим** веществам относятся бензин, ацетон, метиловый и этиловый спирты, толуол и др.

К **едким** веществам относятся концентрированные кислоты и щелочи, концентрированные растворы некоторых солей и др.

При работе с горючими, едкими и токсичными веществами необходимо соблюдать следующие правила безопасности:

1. Категорически запрещается сливать в раковину легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, концентрированные растворы кислот и щелочей. Их необходимо собирать в специальные герметические сосуды;

2. Работу с кислотами, твердыми щелочами, едкими и токсичными веществами проводить только в защитных очках и перчатках. При растворении твердых щелочей в воде необходимо добавлять щелочь небольшими порциями в воду, избегая перегрева раствора. Разбавление кислот или щелочей необходимо производить в жаростойкой посуде;

3. Кислота в воду или вода в кислоту? При разбавлении концентрированных кислот и щелочей необходимо небольшими порциями приливать кислоту (или концентрированный раствор щелочи) в воду, а не наоборот. Растворение кислот и щелочей в воде сопровождается выделением большого количества теплоты. Небольшая порция воды может нагреться при добавлении в кислоту, смесь закипит и может попасть на лицо или руки. Поэтому необходимо добавлять небольшое количество кислоты в большое количество воды;

4. При разливе легковоспламеняющейся или горючей жидкости необходимо отключить все электроприборы и погасить газовые горелки. Место разлива засыпают песком, который затем удаляют с помощью лопатки. Запрещено использовать металлические совки, т.к. они могут дать искру и вызвать пожар;

5. Кислоту, пролитую на пол, нейтрализуют содой, а щелочь нейтрализуют борной кислотой. Для удаления нейтрализованных жидкостей также используют песок. Нейтрализацию и уборку концентрированных кислот необходимо проводить в противогазе;

6. При ожоге кислотой необходимо немедленно промыть пораженное место большим количеством воды. После чего промыть место поражения двухпроцентным раствором соды;

7. При ожоге щелочью необходимо длительное промывание пораженного места под струей воды, затем

однопроцентным раствором борной кислоты или уксусной кислоты;

8. При ожоге глаз кислотой или щелочью необходимо немедленно промывать глаза водой длительное время;

9. Работы с токсичными, легковоспламеняющимися или горючими веществами необходимо проводить строго под включенной вытяжкой;

10. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости запрещено нагревать на открытом пламени.

11. Запрещено сливать горючие, едкие и токсичные вещества в канализацию. Для их утилизации и слива используют специальные емкости;

12. Работа с плавиковой кислотой требует особой осторожности и проводится обязательно в вытяжном шкафу. Хранить плавиковую кислоту необходимо в полиэтиленовой таре (угадайте, почему);

13. Щелочные и щелочноземельные металлы необходимо хранить в сосуде, не пропускающем ультрафиолет, под слоем керосина или другого инертного по отношению к этим металлам вещества. При работе с этими металлами необходимо соблюдать осторожность, избегать контакта этих металлов с водой. Запрещается трогать щелочные или щелочноземельные металлы руками.

Раздел 1 ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема1 СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ В СВЕТЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АТОМА

1.1 Строение атома

Одну из первых моделей строения атома – «пудинговую модель» – разработал Д.Д. Томсон в 1904 году. Томсон открыл существование электронов, за что и получил Нобелевскую премию. Однако наука на тот момент не могла объяснить существование этих самых электронов в пространстве. Томсон предположил, что атом состоит из отрицательных электронов, помещенных в равномерно заряженный положительно «суп», который компенсирует заряд электронов (еще одна аналогия – изюм в пудинге). Модель, конечно, оригинальная, но неверная. Зато модель Томсона стала отличным стартом для дальнейших работ в этой области.

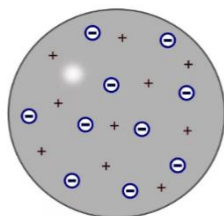


Рисунок 1 – Пудинговая модель атома

И дальнейшая работа оказалась эффективной. Ученик Томсона, Эрнест Резерфорд, на основании опытов по рассеянию альфа-частиц на золотой фольге, предложил новую планетарную модель строения атома.

Согласно модели Резерфорда, атом состоит из массивного, положительно заряженного ядра и частиц с небольшой массой – электронов, которые, как планеты вокруг Солнца, летают вокруг ядра и на него не падают.

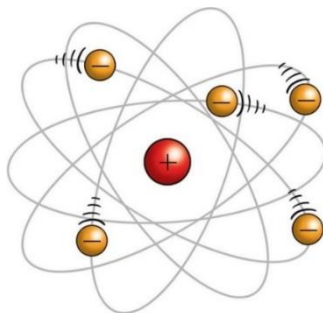


Рисунок 2 – Планетарная модель Резерфорда

Модель Резерфорда оказалась следующим шагом в изучении строения атома. Однако современная наука использует более совершенную модель, предложенную Нильсом Бором в 1913 году. На ней мы и остановимся подробнее.

Атом – это мельчайшая, электронейтральная, химически неделимая частица вещества, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки.

При этом электроны двигаются не по определенной орбите, как предполагал Резерфорд, а довольно хаотично. Совокупность электронов, которые двигаются вокруг ядра, называется электронной оболочкой.

Атомное ядро, как доказал Резерфорд – массивное и положительно заряженное, расположено в центральной части атома. Структура ядра довольно сложна и изучается в ядерной физике. Основные частицы, из которых оно состоит, – протоны и нейтроны. Они связаны ядерными силами (сильное взаимодействие).

Периодическая система химических элементов, структурированная Дмитрием Ивановичем Менделеевым, подчиняется простой и понятной логике: номер атома – это число протонов в ядре этого атома. Причем ни о каких протонах Дмитрий Иванович в XIX веке не слышал. Тем гениальнее его открытие и способности, и научное чутье, которое позволило перешагнуть на полтора столетия вперед в науке.

Следовательно, заряд ядра Z равен числу протонов, т.е. номеру атома в Периодической системе химических элементов.

Атом – это электронейтральная частица, следовательно, число протонов равно числу электронов:

$$N_e = N_p = Z.$$

Масса атома (массовое число A) примерно равна суммарной массе крупных частиц, которые входят в состав атома – протонов и нейтронов. Поскольку масса протона и нейтрона примерно равна 1 атомной единице массы, можно использовать формулу

$$M = N_p + N_n$$

Массовое число указано в Периодической системе химических элементов в ячейке каждого элемента.

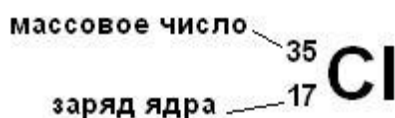
Таким образом, рассчитать число нейтронов в атоме можно, вычтя из массового числа номер атома:

$$N_n = M - Z.$$

В Периодической системе собраны химические элементы – атомы с одинаковым зарядом ядра. Однако, может ли меняться у этих атомов число остальных частиц? Вполне. Например, атомы с разным числом нейтронов называют изотопами данного химического элемента. У одного и того же элемента может быть несколько изотопов.

Химические свойства атомов определяются строением электронной оболочки и зарядом ядра. Таким образом, химические свойства изотопов одного элемента практически не отличаются.

Поскольку атомы одного элемента могут существовать в форме разных изотопов, в названии часто указывается массовое число, например, хлор-35, и принята такая форма записи атомов:



Строение электронной оболочки

Согласно квантовой модели, строение атома Нильса Бора, электроны в атоме могут двигаться только по определенным (стационарным) орбитам, удаленным от ядра на

определенное расстояние и характеризующиеся определенной энергией. Другое название стационарных орбит – электронные слои или энергетические уровни.

Электронные уровни можно обозначать цифрами – 1, 2, 3, ..., n . Номер слоя увеличивается по мере удаления его от ядра. Номер уровня соответствует главному квантовому числу n .

В одном слое электроны могут двигаться по разным траекториям. Траекторию орбиты характеризует электронный подуровень. Тип подуровня характеризует орбитальное квантовое число $l = 0, 1, 2, 3 \dots$, либо соответствующие буквы – s, p, d, g и др.

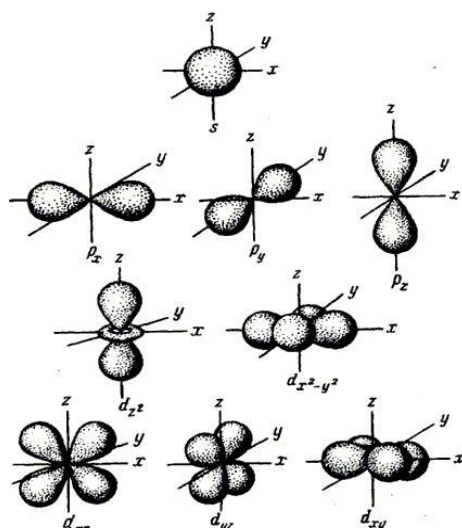


Рисунок 3 – Формы электронных орбиталей

В рамках одного подуровня (электронных орбиталей одного типа) возможны варианты расположения орбиталей в пространстве. Чем сложнее геометрия орбиталей данного подуровня, тем больше вариантов их расположения в пространстве. Общее число орбиталей подуровня данного типа l можно определить по формуле: $2l + 1$. На каждой орбитали может находиться не более двух электронов.

Таблица 1 – Характеристика электронных орбиталей


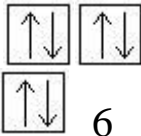

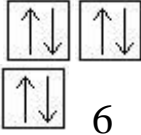
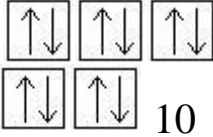

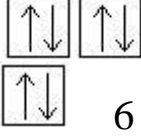
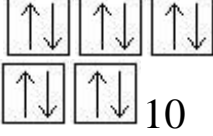
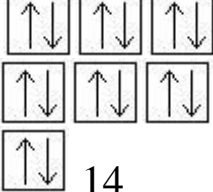
Тип орбитали	s	p	d	f	g
Значение орбитального квантового числа l	0	1	2	3	4
Число атомных орбиталей данного типа $2l + 1$	1	3	5	7	9
Максимальное количество электронов на орбиталях данного типа	2	6	10	14	18

Получаем сводную таблицу 2.

Таблица 2 – Характеристика электронных орбиталей

Номер уровня, n	Подуровень	Число АО	Максимальное количество электронов
1	2	3	4
1	1s	1	 2

Окончание таблицы 2

1	2	3	4
2	2s	1	 2
	2p	3	 6
3	3s	1	 2
	3p	3	 6
	3d	5	 10
4	4s	1	 2
	4p	3	 6
	4d	5	 10
	4f	7	 14

Заполнение электронами энергетических орбиталей происходит согласно некоторым основным правилам.

Принцип Паули (запрет Паули): на одной атомной орбитали могут находиться не более двух электронов с противоположными спинами (спин – это квантовомеханическая характеристика движения электрона).

Правило Хунда. На атомных орбиталях с одинаковой энергией электроны располагаются по одному с параллельными спинами. Т.е. орбитали одного подуровня заполняются так: сначала на каждую орбиталь распределяется по одному электрону. Только когда во всех орбиталях данного подуровня распределено по одному электрону, занимаем орбитали вторыми электронами, с противоположными спинами.

Таким образом, сумма спиновых квантовых чисел таких электронов на одном энергетическом подуровне (оболочке) будет максимальной.

Например, заполнение 2p-орбитали тремя электронами будет происходить так:

↑	↑	↑
---	---	---

, а не так:

↑↓	↑	
----	---	--

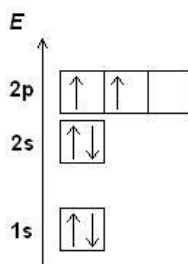
Принцип минимума энергии. Электроны заполняют сначала орбитали с наименьшей энергией. Энергия атомной орбитали эквивалентна сумме главного и орбитального квантовых чисел: $n + l$. Если сумма одинаковая, то заполняется первой та орбиталь, у которой меньше главное квантовое число n .

Таким образом, энергетический ряд орбиталей выглядит так:
 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \sim 5d < 6p < 7s < 5f \sim 6d \dots$

Электронную структуру атома можно представлять в разных формах – энергетическая диаграмма, электронная формула и др. Разберем основные.

Энергетическая диаграмма атома – это схематическое изображение орбиталей с учетом их энергии. Диаграмма показывает расположение электронов на энергетических уровнях и подуровнях. Заполнение орбиталей происходит согласно квантовым принципам.

Например, энергетическая диаграмма для атома углерода:



Электронная формула – это запись распределения электронов по орбиталям атома или иона. Сначала указывается номер уровня, затем тип орбитали. Верхний индекс справа от буквы показывает число электронов на орбитали. Орбитали указываются в порядке заполнения. Запись $1s^2$ означает, что на 1 уровне s-подуровне расположено два электрона.

Например, электронная формула углерода выглядит так: $1s^2 2s^2 2p^2$.

Для краткости записи, вместо энергетических орбиталей, полностью заполненных электронами, иногда используют символ ближайшего благородного газа (элемента VIII А группы), имеющего соответствующую электронную конфигурацию.

Например, электронную формулу азота можно записать так: $1s^2 2s^2 2p^3$ или так: $[\text{He}] 2s^2 2p^3$.

$1s^2 = [\text{He}]$

$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$ и так далее.

Внешний энергетический уровень – это энергетический уровень в атоме с максимальным номером, на котором есть электроны.

Например, у меди ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$) внешний энергетический уровень – четвёртый.

Валентные электроны – электроны в атоме, которые могут участвовать в образовании химической связи. Например, у хрома ($+24\text{Cr} [\text{Ar}] 3d^5 4s^1$) валентными являются не только электроны внешнего энергетического уровня ($4s^1$), но и неспаренные электроны на 3d-подуровне, т.к. они могут образовывать химические связи.

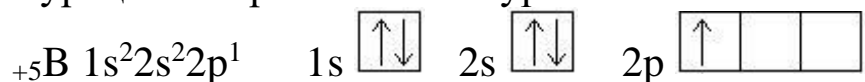
Основное и возбужденное состояние атома

Электронные формулы, которые мы составляли до этого, соответствуют основному энергетическому состоянию атома. Это наиболее выгодное энергетически состояние атома.

Однако, чтобы образовывать химические связи, атому в большинстве ситуаций необходимо наличие неспаренных (одиночных) электронов. А химические связи энергетически очень для атома выгодны. Следовательно, чем больше в атоме неспаренных электронов – тем больше связей он может образовать, и, как следствие, перейдёт в более выгодное энергетическое состояние.

Поэтому при наличии свободных энергетических орбиталей на данном уровне спаренные пары электронов могут распариваться, и один из электронов спаренной пары может переходить на вакантную орбиталь. Таким образом число неспаренных электронов увеличивается, и атом может образовать больше химических связей, что очень выгодно с точки зрения энергии. Такое состояние атома называют возбуждённым и обозначают звёздочкой.

Например, в основном состоянии бор имеет следующую конфигурацию энергетического уровня:



На втором уровне (внешнем) одна спаренная электронная пара, один одиночный электрон и пара свободных (вакантных) орбиталей. Следовательно, есть возможность для перехода электрона из пары на вакантную орбиталь, получаем **возбуждённое состояние** атома бора (обозначается звёздочкой):

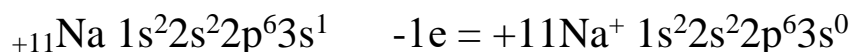


Электронные формулы ионов

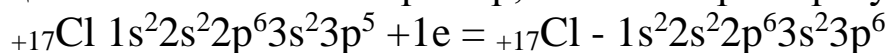
Атомы могут отдавать и принимать электроны. Отдавая или принимая электроны, они превращаются в ионы.

Ионы – это заряженные частицы. Избыточный заряд обозначается индексом в правом верхнем углу.

Если атом отдаёт электроны, то общий заряд образовавшейся частицы будет положительный (вспомним, что число протонов в атоме равно числу электронов, а при отдаче электронов число протонов будет больше числа электронов). Положительно заряженные ионы – это катионы. Например: катион натрия образуется так:



Если атом принимает электроны, то приобретает отрицательный заряд. Отрицательно заряженные частицы – это анионы. Например, анион хлора образуется так:



Таким образом, электронные формулы ионов можно получить, добавив или отняв электроны у атома. Обратите внимание, при образовании катионов электроны уходят с внешнего энергетического уровня. При образовании анионов электроны приходят на внешний энергетический уровень.

В некоторых случаях совершенно разные атомы образуют ионы с одинаковой электронной конфигурацией. Частицы с одинаковой электронной конфигурацией и одинаковым числом электронов называют изоэлектронными частицами.

Например, ионы Na^+ и F^- .

Электронная формула катиона натрия: $\text{Na}^+ 1s^2 2s^2 2p^6$, всего 10 электронов.

Электронная формула аниона фтора: $\text{F}^- 1s^2 2s^2 2p^6$, всего 10 электронов.

Таким образом, ионы Na^+ и F^- – изоэлектронные. Также они изоэлектронны атому неона.

Периодический закон

Периодический закон – это фундаментальный закон, который был сформулирован Д.И. Менделеевым в 1869 году.

В формулировке Дмитрия Ивановича Менделеева периодический закон звучал так: **«Свойства элементов, формы и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины их атомной массы»**. Периодическое изменение свойств элементов Менделеев

связывал с атомной массой. Понимание периодичности изменения многих свойств позволило Дмитрию Ивановичу определить и описать свойства веществ, образованных еще не открытыми химическими элементами, предсказать природные рудные источники и даже места их залегания.

Более поздние исследования показали, что свойства атомов и их соединений зависят в первую очередь от электронного строения атома. А электронное строение определяется свойствами атомного ядра. В частности, зарядом ядра атома.

Поэтому современная формулировка периодического закона звучит так: **«Свойства элементов, форма и свойства образованных ими соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов».**

Следствие периодического закона – изменение свойств элементов в определенных совокупностях, а также повторение свойств по периодам, т.е. через определенное число элементов. Такие совокупности Менделеев назвал периодами.

Периоды – это горизонтальные ряды элементов с одинаковым количеством заполняемых электронных уровней. Номер периода обозначает число энергетических уровней в атоме элемента. Все периоды (кроме первого) начинаются щелочным металлом (s-элементом), а заканчиваются благородным газом.

Группы – вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы. Различают главные и побочные подгруппы. Главные подгруппы состоят из элементов малых и больших периодов, валентные электроны которых расположены на внешних ns - и np -подуровнях.

1.2 Периодическая система элементов в свете теории строения атома

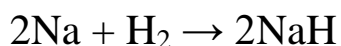
Периодическая система элементов Д.И. Менделеева состоит из семи периодов, которые представляют собой горизонтальные последовательности элементов, расположенные по возрастанию заряда их атомного ядра.

Каждый период (за исключением первого) начинается атомами щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и заканчивается благородными газами (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), которым предшествуют типичные неметаллы.

В периодах слева направо возрастает число электронов на внешнем уровне.

Как следствие, в периодах слева направо постепенно ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства.

В первом периоде имеются два элемента – водород и гелий. При этом водород условно размещают в IA или VIIA подгруппе, так как он проявляет сходство и со щелочными металлами, и с галогенами. Как и щелочные металлы, водород является восстановителем. Отдавая один электрон, водород образует однозарядный катион H^+ . Как и галогены, водород – неметалл, образует двухатомную молекулу H_2 и может проявлять окислительные свойства при взаимодействии с активными металлами:



В четвертом периоде вслед за Ca расположены 10 переходных элементов (от скандия Sc до цинка Zn), за которыми находятся остальные шесть основных элементов периода (от галлия Ga до криптона Kr). Аналогично построен пятый период. Переходными элементами обычно называют любые элементы с валентными d- или f- электронами.

Шестой и седьмой периоды имеют двойные вставки элементов. За элементом Ba расположены десять d- элементов (от лантана La - до гадолиния Gd), а после первого переходного элемента лантана La следуют 14 f- элементов – *лантаноидов* (Ce – Lu). После ртути Hg располагаются остальные шесть основных p-элементов шестого периода (Tl – Rn).

В седьмом (незавершенном) периоде за Ac следуют 14 f- элементов – *актиноидов* (Th – Lr). В последнее время La и Ac стали причислять соответственно к лантаноидам и актиноидам. Лантаноиды и актиноиды помещены отдельно внизу таблицы.

В Периодической системе каждый элемент расположен в строго определенном месте, которое соответствует его порядковому номеру.

Элементы в Периодической системе разделены на восемь групп (I - VIII), которые в свою очередь делятся на подгруппы – главные, или подгруппы А и побочные, или подгруппы Б. Подгруппа VIII Б - особая, она содержит *триады* элементов, составляющих семейства железа (Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Внутри каждой подгруппы элементы проявляют похожие свойства и схожи по химическому строению. А именно:

в главных подгруппах сверху вниз усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические.

В главных подгруппах сверху вниз увеличивается устойчивость соединений элементов в низшей степени окисления.

В побочных подгруппах наоборот: сверху вниз металлические свойства ослабевают и увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления.

В зависимости от того, какая энергетическая орбиталь заполняется в атоме последней, химические элементы можно разделить на s-элементы, p-элементы, d- и f-элементы.

У атомов s-элементов заполняются s-орбитали на внешних энергетических уровнях. К s-элементам относятся водород и гелий, а также все элементы I и II групп главных подгрупп (литий, бериллий, натрий и др.). У p-элементов электронами заполняются p-орбитали. К ним относятся элементы III-VIII групп, главных подгрупп. У d-элементов заполняются, соответственно, d-орбитали. К ним относятся элементы побочных подгрупп.

Из строения атомов и электронных оболочек вытекают следующие закономерности:

номер периода соответствует числу заполняемых энергетических уровней;

номер группы, как правило, соответствует числу валентных электронов в атоме (т.е. электроном, способных к образованию химической связи);

номер группы, как правило, соответствует высшей положительной степени окисления атома. Но есть исключения!

О каких же еще свойствах говорится в Периодическом законе?

Периодически зависят от заряда ядра такие характеристики атомов, как орбитальный радиус, энергия сродства к электрону, электроотрицательность, энергия ионизации, степень окисления и др.

Рассмотрим, как меняется атомный радиус. Вообще, атомный радиус – понятие довольно сложное и неоднозначное. Различают радиусы атомов металлов и ковалентные радиусы неметаллов.

Радиус атома металла равен половине расстояния между центрами двух соседних атомов в металлической кристаллической решетке. Атомный радиус зависит от типа кристаллической решетки вещества, фазового состояния и многих других свойств.

Мы говорим про орбитальный радиус изолированного атома.

Орбитальный радиус – это теоретически рассчитанное расстояние от ядра до максимального скопления наружных электронов.

Орбитальный радиус зависит в первую очередь от числа энергетических уровней, заполненных электронами.

Чем больше число энергетических уровней, заполненных электронами, тем больше радиус частицы.

Например, в ряду атомов: F – Cl – Br – I количество заполненных энергетических уровней увеличивается, следовательно, орбитальный радиус также увеличивается.

Если количество заполняемых энергетических уровней одинаковое, то радиус определяется зарядом ядра частицы.

Чем больше заряд ядра, тем сильнее притяжение валентных электронов к ядру.

Чем больше притяжение валентных электронов к ядру, тем меньше радиус частицы. Следовательно:

чем больше заряд ядра атома (при одинаковом количестве заполняемых энергетических уровней), тем меньше атомный радиус.

Например, в ряду $\text{Li} - \text{Be} - \text{B} - \text{C}$ количество заполненных энергетических уровней, заряд ядра увеличивается, следовательно, орбитальный радиус также уменьшается.

В группах сверху вниз увеличивается число энергетических уровней у атомов. Чем больше количество энергетических уровней у атома, тем дальше расположены электроны внешнего энергетического уровня от ядра и тем больше орбитальный радиус атома.

В главных подгруппах сверху вниз увеличивается орбитальный радиус.

В периодах же число энергетических уровней не изменяется. Зато в периодах слева направо увеличивается заряд ядра атомов. Следовательно, в периодах слева направо уменьшается орбитальный радиус атомов.

В периодах слева направо орбитальный радиус атомов уменьшается.

Рассмотрим закономерности изменения радиусов ионов: катионов и анионов.

Катионы – это положительно заряженные ионы. Катионы образуются, если атом отдает электроны.

Радиус катиона меньше радиуса соответствующего атома. С увеличением положительного заряда иона радиус уменьшается.

Анионы – это отрицательно заряженные ионы. Анионы образуются, если атом принимает электроны.

Радиус аниона больше радиуса соответствующего атома.

Радиусы ионов также зависят от числа заполненных энергетических уровней в ионе и от заряда ядра.

Например, радиус иона Cl^- больше радиуса атома хлора Cl .

Изоэлектронные ионы – это ионы с одинаковым числом электронов. Для изоэлектронных частиц радиус также определяется зарядом ядра: чем больше заряд ядра иона, тем меньше радиус.

Например: частицы Na^+ и F^- содержат по 10 электронов. Но заряд ядра натрия +11, а у фтора только +9. Следовательно, радиус иона Na^+ меньше радиуса иона F^- .

Еще одно очень важное свойство атомов – электроотрицательность (ЭО).

Электроотрицательность – это способность атома смещать к себе электроны других атомов при образовании связи. Оценить электроотрицательность можно только примерно. В настоящее время существует несколько систем оценки относительной электроотрицательности атомов. Одна из наиболее распространенных – шкала Полинга.

По Полингу наиболее электроотрицательный атом – фтор (значение ЭО ≈ 4). Наименее электроотрицательный атом – франций (ЭО = 0,7).

Вопросы для самоконтроля

1. Элемент имеет следующую электронную формулу: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Исходя из его положения в периодической системе, определите, какой это элемент, охарактеризуйте его химические свойства.

2. Сколько свободных d-орбиталей у атома ванадия?

3. Какой подуровень – 4d или 5p – заполняется раньше?

4. Назовите элементы, у которых на 4p и 3d-подуровнях в нормальном состоянии находится по 3 валентных электрона.

5. У атома какого элемента больше радиус: у лития или у кислорода? Почему?

6. Назовите элементы главной подгруппы четвертой группы Периодической системы. Какой из перечисленных элементов: хлор, калий, фосфор, цинк, йод самый сильный восстановитель, самый сильный окислитель и почему?

7. Расположите следующие элементы в порядке возрастания их металлических свойств: франций, натрий, барий, германий, железо.

8. Почему кислород проявляет постоянную валентность, а сера – переменную?

9. Сколько валентных электронов имеют атомы свинца, галлия, кальция, йода, алюминия в нормальном и возбужденном состоянии?

10. На каких подуровнях расположены валентные электроны у атомов хрома и селена?

11. Какие элементы являются электронными аналогами фосфора?

12. Напишите электронные формулы элементов, имеющих на подуровнях 4p и 3d по два электрона.

13. Как изменяется энергия ионизации атомов элементов в периодах, главных и побочных подгруппах?

14. Напишите электронные формулы ионов Na^+ , F^- .

15. У какого элемента – калия или мышьяка – радиус атома больше и почему?

16. Назовите элемент, имеющий заряд ядра +35. Какими свойствами, исходя из его положения в Периодической системе, обладает этот элемент?

Тема 2 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1 Виды химической связи

Сначала рассмотрим связи, которые возникают между частицами внутри молекул. Такие связи называют **внутримолекулярными**.

Химическая связь между атомами химических элементов имеет электростатическую природу и образуется за счет взаимодействия внешних (валентных) электронов, в большей или меньшей степени удерживаемых положительно заряженными ядрами связываемых атомов.

Ключевое понятие здесь – электроотрицательность. Именно она определяет тип химической связи между атомами и свойства этой связи.

Электроотрицательность χ – это способность атома притягивать внешние (валентные) электроны.

Электроотрицательность определяется степенью притяжения внешних электронов к ядру и зависит, преимущественно, от радиуса атома и заряда ядра.

Электроотрицательность сложно определить однозначно. Л. Полинг составил таблицу относительных электроотрицательностей (на основе энергий связей двухатомных молекул). Наиболее электроотрицательный элемент – фтор со значением 4.

Важно отметить, что в различных источниках можно встретить разные шкалы и таблицы значений электроотрицательности. Этого не стоит пугаться, поскольку при образовании химической связи играет роль разность электроотрицательностей атомов, а она примерно одинакова в любой системе.

Если один из атомов в химической связи А:В сильнее притягивает электроны, то электронная пара смещается к нему. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем сильнее смещается электронная пара.

Если значения электроотрицательностей взаимодействующих атомов равны или примерно равны: $\text{ЭО}(\text{А}) \approx \text{ЭО}(\text{В})$, то общая электронная пара не смещается ни к одному из атомов: **А:В**. Такая связь называется **ковалентной неполярной**.

Если электроотрицательности взаимодействующих атомов отличаются, но не сильно (разница электроотрицательностей примерно от 0,4 до 2,0: $0,4 < \Delta \text{ЭО} < 2$), то электронная пара смещается к одному из атомов. Такая связь называется **ковалентная полярная**.

Если электроотрицательности взаимодействующих атомов отличаются существенно (разница электроотрицательностей больше 2: $\Delta \text{ЭО} > 2$), то один из электронов практически полностью переходит к другому атому, с образованием ионов. Такая связь называется **ионной**.

Основные типы химических связей — **ковалентная, ионная и металлическая** связи. Рассмотрим их подробнее.

Ковалентная химическая связь

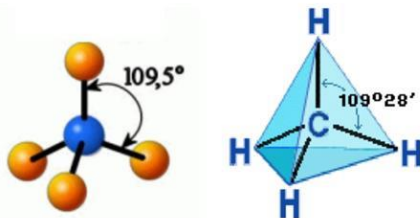
Ковалентная связь — это химическая связь, образованная за счет **образования общей электронной пары А:В**. При этом у двух атомов **перекрываются** атомные орбитали. Ковалентная связь образуется при взаимодействии атомов с небольшой разницей электроотрицательностей (как правило, *между двумя неметаллами*) или атомов одного элемента.

Основные свойства ковалентных связей:

- направленность,
- насыщаемость,
- полярность,
- поляризуемость.

Эти свойства связи влияют на химические и физические свойства веществ.

Направленность связи характеризует химическое строение и форму веществ. Углы между двумя связями называются валентными. Например, в молекуле воды валентный угол Н-О-Н равен $104,45^\circ$, поэтому молекула воды — полярная, а в молекуле метана валентный угол Н-С-Н $108^\circ 28'$.



Насыщаемость – это способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных химических связей. Количество связей, которые способен образовывать атом, называется валентностью.

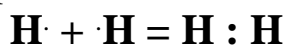
Полярность связи возникает из-за неравномерного распределения электронной плотности между двумя атомами с различной электроотрицательностью. Ковалентные связи делят на полярные и неполярные.

Поляризуемость связи – это способность электронов связи смещаться под действием внешнего электрического поля (в частности, электрического поля другой частицы). Поляризуемость зависит от подвижности электронов. Чем дальше электрон находится от ядра, тем он более подвижен, соответственно и молекула более поляризуема.

Ковалентная неполярная химическая связь

Существует два вида ковалентного связывания – **полярный** и **неполярный**.

Пример. Рассмотрим строение молекулы водорода H_2 . Каждый атом водорода на внешнем энергетическом уровне несет один неспаренный электрон. Для отображения атома используем структуру Льюиса – это схема строения внешнего энергетического уровня атома, когда электроны обозначаются точками. Модели точечных структур Льюиса неплохо помогают при работе с элементами второго периода.



Таким образом, в молекуле водорода одна общая электронная пара и одна химическая связь $H-H$. Эта электронная пара не смещается ни к одному из атомов водорода, т.к. электроотрицательность у атомов водорода одинаковая. Такая связь называется **ковалентной неполярной**.

Ковалентная неполярная (симметричная) связь – это ковалентная связь, образованная атомами с равной электроотрицательностью (как правило, одинаковыми

неметаллами) и, следовательно, с равномерным распределением электронной плотности между ядрами атомов.

Дипольный момент неполярных связей равен 0.

Примеры: H_2 (H - H), O_2 (O = O), S_8 .

Ковалентная полярная химическая связь

Ковалентная полярная связь – это ковалентная связь, которая возникает между атомами с разной электроотрицательностью (как правило, разными неметаллами) и характеризуется **смещением** общей электронной пары к более электроотрицательному атому (поляризацией).

Электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому – следовательно, на нем возникает частичный отрицательный заряд (δ^-), а на менее электроотрицательном атоме возникает частичный положительный заряд (δ^+ , дельта +).

Чем больше различие в электроотрицательностях атомов, тем выше полярность связи и тем больше дипольный момент. Между соседними молекулами и противоположными по знаку зарядами действуют дополнительные силы притяжения, что увеличивает прочность связи.

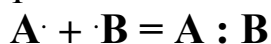
Полярность связи влияет на физические и химические свойства соединений. От полярности связи зависят механизмы реакций и даже реакционная способность соседних связей. Полярность связи зачастую определяет полярность молекулы и, таким образом, непосредственно влияет на такие физические свойства, как температуру кипения и температуру плавления, растворимость в полярных растворителях.

Примеры: HCl , CO_2 , NH_3 .

Механизмы образования ковалентной связи

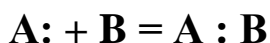
Ковалентная химическая связь может возникать по двум механизмам:

1. Обменный механизм образования ковалентной химической связи – это когда каждая частица предоставляет для образования общей электронной пары один неспаренный электрон:



2. Донорно-акцепторный механизм образования

ковалентной связи – это такой механизм, при котором одна из частиц предоставляет неподеленную электронную пару, а другая частица предоставляет вакантную орбиталь для этой электронной пары:



При этом один из атомов предоставляет неподеленную электронную пару (**донор**), а другой атом предоставляет вакантную орбиталь для этой пары (**акцептор**). В результате образования связи энергия электронов уменьшается, т.е. это выгодно для атомов.

Ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, не отличается по свойствам от других ковалентных связей, образованных по обменному механизму. Образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму характерно для атомов либо с большим числом электронов на внешнем энергетическом уровне (доноры электронов), либо наоборот, с очень малым числом электронов (акцепторы электронов).

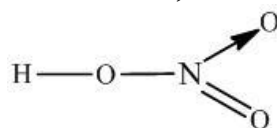
Ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму образуется:

– в молекуле угарного газа CO (связь в молекуле – тройная, две связи образованы по обменному механизму, одна – по донорно-акцепторному): $C \equiv O$;

– в ионе аммония NH_4^+ , в ионах органических аминов, например, в ионе метиламмония $CH_3-NH_2^+$;

– в комплексных соединениях, химическая связь между центральным атомом и группами лигандов, например, в тетрагидроксоалюминате натрия $Na[Al(OH)_4]$ связь между алюминием и гидроксид-ионами;

– в азотной кислоте и ее солях – нитратах: HNO_3 , $NaNO_3$, в некоторых других соединениях азота;



– в молекуле озона O_3 .

Основные характеристики ковалентной связи

Ковалентная связь, как правило, образуется между атомами неметаллов. Основными характеристиками ковалентной связи являются **длина, энергия, кратность и направленность**.

Кратность химической связи

Кратность химической связи — это число общих электронных пар между двумя атомами в соединении. Кратность связи достаточно легко можно определить из значения валентности атомов, образующих молекулу.

Например, в молекуле водорода H_2 кратность связи равна 1, т.к. у каждого водорода только 1 неспаренный электрон на внешнем энергетическом уровне, следовательно, образуется одна общая электронная пара.

В молекуле кислорода O_2 кратность связи равна 2, т.к. у каждого атома на внешнем энергетическом уровне есть по 2 неспаренных электрона: $O = O$.



В молекуле азота N_2 кратность связи равна 3, т.к. между у каждого атома по три неспаренных электрона на внешнем энергетическом уровне, и атомы образуют три общие электронные пары $N \equiv N$.



Длина химической связи — это расстояние между центрами ядер атомов, образующих связь. Ее определяют экспериментальными физическими методами.

Длину химической связи можно примерно оценить по радиусам атомов, образующих связь, или по кратности связи, если радиусы атомов не сильно отличаются.

При увеличении радиусов атомов, образующих связь, длина связи увеличится.

При увеличении кратности связи между атомами (атомные радиусы которых не отличаются, либо отличаются незначительно) длина связи уменьшится.

Например. В ряду: $C-C$, $C=C$, $C \equiv C$ длина связи уменьшается.

Энергия связи

Мерой прочности химической связи является энергия связи. **Энергия связи** определяется энергией, необходимой для разрыва связи и удаления атомов, образующих эту связь, на бесконечно большое расстояние друг от друга.

Ковалентная связь является очень прочной. Ее энергия составляет от нескольких десятков до нескольких сотен кДж/моль. Чем больше энергия связи, тем больше прочность связи, и наоборот.

Прочность химической связи зависит от длины связи, полярности связи и кратности связи. Чем длиннее химическая связь, тем легче ее разорвать, и тем меньше энергия связи, тем ниже ее прочность. Чем короче химическая связь, тем она прочнее, и тем больше энергия связи.

Например, в ряду соединений HF, HCl, HBr слева направо прочность химической связи **уменьшается**, т.к. увеличивается длина связи.

Ионная химическая связь

Ионная связь — это химическая связь, основанная на электростатическом притяжении ионов.

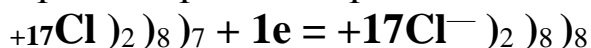
Ионы образуются в процессе принятия или отдачи электронов атомами. Например, атомы всех металлов слабо удерживают электроны внешнего энергетического уровня. Поэтому для атомов металлов характерны восстановительные свойства — способность отдавать электроны.

Пример. Атом натрия содержит на третьем энергетическом уровне один электрон. Легко отдавая его, атом натрия образует гораздо более устойчивый ион Na^+ , с электронной конфигурацией благородного газа неона Ne. В ионе натрия содержится 11 протонов и только 10 электронов, поэтому суммарный заряд иона - $10 + 11 = +1$:



Пример. Атом хлора на внешнем энергетическом уровне содержит семь электронов. Чтобы приобрести конфигурацию стабильного инертного атома аргона Ar, хлору необходимо присоединить один электрон. После присоединения электрона

образуется стабильный ион хлора, состоящий из электронов. Суммарный заряд иона равен -1:



Обратите внимание:

- свойства ионов отличаются от свойств атомов!
- устойчивые ионы могут образовывать не только атомы, но и группы атомов. Например: ион аммония NH_4^+ , сульфат-ион SO_4^{2-} и др. Химические связи, образованные такими ионами, также считаются ионными;
- ионную связь, как правило, образуют между собой металлы и неметаллы (группы неметаллов);
- образовавшиеся ионы притягиваются за счет электрического притяжения: Na^+Cl^- , $\text{Na}_2^+\text{SO}_4^{2-}$.

Металлическая химическая связь

Металлическая связь – это связь, которую образуют относительно свободные электроны между ионами металлов, образующих кристаллическую решетку.

У атомов металлов на внешнем энергетическом уровне обычно расположены от одного до трех электронов. Радиусы у атомов металлов, как правило, большие – следовательно, атомы металлов, в отличие от неметаллов, достаточно легко отдают наружные электроны, т.е. являются сильными восстановителями.

Отдавая электроны, атомы металлов превращаются в положительно заряженные ионы. Оторвавшиеся электроны относительно свободно перемещаются между положительно заряженными ионами металлов. Между этими частицами возникает связь, т.к. общие электроны удерживают катионы металлов, расположенные слоями, вместе, создавая таким образом достаточно прочную металлическую кристаллическую решетку. При этом электроны непрерывно хаотично двигаются, т.е. постоянно возникают новые нейтральные атомы и новые катионы.

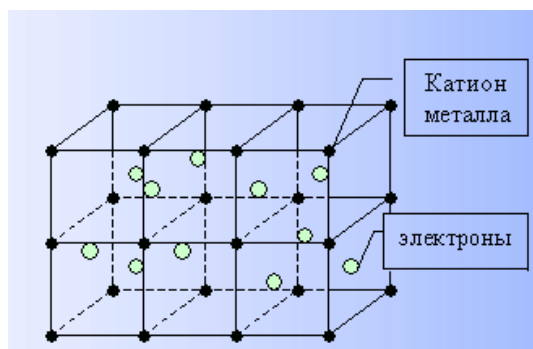


Рисунок 4 – Металлическая кристаллическая решетка

Межмолекулярные взаимодействия

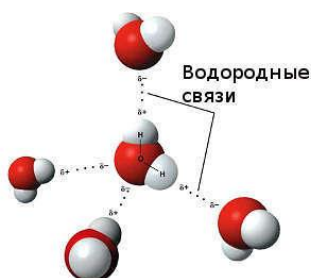
Отдельно стоит рассмотреть взаимодействия, возникающие между отдельными молекулами в веществе – межмолекулярные взаимодействия. Межмолекулярные взаимодействия – это такой вид взаимодействия между нейтральными атомами, при котором не появляются новые ковалентные связи. Силы взаимодействия между молекулами обнаружены Ван-дер Ваальсом в 1869 году, и названы в честь него **Ван-дар-Ваальсовыми силами**. Силы Ван-дер-Ваальса делятся на **ориентационные, индукционные и дисперсионные**. Энергия межмолекулярных взаимодействий намного меньше энергии химической связи.

Ориентационные силы притяжения возникают между полярными молекулами (диполь-диполь-взаимодействие). Эти силы возникают между полярными молекулами. **Индукционные взаимодействия** – это взаимодействие между полярной молекулой и неполярной. Неполярная молекула поляризуется из-за действия полярной, что и порождает дополнительное электростатическое притяжение.

Особый вид межмолекулярного взаимодействия – водородные связи. **Водородные связи** – это межмолекулярные (или внутримолекулярные) химические связи, возникающие между молекулами, в которых есть сильно полярные ковалентные связи – Н-Ф, Н-О или Н-Н. Если в молекуле есть такие связи, то между молекулами будут возникать *дополнительные силы притяжения*.

Механизм образования водородной связи частично электростатический, а частично – донорно-акцепторный. При этом донором электронной пары выступают атом сильно электроотрицательного элемента (F, O, N), а акцептором – атомы водорода, соединенные с этими атомами. Для водородной связи характерны направленность в пространстве и насыщаемость.

Водородную связь можно обозначать точками: $\text{H} \cdots \text{O}$. Чем больше электроотрицательность атома, соединенного с водородом, и чем меньше его размеры, тем крепче водородная связь. Она характерна прежде всего для соединений фтора с водородом, а также кислорода с водородом, в меньшей степени азота с водородом.



Водородные связи возникают между следующими веществами:

- фтороводород HF (газ, раствор фтороводорода в воде – плавиковая кислота), вода H_2O (пар, лед, жидкая вода);
- раствор аммиака и органических аминов – между молекулами аммиака и воды;
- органические соединения, в которых связи $\text{O}-\text{H}$ или $\text{N}-\text{H}$: спирты, карбоновые кислоты, амины, аминокислоты, фенолы, анилин и его производные, белки, растворы углеводов – моносахаридов и дисахаридов.

Водородная связь оказывает влияние на физические и химические свойства веществ. Так, дополнительное притяжение между молекулами затрудняет кипение веществ. У веществ с водородными связями наблюдается аномальное повышение температуры кипения.

Например, как правило, при повышении молекулярной массы наблюдается повышение температуры кипения веществ.

Однако в ряду веществ H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te мы не наблюдаем линейного изменения температур кипения.

А именно, у воды температура кипения аномально высокая – не меньше -61°C , как показывает нам прямая линия, а намного больше, $+100^\circ\text{C}$. Эта аномалия объясняется наличием водородных связей между молекулами воды. Следовательно, при обычных условиях (0 - 20°C) вода является жидкостью по фазовому состоянию.

Вопросы для самоконтроля

1. Какую связь называют ионной? Покажите механизм возникновения ионной связи на примере образования фторида калия.

2. Каков механизм переменной валентности элементов? Почему сера проявляет переменную валентность, кислород всегда не более чем двухвалентен?

3. Из числа перечисленных ниже соединений выпишите двумя столбцами молекулы с одинарной и кратной связью. Те, в которых имеются π -связь, подчеркните. C_2H_4 , NH_3 , N_2 , CCl_4 , SO_2 , H_2O .

4. В чем особенность донорно-акцепторной связи? Покажите ее механизм в обобщенно-схематической форме и на примере.

5. В чем заключаются особенности металлической связи? В каких веществах она образуется?

6. В каких случаях и как возникает водородная связь? Приведите примеры. Для каких из молекул – CaH_2 , H_2O , HF_2 , CH_4 – возможны межмолекулярные водородные связи и почему?

7. Выпишите те из приведенных ниже молекул, в которых имеется типично-ковалентная связь между атомами: PCl_3 , N_2 , K_2S , SO_3 . Приведите их графические формулы.

8. Сколько неспаренных электронов у атомов Al и Se в основном состоянии? Какой процесс обуславливает возможность повышения ковалентности этих элементов до величины, соответствующей номеру их группы в системе Д.И. Менделеева?

9. В каких из приведенных молекул - N_2 , H_2 , NH_3 , C_2H_2 – абсолютное значение, степени окисления и ковалентность элементов не совпадают? Ответ обоснуйте графическими формулами.

2.2 Строение вещества. Кристаллические решетки

Теперь рассмотрим, как могут соединяться частицы в веществе.

В зависимости от расположения частиц друг относительно друга свойства образуемых ими веществ могут очень сильно различаться. Так, если частицы расположены друг от друга далеко (расстояние между частицами намного больше размеров самих частиц), между собой практически не взаимодействуют, перемещаются в пространстве хаотично и непрерывно, то мы имеем дело с **газом**.

Если частицы расположены близко друг к другу, но хаотично, больше взаимодействуют между собой, совершают интенсивные колебательные движения в одном положении, но могут перескакивать в другое положение, то это модель строения **жидкости**.

Если же частицы расположены близко к друг другу, но более упорядоченно, и больше взаимодействуют между собой, а двигаются только в пределах одного положения равновесия, практически не перемещаясь в другие положения, то мы имеем дело с **твердым веществом**.

Большинство известных химических веществ и смесей может существовать в твердом, жидком и газообразном состояниях. Самый простой пример – это *вода*. При нормальных условиях она жидкая, при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ она замерзает – переходит из жидкого состояния в твердое, и при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ закипает – переходит в газовую фазу – водяной пар. При этом многие вещества при нормальных условиях – газы, жидкости или твердые. Например, воздух – смесь азота и кислорода – это газ при нормальных условиях. Но при высоком давлении и низкой температуре азот и кислород конденсируются и переходят в жидкую фазу. Жидкий

азот активно используют в промышленности. Иногда выделяют плазму, а также жидкие кристаллы, как отдельные фазы.

Очень многие свойства индивидуальных веществ и смесей объясняются взаимным расположением частиц в пространстве друг относительно друга!

Данная статья рассматривает свойства твердых тел, в зависимости от их строения. Основные физические свойства твердых веществ: *температура плавления, электропроводность, теплопроводность, механическая прочность, пластичность и др.*

Температура плавления – это такая температура, при которой вещество переходит из твердой фазы в жидкую, и наоборот.

Пластичность – это способность вещества деформироваться без разрушения.

Электропроводность – это способность вещества проводить ток.

Ток – это упорядоченное движение заряженных частиц. Таким образом, ток могут проводить только такие вещества, в которых присутствуют подвижные заряженные частицы. По способности проводить ток вещества делят на проводники и диэлектрики. Проводники – это вещества, которые могут проводить ток (т.е. содержат подвижные заряженные частицы). Диэлектрики – это вещества, которые практически не проводят ток.

В твердом веществе частицы вещества могут располагаться хаотично, либо более упорядоченно. Если частицы твердого вещества расположены в пространстве хаотично, вещество называют аморфным. Примеры аморфных веществ: *уголь, слюдяное стекло*. Если частицы твердого вещества расположены в пространстве упорядоченно, т.е. образуют повторяющиеся трехмерные геометрические структуры, такое вещество называют кристаллом, а саму структуру – кристаллической решеткой. Большинство известных нам веществ – кристаллы. Сами частицы при этом расположены в **узлах** кристаллической решетки.

Кристаллические вещества различают, в частности, по типу химической связи между частицами в кристалле – атомные, молекулярные, металлические, ионные; по геометрической форме простейшей ячейки кристаллической решетки – кубическая, гексагональная и др.

В зависимости от типа частиц, образующих кристаллическую решетку, различают *атомную, молекулярную, ионную и металлическую кристаллическую структуру*.

Атомная кристаллическая решетка

Атомная кристаллическая решетка образуется, когда в узлах кристалла расположены **атомы**. Атомы соединены между собой прочными ковалентными химическими связями. Соответственно, такая кристаллическая решетка будет очень прочной, разрушить ее непросто. Атомную кристаллическую решетку могут образовывать атомы с высокой валентностью, т.е. с большим числом связей с соседними атомами (четыре или больше). Как правило, это неметаллы: простые вещества – *кремний, бор, углерод (аллотропные модификации алмаз, графит)*, и их соединения (*бороуглерод, оксид кремния (IV) и др.*). Поскольку между неметаллами возникает преимущественно ковалентная химическая связь, свободных электронов (как и других заряженных частиц) в веществах с атомной кристаллической решеткой в большинстве случаев нет. Следовательно, такие вещества, как правило, очень плохо проводят электрический ток, т.е. являются диэлектриками. Это общие закономерности, из которых есть ряд исключений.

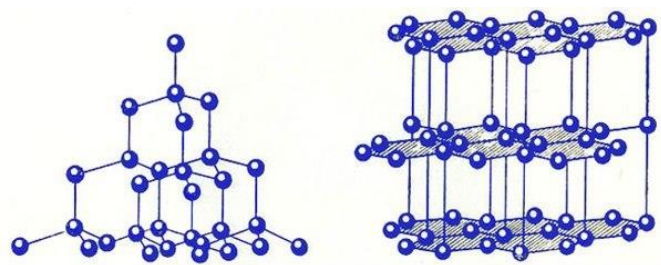


Рисунок 5 – Атомные кристаллические решетки

Связь между частицами в атомных кристаллах: ковалентная полярная или неполярная.

В узлах кристалла с атомной кристаллической структурой расположены атомы.

Фазовое состояние атомных кристаллов при нормальных условиях, как правило, твердые вещества.

Вещества, образующие в твердом состоянии атомные кристаллы:

1. Простые вещества с высокой валентностью (расположены в середине таблицы Менделеева): бор, углерод, кремний, и др;

2. Сложные вещества, образованные этими неметаллами: кремнезем (оксид кремния, кварцевый песок) SiO_2 ; карбид кремния (корунд) SiC ; карбид бора, нитрид бора и др.

Физические свойства веществ с атомной кристаллической решеткой:

- прочность;
- тугоплавкость (высокая температура плавления);
- низкая электропроводность;
- низкая теплопроводность;
- химическая инертность (неактивные вещества);
- нерастворимость в растворителях.

Молекулярная кристаллическая решетка

Молекулярная кристаллическая решетка – это такая решетка, в узлах которой располагаются **молекулы**. Удерживают молекулы в кристалле слабые силы межмолекулярного притяжения (*силы Ван-дер-Ваальса*, водородные связи, или электростатическое притяжение). Соответственно, такую кристаллическую решетку, как правило, довольно легко разрушить. Вещества с молекулярной кристаллической решеткой – легкоплавкие, непрочные. Чем больше сила притяжения между молекулами, тем выше температура плавления вещества. Как правило, температуры плавления веществ с молекулярной кристаллической решеткой не выше 200 – 300 К. Поэтому при нормальных условиях большинство веществ с молекулярной кристаллической решеткой существует в виде газов или жидкостей. Молекулярную кристаллическую решетку, как правило, образуют в твердом виде кислоты, оксиды неметаллов, прочие бинарные соединения неметаллов, простые вещества,

образующие устойчивые молекулы (кислород O_2 , азот N_2 , вода H_2O и др.), органические вещества. Как правило, это вещества с ковалентной полярной (реже неполярной) связью. Т.к. электроны задействованы в химических связях, вещества с молекулярной кристаллической решеткой – диэлектрики, плохо проводят тепло.

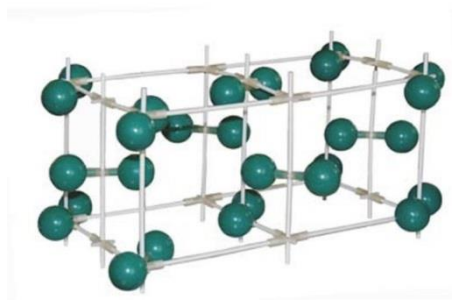


Рисунок 6 – Молекулярная кристаллическая решетка

Связь между частицами в молекулярных кристаллах: межмолекулярные водородные связи, электростатические или межмолекулярные силы притяжения.

В узлах кристалла с молекулярной кристаллической структурой расположены молекулы.

Фазовое состояние молекулярных кристаллов при нормальных условиях: газы, жидкости и твердые вещества.

Вещества, образующие в твердом состоянии молекулярные кристаллы:

1. Простые вещества-неметаллы, образующие маленькие прочные молекулы (O_2 , N_2 , H_2 , S_8 и др.);

2. Сложные вещества (соединения неметаллов) с ковалентными полярными связями (кроме оксидов кремния и бора, соединений кремния и углерода) – вода H_2O , оксид серы SO_3 и др.

3. Одноатомные инертные газы (гелий, неон, аргон, криптон и др.);

4. Большинство органических веществ, в которых нет ионных связей – метан CH_4 , бензол C_6H_6 и др.

Физические свойства веществ с молекулярной кристаллической решеткой:

- легкоплавкость (низкая температура плавления);
- высокая сжимаемость;

- молекулярные кристаллы в твердом виде, а также в растворах и расплавах не проводят ток;
- фазовое состояние при нормальных условиях – газы, жидкости, твердые вещества;
- высокая летучесть;
- малая твердость.

Ионная кристаллическая решетка

В случае, если в узлах кристалла находятся заряженные частицы – **ионы**, мы можем говорить о ионной кристаллической решетке. Как правило, с ионных кристаллов чередуются положительные ионы (катионы) и отрицательные ионы (анионы), поэтому частицы в кристалле удерживаются силами электростатического притяжения. В зависимости от типа кристалла и типа ионов, образующих кристалл, такие вещества могут быть довольно прочными и тугоплавкими. В твердом состоянии подвижных заряженных частиц в ионных кристаллах, как правило, нет. Зато при растворении или расплавлении кристалла ионы высвобождаются и могут двигаться под действием внешнего электрического поля. Т.е. проводят ток только растворы или расплавы ионных кристаллов. Ионная кристаллическая решетка характерна для веществ с ионной химической связью. Примеры таких веществ – *поваренная соль* NaCl , *карбонат кальция* – CaCO_3 и др. Ионную кристаллическую решетку, как правило, в твердой фазе образуют соли, основания, а также оксиды металлов и бинарные соединения металлов и неметаллов.

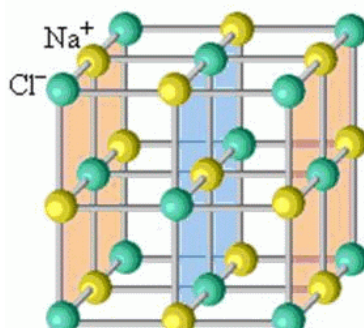


Рисунок 7 – Ионная кристаллическая решетка

Связь между частицами в ионных кристаллах – ионная химическая связь.

В узлах кристалла с ионной решеткой расположены ионы.

Фазовое состояние ионных кристаллов при нормальных условиях: как правило, твердые вещества.

Химические вещества с ионной кристаллической решеткой:

1. Соли (органические и неорганические), в том числе соли аммония (например, *хлорид аммония* NH_4Cl);

2. Основания;

3. Оксиды металлов;

4. Бинарные соединения, в составе которых есть металлы и неметаллы.

Физические свойства веществ с ионной кристаллической структурой:

– *высокая температура плавления (тугоплавкость);*

– *растворы и расплавы ионных кристаллов – проводники тока;*

– *большинство соединений растворимы в полярных растворителях (вода);*

– *твердое фазовое состояние у большинства соединений при нормальных условиях.*

Металлическая кристаллическая решетка

И, наконец, металлы характеризуются особым видом пространственной структуры –

металлической кристаллической решеткой, которая обусловлена металлической химической связью. Атомы металлов довольно слабо удерживают валентные электроны. В кристалле, образованном металлом, происходят одновременно следующие процессы: *часть атомов отдает электроны и становится положительно заряженными ионами; эти электроны хаотично перемещаются в кристалле; часть электронов притягивается к ионам.* Эти процессы происходят одновременно и хаотично. Таким образом, возникают ионы, как при образовании ионной связи, и образуются общие электроны, как при образовании ковалентной связи. Свободные электроны перемещаются хаотично и непрерывно по всему объему кристалла, как газ. Поэтому иногда их называют «**электронным газом**». Из-за

наличия большого числа подвижных заряженных частиц металлы проводят ток, тепло. Температура плавления металлов сильно варьируется. Металлы также характеризуются своеобразным металлическим блеском, ковкостью, т.е. способностью изменять форму без разрушения при сильном механическом воздействии, т.к. химические связи при этом не разрушаются.

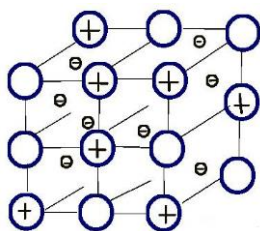


Рисунок 8 – Металлическая кристаллическая решетка

Связь между частицами – металлическая химическая связь. В узлах кристалла с металлической решеткой расположены ионы металлов и атомы. Фазовое состояние металлов при обычных условиях: как правило, твердые вещества (исключение – ртуть, жидкость при обычных условиях).

Химические вещества с металлической кристаллической решеткой – простые вещества - металлы.

Физические свойства веществ с металлической кристаллической решеткой:

- высокая тепло- и электропроводность;
- ковкость и пластичность;
- металлический блеск;
- металлы, как правило, нерастворимы в растворителях;
- большинство металлов – твердые вещества при нормальных условиях.

Сравнение свойств веществ с различными кристаллическими решетками

Тип кристаллической решетки (или отсутствие кристаллической решетки) позволяет оценить основные физические свойства вещества. Для примерного сравнения типичных физических свойств соединений с разными

кристаллическими решетками очень удобно использовать химические вещества с *характерными свойствами*. Для молекулярной решетки это, например, *углекислый газ*, для атомной кристаллической решетки – *алмаз*, для металлической – *медь*, и для ионной кристаллической решетки – *поваренная соль, хлорид натрия NaCl*.

Тема 3 ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Химические реакции протекают либо с выделением теплоты, либо с поглощением теплоты.

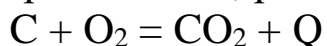
Экзотермические реакции протекают с выделением теплоты (теплота указывается со знаком «+»). **Эндотермические реакции** – с поглощением теплоты (теплота Q указывается со знаком «-»).

Тепловой эффект химической реакции – это изменение внутренней энергии системы, вследствие протекания химической реакции и превращения исходных веществ (*реагентов*) в продукты реакции в количествах, соответствующих уравнению химической реакции.

При протекании химических реакций наблюдаются некоторые закономерности, которые позволяют определить знак теплового эффекта химической реакции.

- Реакции, которые протекают самопроизвольно при обычных условиях, скорее всего экзотермические. Для запуска экзотермических реакций может потребоваться инициация – нагревание и др.

Например, после поджигания горение угля протекает самопроизвольно, реакция экзотермическая:



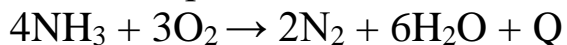
- Реакции образования устойчивых веществ из простых веществ экзотермические, реакции разложения чаще всего – эндотермические.

Например, разложение нитрата калия сопровождается поглощением теплоты:



- Реакции, в ходе которых из менее устойчивых веществ образуются более устойчивые, чаще всего экзотермические. И наоборот, образование более устойчивых веществ из менее устойчивых сопровождается поглощением теплоты. Устойчивость можно примерно определить по активности и стабильности вещества при обычных условиях. Как правило, в быту нас окружают вещества сравнительно устойчивые.

Например, горение аммиака (взаимодействие активных, неустойчивых веществ – аммиака и кислорода) приводит к образованию устойчивых веществ – азота и воды. Следовательно, реакция экзотермическая:



Количество теплоты обозначают буквой Q , измеряют в кДж (килоджоулях) или Дж (джоулях).

Количество теплоты, выделяющейся в результате реакции, пропорционально количеству вещества, вступившего в реакцию.

В термохимии используются **термохимические уравнения**. Это уравнение реакции с указанием количества теплоты, выделившейся в ней (на число моль вещества, равное коэффициентам в уравнении).

Например, рассмотрим термохимическое уравнение сгорания водорода:



Из термохимического уравнения видно, что 484 кДж теплоты выделяются при сгорании 2 молей водорода, 1 моль кислорода. Также можно сказать, что при образовании 2 молей воды выделяется 484 кДж теплоты.

Теплота образования вещества – количество теплоты, выделяющееся при образовании 1 моль данного вещества из простых веществ.

Например, при сгорании алюминия



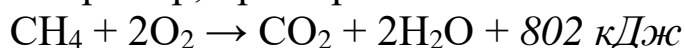
теплота образования оксида алюминия равна 1675 кДж/моль. Если мы запишем термохимическое уравнение без дробных коэффициентов



то теплота образования Al_2O_3 все равно будет равна 1675 кДж/моль, т.к. в термохимическом уравнении приведен тепловой эффект образования 2 молей оксида алюминия.

Теплота сгорания – количество теплоты, выделяющееся при горении 1 моля данного вещества.

Например, при горении метана



теплота сгорания метана равна 802 кДж/моль.

Разберемся, как решать задачи на термохимические уравнения (задачи на термохимию). Для этого разберем несколько примеров термохимических задач.

1. В результате реакции, термохимическое уравнение которой:



получено 98 л (н.у.) оксида азота (II). Определите количество теплоты, которое затратили при этом (в кДж).

Решение.

Из термохимического уравнения видно, что на образование 2 молей оксида азота (II) потребуется 180 кДж теплоты. 2 моля оксида азота при н.у. занимают объем 44,8 л. Составляем простую пропорцию: на получение 44,8 л оксида азота (II) затрачено 180 кДж теплоты, на получение 98 л оксида азота затрачено x кДж теплоты.

Отсюда $x = 180 \times 98/44,8 = 393,75$ кДж. Округляем ответ до целых, как требуется в условии: $Q = 394$ кДж.

Ответ: потребуется 394 кДж теплоты.

2. В результате реакции, термохимическое уравнение которой



выделилось 1452 кДж теплоты. Вычислите массу образовавшейся при этом воды (в граммах). (Запишите число с точностью до целых).

Решение.

Из термохимического уравнения видно, что при образовании 2 молей воды выделяется 484 кДж теплоты. Масса 2 молей воды равна 36 г. Составляем простую пропорцию:

при образовании 36 г воды выделяется 484 кДж теплоты,

при образовании x г воды выделяется 1452 кДж теплоты.

Отсюда $x = 1452 \times 36/484 = 108$ г.

$m(\text{H}_2\text{O}) = 108$ г.

Ответ: образуется 108 г воды.

3. В результате реакции, термохимическое уравнение которой



израсходовано 80 г серы. Определите количество теплоты, которое выделится при этом (в кДж). (Запишите число с точностью до целых).

Решение.

Из термохимического уравнения видно, что при сгорании 1 моля серы выделится 296 кДж теплоты. Масса 1 моля серы равна 32 г. Составляем простую пропорцию:

при сгорании 32 г серы выделится 296 кДж теплоты,

при сгорании 80 г серы выделится x кДж теплоты.

Отсюда $x = 80 \times 296/32 = 740$ кДж.

$Q = 740$ кДж.

Ответ: выделится 740 кДж теплоты.

Тема 4 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1 Химическая кинетика

Скорость химической реакции показывает, как быстро происходит та или иная реакция. Взаимодействие происходит при столкновении частиц в пространстве. При этом реакция происходит не при каждом столкновении, а только когда частицы обладают соответствующей энергией.

Скорость реакции – количество элементарных соударений взаимодействующих частиц, заканчивающихся химическим превращением, за единицу времени.

Определение скорости химической реакции связано с условиями ее проведения. Если реакция **гомогенная** – т.е. продукты и реагенты находятся в одной фазе – то скорость химической реакции определяется, как изменение концентрации вещества в единицу времени:

$$v = \Delta C / \Delta t \quad (1)$$

Если реагенты, или продукты находятся в разных фазах, и столкновение частиц происходит только на границе раздела фаз, то реакция называется **гетерогенной**, и скорость ее определяется изменением количества вещества в единицу времени на единицу реакционной поверхности:

$$v = \Delta v / (S \cdot \Delta t) \quad (2)$$

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

1. Температура

Самый простой способ изменить скорость реакции – изменить температуру. Как вам, должно быть, известно из курса физики, температура – это мера средней кинетической энергии движения частиц вещества. Если мы повышаем температуру, то частицы любого вещества начинают двигаться быстрее, а следовательно, сталкиваться чаще.

Однако при повышении температуры скорость химических реакций увеличивается в основном благодаря тому, что увеличивается число эффективных соударений. При

повышении температуры резко увеличивается число активных частиц, которые могут преодолеть энергетический барьер реакции. Если понижаем температуру – частицы начинают двигаться медленнее, число активных частиц уменьшается, и количество эффективных соударений в секунду уменьшается. Таким образом, **при повышении температуры скорость химической реакции повышается, а при понижении температуры – уменьшается.**

Это правило работает одинаково для всех химических реакций (в том числе для экзотермических и эндотермических). Скорость реакции не зависит от теплового эффекта. Скорость экзотермических реакций при повышении температуры возрастает, а при понижении температуры – уменьшается. Скорость эндотермических реакций также возрастает при повышении температуры, и уменьшается при понижении температуры.

Более того, еще в XIX веке голландский физик Вант-Гофф экспериментально установил, что скорость большинства реакций примерно одинаково изменяется (примерно в 2 - 4 раза) при изменении температуры на 10 °С.

Правило Вант-Гоффа звучит так: **повышение температуры на 10 °С приводит к увеличению скорости химической реакции в 2 - 4 раза (эту величину называют температурным коэффициентом скорости химической реакции γ).**

Точное значение температурного коэффициента определяется для каждой реакции.

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (3)$$

где v_2 – скорость реакции при температуре T_2 ,

v_1 – скорость реакции при температуре T_1 ,

γ – температурный коэффициент скорости реакции, коэффициент Вант-Гоффа.

В некоторых ситуациях повысить скорость реакции с помощью температуры не всегда удастся, т.к. некоторые

вещества разлагаются при повышении температуры, некоторые вещества или растворители испаряются при повышенной температуре, т.е. нарушаются условия проведения процесса.

2. Концентрация

Также изменить число эффективных соударений можно, изменив концентрацию реагирующих веществ. Понятие концентрации, как правило, используется для газов и жидкостей, т.к. в газах и жидкостях частицы быстро двигаются и активно перемешиваются. Чем больше концентрация реагирующих веществ (жидкостей, газов), тем больше число эффективных соударений, и тем выше скорость химической реакции.

На основании большого числа экспериментов в 1867 году в работах норвежских ученых П. Гульденберга и П. Вааге и, независимо от них, в 1865 году русским ученым Н.И. Бекетовым был выведен основной закон химической кинетики, устанавливающий зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их коэффициентам в уравнении химической реакции.

Для химической реакции вида $aA + bB = cC + dD$ закон действующих масс записывается так:

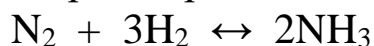
$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (4)$$

где v – скорость химической реакции,

C_A и C_B – концентрации веществ A и B , соответственно, моль/л;

k – коэффициент пропорциональности, константа скорости реакции.

Например, для реакции образования аммиака



закон действующих масс выглядит так:

$$v = k \cdot C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3$$

Константа скорости реакции k показывает, с какой скоростью будут реагировать вещества, если их концентрации равны 1 моль/л, или их произведение равно 1. Константа скорости химической реакции зависит от температуры и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

В законе действующих масс не учитываются концентрации твердых веществ, т.к. они реагируют, как правило, на поверхности, и количество реагирующих частиц на единицу поверхности при этом не меняется.

В большинстве случаев химическая реакция состоит из нескольких простых этапов, в таком случае уравнение химической реакции показывает лишь суммарное или итоговое уравнение происходящих процессов. При этом скорость химической реакции сложным образом зависит (или не зависит) от концентрации реагирующих веществ, полупродуктов или катализатора, поэтому точная форма кинетического уравнения определяется экспериментально, или на основании анализа предполагаемого механизма реакции. Как правило, скорость сложной химической реакции определяется скоростью его самого медленного этапа.

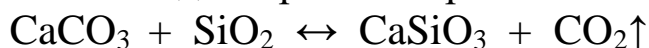
3. Давление

Концентрация газов напрямую зависит от **давления**. При повышении давления повышается концентрация газов. Математическое выражение этой зависимости (для идеального газа) – уравнение Менделеева-Клапейрона

$$pV = \nu RT. \quad (5)$$

Таким образом, если среди реагентов есть газообразное вещество, то при **повышении давления скорость химической реакции увеличивается, при понижении давления – уменьшается.**

Например. Как изменится скорость реакции сплавления извести с оксидом кремния при повышении давления?



Правильным ответом будет – никак, т.к. среди реагентов нет газов, а карбонат кальция – твердая соль, нерастворимая в воде, оксид кремния – твердое вещество. Газом будет продукт –

углекислый газ. Но продукты не влияют на скорость прямой реакции.

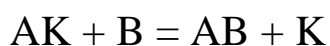
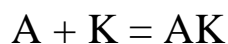
4. Катализатор

Еще один способ увеличить скорость химической реакции – направить ее по другому пути, заменив прямое взаимодействие, например, веществ А и В серией последовательных реакций с третьим веществом К, которые требуют гораздо меньших затрат энергии (имеют более низкий активационный энергетический барьер) и протекают при данных условиях быстрее, чем прямая реакция. Это третье вещество называют **катализатором**. **Катализаторы** – это химические вещества, участвующие в химической реакции, изменяющие ее скорость и направление, но не расходуемые в ходе реакции (по окончании реакции, не изменяющиеся ни по количеству, ни по составу).



Рисунок 9 – Изменение энергии активации реакции

Примерный механизм работы катализатора для реакции вида $A + B$ можно представить так:



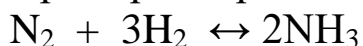
Процесс изменения скорости реакции при взаимодействии с катализатором называют **катализом**. Катализаторы широко применяют в промышленности, когда необходимо увеличить скорость реакции либо направить ее по определенному пути.

По фазовому состоянию катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Гомогенный катализ – это когда реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе (газ, раствор). Типичные гомогенные катализаторы – кислоты и основания, органические амины и др.

Гетерогенный катализ – это когда реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах. Как правило, гетерогенные катализаторы – твердые вещества. Т.к. взаимодействие в таких катализаторах идет только на поверхности вещества, важным требованием для катализаторов является большая площадь поверхности. Гетерогенные катализаторы отличаются высокой пористостью, которая увеличивает площадь поверхности катализатора. Так, суммарная площадь поверхности некоторых катализаторов иногда достигает 500 квадратных метров на 1 г катализатора. Большая площадь и пористость обеспечивают эффективное взаимодействие с реагентами. К гетерогенным катализаторам относятся металлы, цеолиты – кристаллические минералы группы алюмосиликатов (соединений кремния и алюминия) и другие.

Пример гетерогенного катализа – синтез аммиака:



В качестве катализатора используется пористое железо с примесями Al_2O_3 и K_2O .

Сам катализатор не расходуется в ходе химической реакции, но на поверхности катализатора накапливаются другие вещества, связывающие активные центры катализатора и блокирующие его работу (**каталитические яды**). Их необходимо регулярно удалять, путем регенерации катализатора.

В биохимических реакциях очень эффективными оказываются катализаторы – **ферменты**. Ферментативные катализаторы действуют эффективно и избирательно, с избирательностью 100 %. К сожалению, ферменты очень чувствительны к повышению температуры, кислотности среды и другим факторам, поэтому есть ряд ограничений для реализации в промышленных масштабах процессов с ферментативным катализом.

Например, для инициирования радикальной реакции хлорирования метана необходимо облучение ультрафиолетом. Это не катализатор. Некоторые радикальные реакции инициируются пероксидными радикалами. Это также не катализаторы.

Ингибиторы – это вещества, которые замедляют химическую реакцию. Ингибиторы могут расходоваться и участвовать в химической реакции. При этом ингибиторы не являются катализаторами наоборот. Обратный катализ в принципе невозможен – реакция в любом случае будет пытаться идти по наиболее быстрому пути.

5. Площадь соприкосновения реагирующих веществ

Для гетерогенных реакций одним из способов увеличить число эффективных соударений является увеличение **площади реакционной поверхности**. Чем больше площадь поверхности контакта реагирующих фаз, тем больше скорость гетерогенной химической реакции. Порошковый цинк гораздо быстрее растворяется в кислоте, чем гранулированный цинк такой же массы.

В промышленности для увеличения площади контактирующей поверхности реагирующих веществ используют метод «кипящего слоя».

Например, при производстве серной кислоты методом «кипящего слоя» производят обжиг колчедана.

6. Природа реагирующих веществ

На скорость химических реакций при прочих равных условиях также оказывают влияние химические свойства, т.е. природа реагирующих веществ.

Менее активные вещества имеют более высокий активационный барьер и вступают в реакции медленнее, чем более активные вещества.

Более активные вещества имеют более низкую энергию активации, и значительно легче и чаще вступают в химические реакции.

Более стабильные вещества – это, например, те вещества, которые окружают нас в быту либо существуют в природе.

Например, хлорид натрия NaCl (поваренная соль), или воды H₂O, или металлическое железо Fe.

Более активные вещества мы можем встретить в быту и природе сравнительно редко.

Например, оксид натрия Na₂O или сам натрий (Na) в быту и в природе не встречаем, т.к. они активно реагируют с водой.

При небольших значениях энергии активации (менее 40 кДж/моль) реакция проходит очень быстро и легко. Значительная часть столкновений между частицами заканчивается химическим превращением. Например, реакции ионного обмена происходят при обычных условиях очень быстро.

При высоких значениях энергии активации (более 120 кДж/моль) лишь незначительное число столкновений заканчивается химическим превращением. Скорость таких реакций пренебрежимо мала. Например, азот с кислородом практически не взаимодействует при нормальных условиях.

При средних значениях энергии активации (от 40 до 120 кДж/моль) скорость реакции будет средней. Такие реакции также идут при обычных условиях, но не очень быстро, так, что их можно наблюдать невооруженным глазом. К таким реакциям относятся взаимодействие натрия с водой, взаимодействие железа с соляной кислотой и др.

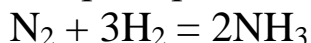
Вещества, стабильные при нормальных условиях, как правило, имеют высокие значения энергии активации.

4.2 Химическое равновесие

По возможности протекания обратной реакции химические реакции делят на обратимые и необратимые.

Обратимые химические реакции – это реакции, продукты которых при данных условиях могут взаимодействовать друг с другом.

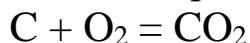
Например, синтез аммиака – реакция обратимая:



Процесс протекает при высокой температуре, под давлением и в присутствии катализатора (железо). Такие процессы, как правило, обратимые.

Необратимые реакции – это реакции, продукты которых при данных условиях взаимодействовать друг с другом не могут.

Например, реакции горения или реакции, протекающие со взрывом – чаще всего, необратимые. Горение углерода протекает необратимо:



Вероятность взаимодействия продуктов зависит от условий проведения процесса.

Так, если система открытая, т.е. обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией, то химические реакции, в которых, например, образуются газы, будут необратимыми.

Например, при прокаливании твердого гидрокарбоната натрия

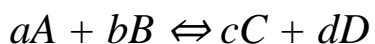


выделяется газообразный углекислый газ и улетучивается из зоны проведения реакции. Следовательно, такая реакция будет **необратимой** при данных условиях.

Если же рассмотреть замкнутую систему, которая не может обмениваться веществом с окружающей средой (например, закрытый ящик, в котором происходит реакция), то углекислый газ не сможет улететь из зоны проведения реакции, и будет взаимодействовать с водой и карбонатом натрия, то реакция будет обратимой при данных условиях:



Рассмотрим обратимые реакции. Пусть обратимая реакция протекает по схеме:



Скорость прямой реакции по закону действующих масс определяется выражением:

$$v_1 = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Скорость обратной реакции:

$$v_2 = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

Здесь k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно, C_A , C_B , C_C , C_D – концентрации веществ A , B , C и D соответственно.

Если в начальный момент реакции в системе нет веществ C и D , то сталкиваются и взаимодействуют преимущественно частицы A и B , и протекает преимущественно прямая реакция.

Постепенно концентрация частиц C и D также начнет повышаться, следовательно, скорость обратной реакции будет увеличиваться. В какой-то момент скорость прямой реакции станет равна скорости обратной реакции. Это состояние и называют химическим равновесием.

Таким образом, **химическое равновесие** – это такое состояние системы, при котором **скорости прямой и обратной реакции равны**.

Так как скорости прямой и обратной реакций равны, скорость образования реагентов равна скорости их расходования, и текущие концентрации веществ не изменяются. Такие концентрации называют **равновесными**.

Обратите внимание, при равновесии протекают и прямая, и обратная реакции, то есть реагенты взаимодействуют друг с другом, но и продукты взаимодействуют друг с другом с такой же скоростью. При этом внешние факторы могут воздействовать и смещать химическое равновесие в ту или иную сторону. Поэтому химическое равновесие называют подвижным, или динамическим.

Исследования в области подвижного равновесия начались еще в XIX веке. В трудах Анри Ле-Шателье были заложены основы теории, которые позже обобщил ученый Карл Браун. Принцип подвижного равновесия, или принцип Ле-Шателье-Брауна, гласит:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, воздействовать внешним фактором, который изменяет какое-либо из условий равновесия, то в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия.

Иными словами: при внешнем воздействии на систему равновесие сместится так, чтобы компенсировать это внешнее воздействие.

Этот принцип, что очень важно, работает для любых равновесных явлений (не только химических реакций). Однако

мы сейчас рассмотрим его применительно к химическим взаимодействиям. В случае химических реакций внешнее воздействие приводит к изменению равновесных концентраций веществ.

На химические реакции в состоянии равновесия могут воздействовать три основных фактора: **температура, давление и концентрации реагентов или продуктов.**

1. Как известно, химические реакции сопровождаются тепловым эффектом. Если прямая реакция идет с выделением теплоты (экзотермическая, или $+Q$), то обратная – с поглощением теплоты (эндотермическая, или $-Q$), и наоборот. Если повышать **температуру** в системе, равновесие сместится так, чтобы это повышение компенсировать. Логично, что при экзотермической реакции повышение температуры компенсировать не получится. Таким образом, **при повышении температуры равновесие в системе смещается в сторону поглощения теплоты, т.е. в сторону эндотермических реакций ($-Q$); при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции ($+Q$).**

2. В случае равновесных реакций, когда хотя бы одно из веществ находится в газовой фазе, на равновесие также существенно влияет изменение **давления** в системе. При повышении давления химическая система пытается компенсировать это воздействие и увеличивает скорость реакции, в которой количество газообразных веществ уменьшается. При понижении давления система увеличивает скорость реакции, в которой образуется больше молекул газообразных веществ. Таким образом: **при увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газов, при уменьшении давления – в сторону увеличения числа молекул газов.**

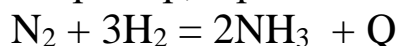
Обратите внимание! На системы, где число молекул газов-реагентов и продуктов одинаково, давление не оказывает воздействие! Также изменение давления практически не влияет на равновесие в растворах, т.е. на реакции, где газов нет.

3. Также на равновесие в химических системах влияет изменение **концентрации** реагирующих веществ и продуктов.

При повышении концентрации реагентов система пытается их израсходовать, и увеличивает скорость прямой реакции. При понижении концентрации реагентов система пытается их наработать, и увеличивается скорость обратной реакции. При повышении концентрации продуктов система пытается их также израсходовать, и увеличивает скорость обратной реакции. При понижении концентрации продуктов химическая система увеличивает скорость их образования, т.е. скорость прямой реакции.

Если в химической системе увеличивается скорость прямой реакции, мы говорим, что равновесие сместилось вправо, в сторону образования продуктов и расходования реагентов. Если увеличивается скорость обратной реакции, мы говорим, что равновесие сместилось влево, в сторону расходования продуктов и увеличения концентрации реагентов.

Например, в реакции синтеза аммиака:

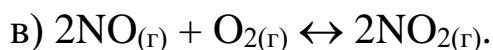
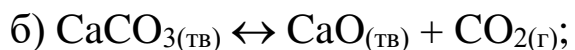
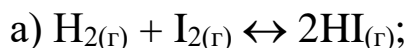


повышение давления приводит к увеличению скорости реакции, в которой образуется меньшее число молекул газов, т.е. прямой реакции (число молекул газов-реагентов равно 4, число молекул газов в продуктах равно 2). При повышении давления равновесие смещается вправо, в сторону продуктов. При повышении температуры равновесие сместится в сторону эндотермической реакции, т.е. влево, в сторону реагентов. Увеличение концентрации азота или водорода сместит равновесие в сторону их расходования, т.е. вправо, в сторону продуктов.

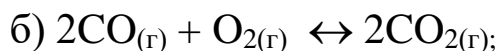
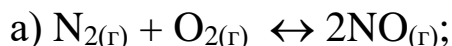
Катализатор не влияет на равновесие, т.к. ускоряет и прямую, и обратную реакции.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите выражения закона действующих масс для прямых реакций:



2. Напишите математические выражения константы равновесия для следующих реакций:



3. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 °С скорость реакции возрастает в 27 раз?

4. Рассчитайте, как изменятся скорости прямых реакций в системах: а) $\text{S}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{SO}_{2(\text{г})}$;

б) $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})}$, если объем каждой из них уменьшить в 3 раза.

5. В системе $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(\text{г})}$ концентрацию СО увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

6. Вычислите константу химического равновесия реакции

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{NaHSO}_4 + 2\text{HCl}$, если равновесные концентрации NaCl и H_2SO_4 составляют по 1 моль/л, а NaHSO_4 и HCl – по 0,4 моль/л.

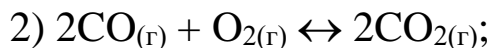
7. Исходная концентрация кислорода в реакции $3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}_3$ равна

1,2 моль/л. Определите равновесные концентрации кислорода и озона, если к моменту наступления равновесия 30 % O_2 превратилось в O_3 . Чему равна константа равновесия?

8. При некоторой температуре в системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ равновесие наступило при концентрации веществ $[\text{H}_2] = 0,025$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,05$ моль/л; $[\text{HI}] = 0,08$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия и определите исходные концентрации $[\text{H}_2]$ и $[\text{I}_2]$.

9. Какими изменениями температуры, давления и концентрации можно сместить вправо равновесие в реакциях: а) $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$; б) $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{л})}$, если первая реакция эндотермическая, а вторая – экзотермическая?

10. Как повлияют на смещение равновесия в реакциях: а) повышение температуры; б) увеличение концентрации исходных веществ; в) увеличение давления:



3) $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}$, если реакция 1 – эндотермическая, а реакции 2 и 3 – экзотермические?

11. Какими изменениями температуры, давления и концентрации веществ можно сместить вправо равновесие в системе $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$, если прямая реакция экзотермическая?

12. При некоторой температуре в системе $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ установилось равновесие при следующих концентрациях: $[\text{NO}_2] = 0,006$ моль/л; $[\text{NO}] = 0,024$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходную концентрацию NO_2 .

Тема 5 РАСТВОРЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

5.1 Растворы

5.1.1 Истинные растворы. Растворимость

Истинным раствором называется многокомпонентная система, состав которой в определенных пределах можно изменять без нарушения гомогенности (однородности).

Раствор состоит из, как минимум, двух компонентов: растворителя и растворенного вещества.

Растворителем принято считать тот из компонентов, который преобладает количественно, и агрегатное состояние которого не изменяется в растворе. Для водных растворов растворителем всегда считается вода.

Растворенное вещество – тот из компонентов, количество которого меньше, чем растворителя, и агрегатное состояние которого при переходе в раствор может изменяться.

Например, в растворе соды (Na_2CO_3) растворителем является вода, а растворенным веществом – сода (при растворении сода из твердого кристаллического состояния перешла в жидкое состояние раствора).

Строгой теории, объясняющей, почему одни вещества хорошо растворимы в полярных растворителях (например, в воде), а другие – в неполярных (например, в гексане), до сих пор не создано. Но существует **эмпирическое (опытное) правило**: «подобное растворяется в подобном».

То есть, вещества с ионной или сильно полярной ковалентной связью (такие как NaCl , K_2CO_3 , HCl , $\text{Ba}(\text{OH})_2$) хорошо растворяются в полярных растворителях (например, вода). Вещества, в молекулах которых атомы связаны неполярной или слабо полярной ковалентной связью, хорошо растворяются в неполярных растворителях.

На величину растворимости влияют природа растворенного вещества и растворителя, температура, а на растворимость газов – давление над раствором.

Количественной характеристикой растворимости служит коэффициент растворимости k_s . Он показывает, сколько граммов

вещества может раствориться в 100 граммах растворителя при данной температуре с образованием насыщенного раствора.

- Если $k_s > 10$ г, вещество считается хорошо растворимым,
- если $0,01 < k_s < 1$ г, вещество считается малорастворимым,
- если $k_s < 0,01$ г, вещество считается практически нерастворимым.

Ненасыщенным раствором называется гомогенная (однородная) система, в которой содержание растворенного вещества в расчете на 100 г растворителя меньше k_s .

Насыщенным раствором называется гетерогенная (неоднородная) система, в котором растворенное вещество (осадок) находится в равновесии с раствором этого вещества. В насыщенном растворе количество вещества, переходящее в раствор, равно количеству вещества, выделяющегося из раствора в виде твердой фазы.

Пересыщенным раствором называется метастабильная (неустойчивая) гомогенная система, в которой содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе.

Такие растворы удается получить медленным охлаждением жидкой части насыщенного раствора, отделенного от твердой фазы. Обычно для твердых веществ с понижением температуры растворимость уменьшается, но выделение самостоятельной твердой фазы из таких растворов происходит не сразу. Если такой раствор встряхнуть, перемешать, добавить в него кристаллик растворенного вещества, то из раствора в виде осадка выделится все избыточное количество (по сравнению с насыщенным при данной температуре раствором) растворенного вещества.

Если в жидкости растворено газообразное вещество, то с повышением температуры обычно растворимость этого вещества уменьшается.

Растворы газов в жидкостях подчиняются закону Генри: при данной температуре концентрация растворенного газа пропорциональна его парциальному давлению.

$$C_i = K_i \cdot p_i, \quad (6)$$

где C_i – концентрация растворенного газа;

K_i – константа Генри, которая зависит от природы газа и

растворителя (приводится в справочниках);

p_i – парциальное давление газа.

Растворение сопровождается **тепловыми и объемными эффектами**. **Тепловым эффектом растворения** называется поглощение или выделение тепловой энергии в процессе растворения.

Для того, чтобы понять причину этого эффекта, рассмотрим **механизм растворения**. Процесс растворения включает две стадии.

Первая стадия – разрыв связей между молекулами, атомами или ионами растворяемого вещества. Для этого необходимо **затратить энергию E_1** .

Вторая стадия – взаимодействие молекул, атомов или ионов растворяемого вещества с молекулами растворителя. Эта стадия называется **сольватацией** (если растворитель – вода, то процесс взаимодействия частиц растворяемого вещества с молекулами воды называют **гидратацией**). Образование межмолекулярных связей в процессе сольватации сопровождается **выделением энергии E_2** .

Если затраты энергии на разрыв связей больше энергии, выделяющейся при сольватации ($E_1 > E_2$), то процесс растворения будет сопровождаться поглощением энергии (эндотермический процесс). С поглощением тепла растворяются многие нитраты, тиосульфат натрия.

Если энергия сольватации больше энергии, необходимой для разрыва связей, растворение будет сопровождаться выделением тепла (экзотермический процесс). Так растворяются гидроксиды натрия, калия, серная кислота. Именно из-за выделения большого количества тепла в процессе растворения серной кислоты в воде следует при приготовлении растворов серной кислоты добавлять небольшими порциями кислоту в воду, а не наоборот.

5.1.2 Способы выражения концентрации растворов

Для характеристики раствора важно знать соотношение в

нем растворенного вещества и растворителя. В зависимости от этого растворы делятся на **разбавленные**, в которых растворенного вещества намного меньше, чем растворителя, и **концентрированные**, в которых содержание растворенного вещества в расчете на 100 г растворителя приближается к значению коэффициента растворимости.

Для более точной количественной характеристики растворов используют величину **концентрации**. В зависимости от того, к массе или объему раствора, или растворителя относится количество растворенного вещества, концентрации бывают **массовые (весовые) и объемные**.

Массовая доля растворенного вещества в процентах (процентная) концентрация означает количество граммов растворенного вещества в 100 граммах раствора. Например, в 100 г 10%-го раствора азотнокислого натрия содержится 10 г соли и 90 г растворителя. Иногда вместо процентов массовую долю выражают в долях от единицы.

$$\omega = \frac{m_{\text{раств. в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \times 100\% , \quad (7)$$

где ω – процентная концентрация (%);

$m_{\text{раств. в-ва}}$ – масса растворенного вещества (г);

$m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора (г).

Массовая доля измеряется в долях единицы и используется в промежуточных расчетах. Если массовую долю умножить на 100 %, получится процентная концентрация, которая используется, когда выдается конечный результат.

Масса раствора складывается из массы растворенного вещества и массы растворителя:

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ля}} + m_{\text{раств. в-ва}} , \quad (8)$$

где $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора (г);

$m_{\text{р-ля}}$ — масса растворителя (г);

$m_{\text{раств. в-ва}}$ — масса растворенного вещества (г).

Например, если массовая доля растворенного вещества — серной кислоты в воде равна 0,05, то процентная концентрация составляет 5 %. Это означает, что в растворе серной кислоты массой 100 г содержится серная кислота массой 5 г, а масса растворителя составляет 95 г.

Для растворов проще измерить объем, а не массу. Массу и объем раствора связывает между собой плотность раствора.

Пример 1. Вычислить процентное содержание кристаллогидрата и безводной соли, если в 450 г воды растворили 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Решение

1. Общая масса раствора составляет $450 + 50 = 500$ г.

2. Процентное содержание кристаллогидрата находим по формуле

$$X = 50 \times 100 / 500 = 10 \%$$

3. Рассчитаем массу безводной соли CuSO_4 , содержащуюся в 50 г кристаллогидрата.

4. Рассчитаем молярную массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и безводной CuSO_4

$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{Cu}} + M_{\text{S}} + 4M_{\text{O}} + 5M_{\text{H}_2\text{O}} = 64 + 32 + 4 \cdot 16 + 5 \cdot 18 = 250 \text{ г/моль}$$

В 250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 160 г CuSO_4 , а в 50 г $M_{\text{CuSO}_4} = M_{\text{Cu}} + M_{\text{S}} + 4M_{\text{O}} = 64 + 32 + 4 \cdot 16 = 160 \text{ г/моль}$

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - X г CuSO_4

$$X = 50 \cdot 160 / 250 = 32 \text{ г.}$$

2. Процентное содержание безводной соли сульфата меди составит

$$\omega = 32 \cdot 100 / 500 = 6,4 \%$$

Ответ: $\omega_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 10 \%$, $\omega_{\text{CuSO}_4} = 6,4 \%$.

Пример 2. Сколько граммов соли и воды содержится в 800 г 12%- раствора NaNO_3 ?

Решение

1. Найдем массу растворенного вещества в 800 г 12 %-ного раствора

$$\text{NaNO}_3 : 800 \cdot 12 / 100 = 96 \text{ г}$$

2. Масса растворителя составит: $800 - 96 = 704 \text{ г}$.

Ответ: масса $\text{HNO}_3 = 96 \text{ г}$, масса $\text{H}_2\text{O} = 704 \text{ г}$.

Молярная концентрация, или **молярность** – это отношение количества вещества X , содержащегося в растворе, к объему этого раствора или можно сказать, что это число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора.

$$C_m = \nu/V, \quad (9)$$

где C_m – молярная концентрация (молярность) (моль/л);

ν – число молей (моль);

V – объем (л).

Единицы измерения молярной концентрации моль/л.

Раствор, содержащий в 1 литре 1 моль растворенного вещества, называется *молярным*.

Например, 1-молярный раствор NaOH – это такой раствор, 1 литр которого содержит 1 моль растворенного вещества NaOH или $1 \cdot 40 = 40 \text{ г NaOH}$.

Раствор, содержащий в 1 л раствора 0,01 г/моль растворенного вещества, называют сантимольным, 0,1 г/моль растворенного вещества – децимольным,

1 г/моль растворенного вещества – одномольным (молярным).

Молярная концентрация эквивалента – отношение количества вещества эквивалента данного вещества X , содержащегося в растворе, к объему этого раствора, или можно сказать, что это число эквивалентных масс, содержащееся в 1 л раствора. Раствор, содержащий 1 эквивалентную массу (1 г-экв.) вещества в 1 л, называется *нормальным*. Растворы, которые содержат 0,001; 0,01; 0,1 эквивалентные массы вещества в 1 л раствора, соответственно называются миллинормальными, сантинормальными и децинормальными.

Для обозначения молярной концентрации эквивалента раньше использовали термины *нормальная (эквивалентная)*

концентрация, нормальность, нормальная концентрация и символы: C_N , C_N , N или N .

$$C_N = \nu_{\text{э}}/V, \quad (10)$$

где C_N – нормальная концентрация (нормальность) моль-экв./л;
 $\nu_{\text{э}}$ – число моль-эквивалентов (моль-экв.);
 V – объем (л).

Раствор в 1 литре, которого содержится 1 моль-эквивалент, называется *нормальным*.

При нахождении моль-эквивалентов вещества по его молекулярной массе необходимо знать, что молярная масса эквивалента данного вещества может быть различным при разных химических реакциях, в которых это вещество участвует. Поэтому один и тот же раствор в разных случаях может иметь различную нормальность.

Титром – называют число граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Единицы измерения титра г/мл.

Пример 3. Рассчитать молярность, нормальность 36%-го раствора серной кислоты (плотность раствора 1,268 г/см³).

Решение.

1. Рассчитаем массу 1 л раствора 36%-го раствора серной кислоты: $m_{p-pa} = 1000 \cdot 1,268 = 1268$ г.

2. Рассчитаем массу серной кислоты, которая содержится в 1268 г раствора. Зная, что исходный раствор 36%-й, можно сделать вывод, что в 100 г этого раствора содержится 36 г серной кислоты. Тогда в 1268 г 36%-го раствора будет содержаться:

$$36 \cdot 1268/100 = 456,48 \text{ г серной кислоты.}$$

3. Зная массу серной кислоты и молярную массу серной кислоты, можно найти число молей кислоты:

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 456,48/98 = 4,65 \text{ моль}$$

(98 г/моль – молярная масса серной кислоты).

Поскольку все расчеты мы вели на 1 литр, то мы нашли число молей растворенного вещества в 1 литре раствора, а значит, мы нашли молярность. Следовательно, $C_M = 4,65$ М.

4. Зная массу кислоты и эквивалентную массу серной кислоты, можем найти число моль-эквивалентов кислоты. Т.к. кислота двухосновная, то $f_{\text{э}} = 1/2$, следовательно, $M_{\text{э}} = M \cdot f_{\text{э}} = 98 \cdot 1/2 = 49$ г/моль. Отсюда

$$\nu_{\text{э}} = 456,48/49 = 9,3 \text{ моль-эквивалента.}$$

Т.к. найдено число моль-эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора, следовательно, найдена нормальная концентрация $C_{\text{н}} = 9,3$ Н.

Ответ: $C_{\text{м}} = 4,65$ М, $C_{\text{н}} = 9,3$ н.

Пример 4. Вычислите процентную концентрацию, молярность и титр 2н. раствора КОН ($\rho = 1,10$ г/см³).

Решение.

1. Вычислим массу 1 литра раствора КОН:

$$1000 \cdot 1,10 = 1100 \text{ г}$$

2. Определим массу растворенного вещества: нормальная концентрация показывает, сколько моль-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 литре раствора, т.к. наш раствор 2 н., то в 1 литре раствора содержится 2 моль-эквивалента КОН.

3. Зная число моль-эквивалентов и эквивалентную массу КОН, рассчитаем массу КОН:

$$M_{\text{э}} \text{ кон} = M \text{ кон}, \text{ т.к. } f_{\text{э}} = 1.$$

$$m = \nu_{\text{э}} \cdot M_{\text{э}} = 2 \cdot 56 = 112 \text{ г}$$

4. Рассчитаем по формуле (1) процентную концентрацию:

$$a. \quad w = m_{\text{раств. в-ва}} \cdot 100 / m_{\text{р-ра}} = 112 \cdot 100 / 1100 = 10,18 \text{ \%}.$$

5. Молярность и нормальность отличаются друг от друга фактором эквивалентности: $C_{\text{м}} = C_{\text{н}} \cdot f_{\text{э}}$ или $C_{\text{н}} = C_{\text{м}} / f_{\text{э}}$.

Для КОН $f_{\text{э}} = 1$, т.е. $C_{\text{м}} = C_{\text{н}}$, следовательно, $C_{\text{м}} = 2$ М.

6. Рассчитаем титр раствора:

$$T = m_{\text{раств. в-ва}} / V_{\text{р-ра}} = 112 / 1000 = 0,112 \text{ г/мл.}$$

Пример 5. Рассчитать объем 36%-й кислоты HCl ($\rho = 1,179$ г/см³) для приготовления а) 200 мл 0,1н. раствора; б) 500 мл 0,5М раствора.

Решение:

а)

1. Рассчитаем массу HCl, которая содержится в 200 мл 0,1н раствора:

$$m_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 200 \cdot 36,5/1000 = 0,73 \text{ г}$$

2. Рассчитаем массу 36%-го раствора HCl, в которой содержится 0,73 г HCl

36 г HCl находятся в 100 г 36%-го раствора HCl

0,73 г HCl находятся в X г 36%-го раствора HCl

$$X = 0,73 \cdot 100 / 36 = 2,03 \text{ г}$$

3. Найдем, какой объем HCl составляет 2,03 г раствора:

$$V = m / \rho = 2,03 / 1,179 = 1,8 \text{ мл.}$$

Ответ: необходимо взять 1,8 мл 36%-го раствора HCl.

б)

1. Рассчитаем массу HCl, содержащуюся в 500 мл 0,5 М раствора

$$m_{\text{HCl}} = 0,5 \cdot 0,5 \cdot 36,5 = 9,125 \text{ г.}$$

3. Рассчитаем массу 36%-й HCl, в которой содержится 9,125 г HCl

$$9,125 \cdot 100 / 36 = 25,35 \text{ г}$$

4. Рассчитаем объем, который составляют 25,35 г раствора HCl:

$$V = 25,35 / 1,179 = 21,51 \text{ мл.}$$

Ответ: необходимо взять 21,51 мл 36%-го раствора HCl.

5.1.3 Коллигативные свойства растворов

Любому раствору характерны те или иные физические свойства, к которым относятся и коллигативные свойства растворов. Это такие свойства, на которые не оказывает влияния природа растворенного вещества, а зависят они исключительно от количества частиц этого растворенного вещества.

К коллигативным свойствам растворов относятся:

- понижение давление паров;
- повышение температуры кипения;
- понижение температуры затвердевания (кристаллизации);
- осмотическое давление раствора.

Понижение давления паров

Давление насыщенного пара (т.е. пара, который пребывает в состоянии равновесия с жидкостью) над чистым растворителем называется давлением или упругостью насыщенного пара чистого растворителя.

Если в некотором растворителе растворить нелетучее вещество, то равновесное давление паров растворителя при этом понижается, т.к. присутствие какого-либо вещества, растворенного в этом растворителе, затрудняет переход частиц растворителя в паровую фазу.

Экспериментально доказано, что такое понижение давления паров напрямую зависит от количества растворенного вещества. В 1887 г. Ф.М. Рауль описал количественные закономерности коллигативных свойств растворов.

Первый закон Рауля

Первый закон Рауля заключается в следующем.

Давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, прямо пропорционально мольной доле растворителя в данном растворе:

$$p = p_0 \cdot \chi_{p-ль} \quad (11)$$

$$p = p_0 \cdot n_{p-ля} / (n_{в-ва} + n_{p-ля}), \quad (12)$$

где p – давление пара над раствором, Па;

p_0 – давление пара над чистым растворителем, Па;

$\chi_{p-ль}$ – мольная доля растворителя;

$n_{в-ва}$ и $n_{p-ля}$ – соответственно количество растворенного вещества и растворителя, моль.

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа

Для растворов электролитов данное уравнение приобретает несколько иной вид, в его состав входит изотонический коэффициент i :

$$p_0 - p = \Delta p, \quad (13)$$

$$\Delta p = i \cdot p_0 \cdot \chi_{в-ва}, \quad (14)$$

где Δp – изменение давления паров раствора по сравнению с чистым растворителем;

$\chi_{в-ва}$ – мольная доля вещества в растворе;

i – изотонический коэффициент.

Изотонический коэффициент (или фактор Вант-Гоффа) – это параметр, не имеющий размерности, который характеризует поведение какого-либо вещества в растворе.

То есть, изотонический коэффициент показывает разницу содержания частиц в растворе электролита по сравнению с раствором неэлектролита такой же концентрации. Он тесно связан с процессом диссоциации, точнее, со степенью диссоциации и выражается следующим выражением:

$$i = 1 + \alpha(n - 1), \quad (15)$$

где n – количество ионов, на которые диссоциирует вещество;

α – степень диссоциации.

Повышение температуры кипения или понижение температуры затвердевания (кристаллизации).

Второй закон Рауля

Равновесное давление паров жидкости имеет тенденцию к увеличению с ростом температуры, жидкость начинает кипеть, при уравнивании давления ее паров и внешнего давления.

При наличии нелетучего вещества давление паров раствора снижается, и раствор будет закипать при более высокой температуре, по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

Температура замерзания жидкости также определяется той температурой, при которой давления паров жидкой и твердой фаз уравниваются.

Ф.М. Рауль доказал, что повышение температуры кипения, так же как и понижение температуры замерзания разбавленных растворов нелетучих веществ, прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворённого вещества. Это правило известно как второй закон Рауля:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m_{\text{в-ва}}, \quad (16)$$

$$\Delta T_{\text{крист}} = K \cdot m_{\text{в-ва}}, \quad (17)$$

где E – эбулиоскопическая константа;

K – криоскопическая константа;

$m_{\text{в-ва}}$ – моляльность вещества в растворе.

Растворы электролитов не подчиняются законам Рауля. Но

для учёта всех несоответствий Вант-Гофф предложил ввести в приведённые уравнения поправку в виде изотонического коэффициента i , учитывающего процесс распада на ионы молекул растворённого вещества:

$$\Delta T_{кип} = i \cdot E \cdot m_{в-ва}, \quad (18)$$

$$\Delta T_{крист} = i \cdot K \cdot m_{в-ва}. \quad (19)$$

Осмотическое давление раствора

Некоторые материалы имеют способность к полупроницаемости, т.е. им свойственно пропускать частицы определенного вида и не пропускать частицы другого вида.

Перемещение молекул растворителя (но не растворенного, в нем вещества), через полупроницаемую мембрану в раствор с большей концентрацией из более разбавленного представляет собой такое явление как осмос.

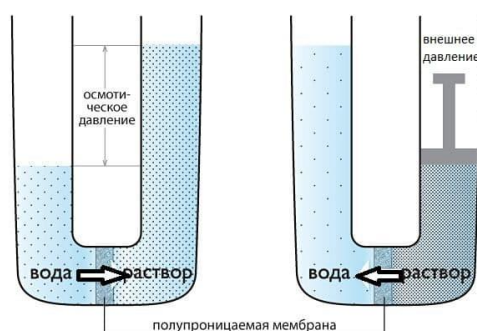


Рисунок 10 – Процесс осмоса

Представим два таких раствора, которые разделены полупроницаемой мембраной, как показано на рисунке выше. Растворы стремятся к выравниванию концентраций, поэтому вода будет проникать в раствор, тем самым уменьшая его концентрацию.

Для того, чтобы осмос приостановить, необходимо приложить внешнее давление к раствору. Такое давление, которое требуется приложить, называется осмотическим давлением.

Осмотическое давление и концентрацию раствора неэлектролита позволяет связать уравнение Вант-Гоффа, которое напоминает уравнение идеального газа Клапейрона-Менделеева:

$$\pi = C \cdot R \cdot T, \quad (20)$$

где C – молярная концентрация раствора, моль/м³;

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К);

T – абсолютная температура раствора.

Преобразуем уравнение следующим образом:

$$C = n/V = m/(M \cdot V), \quad (21)$$

$$\pi = m \cdot R \cdot T / M \cdot V \text{ или,} \quad (22)$$

$$\pi \cdot V = m \cdot R \cdot T / M. \quad (23)$$

Для растворов электролитов осмотическое давление определяется уравнением, в которое входит изотонический коэффициент:

$$\pi' = i \cdot C \cdot R \cdot T, \quad (24)$$

где i – изотонический коэффициент раствора.

Для растворов электролитов $i > 1$, а для растворов неэлектролитов $i = 1$.

Если полупроницаемой перегородкой разделены два раствора, имеющие одинаковое осмотическое давление, то перемещение растворителя через перегородку отсутствует. Такие растворы называются изотоническими.

Раствор, с меньшим осмотическим давлением, по сравнению с более концентрированным раствором, называют гипотоническим, а раствор с большей концентрацией – гипертоническим.

5.1.4 Теория электролитической диссоциации

Электролиты – это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток.

Электрический ток – это упорядоченное движение заряженных частиц под действием электрического поля. Таким образом, в растворах или расплавах электролитов есть заряженные частицы. В растворах электролитов, как правило, электрическая проводимость обусловлена наличием ионов.

Ионы – это заряженные частицы (атомы или группы атомов). Разделяют положительно заряженные ионы (**катионы**) и отрицательно заряженные ионы (**анионы**).

Электролитическая диссоциация – это процесс распада электролита на ионы при его растворении или плавлении.

К **неэлектролитам** относятся вещества с прочной ковалентной неполярной связью (простые вещества), все оксиды (которые химически **не** взаимодействуют с водой), большинство органических веществ (кроме полярных соединений – карбоновых кислот, их солей, фенолов): альдегиды, кетоны, углеводороды, углеводы.

К **электролитам** относят некоторые вещества с ковалентной полярной связью и вещества с ионной кристаллической решеткой.

В чем же суть процесса электролитической диссоциации? Поместим в пробирку несколько кристаллов хлорида натрия и добавим воду растворяться. Что произошло? Хлорид натрия – вещество с ионной кристаллической решеткой. Кристалл NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^- . В воде этот кристалл распадается на структурные единицы-ионы. При этом распадаются ионные химические связи и некоторые водородные связи между молекулами воды. Через некоторое время кристаллы, попавшие в воду ионы Na^+ и Cl^- вступают во взаимодействие с молекулами воды. В случае хлорид-ионов можно говорить про электростатическое притяжение дипольных (полярных) молекул воды к аниону хлора, а в случае катионов натрия оно приближается по своей природе к донорно-акцепторному (когда электронная пара атома кислорода помещается на вакантные орбитали иона натрия). Окруженные молекулами воды ионы покрываются **гидратной оболочкой**. Диссоциация хлорида натрия описывается уравнением: $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

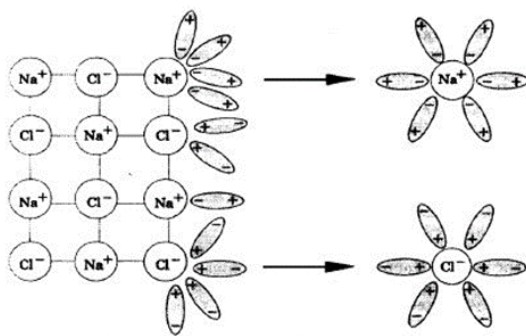


Рисунок 11 – Процесс растворения хлорида натрия

При растворении в воде соединений с ковалентной полярной связью молекулы воды, окружив полярную молекулу, сначала растягивают связь в ней, увеличивая её полярность, затем разрывают её на ионы, которые гидратируются и равномерно распределяются в растворе. Например, соляная кислота диссоциирует на ионы так: $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

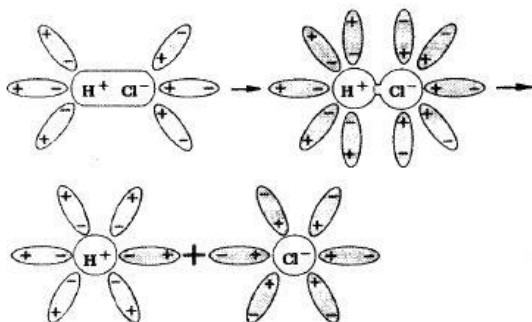


Рисунок 12 – Процесс растворения хлороводорода

При расплавлении, когда происходит нагревание кристалла, ионы начинают совершать интенсивные колебания в узлах кристаллической решётки, в результате чего она разрушается, образуется расплав, который состоит из ионов.

Процесс электролитической диссоциации характеризуется величиной степени диссоциации молекул вещества.

Степень диссоциации – это отношение числа продиссоциировавших (распавшихся) молекул к общему числу молекул электролита. Т.е., какая доля молекул исходного вещества распадается в растворе или расплаве на ионы.

$$\alpha = N_{\text{продисс}}/N_{\text{исх}}, \quad (24)$$

где, $N_{\text{продисс}}$ – это число продиссоциировавших молекул,
 $N_{\text{исх}}$ – это исходное число молекул.

По степени диссоциации электролиты делят на **сильные и слабые**.

Сильные электролиты ($\alpha \approx 1$):

1. Все растворимые соли (в том числе соли органических кислот – ацетат калия CH_3COOK , формиат натрия HCOONa и др.);

2. Сильные кислоты: HCl , HI , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 (по первой степени), HClO_4 и др.;

3. Щелочи: NaOH , KOH , LiOH , RbOH , CsOH ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Сильные электролиты распадаются на ионы практически полностью в водных растворах, но только в ненасыщенных. В насыщенных растворах даже сильные электролиты могут распадаться только частично. Т.е. степень диссоциации сильных электролитов α приблизительно равна 1 только для ненасыщенных растворов веществ. В насыщенных или концентрированных растворах степень диссоциации сильных электролитов может быть меньше или равна 1: $\alpha \leq 1$.

Слабые электролиты ($\alpha < 1$):

1. Слабые кислоты, в т.ч. органические;
2. Нерастворимые основания и гидроксид аммония NH_4OH ;
3. Нерастворимые и некоторые малорастворимые соли (в зависимости от растворимости).

Неэлектролиты:

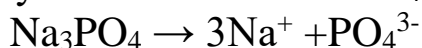
1. Оксиды, не взаимодействующие с водой (взаимодействующие с водой оксиды при растворении в воде вступают в химическую реакцию с образованием гидроксидов);
2. Простые вещества;
3. Большинство органических веществ со слабополярными или неполярными связями (альдегиды, кетоны, углеводороды и т.д.).

Таблица 3 – Классификация веществ по степени диссоциации

Электролиты		Неэлектролиты ($\alpha=0$)
Сильные электролиты ($\alpha \approx 1$)	Слабые электролиты ($\alpha < 1$)	
1. Растворимые соли (в т.ч. соли органических кислот)	1. Слабые кислоты, в т.ч. органические (HCOOH , HNO_2 и др.)	1. Оксиды, не взаимодействующие с водой
2. Сильные кислоты (HCl , HI и др.)	2. Нерастворимые основания и гидроксид аммония NH_4OH	2. Простые вещества
3. Щелочи (NaOH , KOH и др.)	3. Некоторые малорастворимые и нерастворимые соли.	3. Большинство органических веществ

Как диссоциируют вещества? По степени диссоциации различают сильные и слабые электролиты.

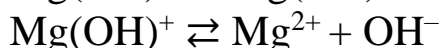
Сильные электролиты диссоциируют полностью (в насыщенных растворах), в одну ступень, все молекулы распадаются на ионы, практически необратимо. Обратите внимание – при диссоциации в растворе образуются только устойчивые ионы. Самые распространенные ионы можно найти в таблице растворимости – это ваша официальная шпаргалка на любом экзамене. Степень диссоциации сильных электролитов примерно равна 1. Например, при диссоциации фосфата натрия образуются ионы Na^+ и PO_4^{3-} :



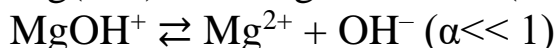
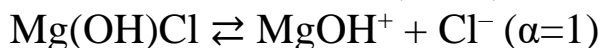
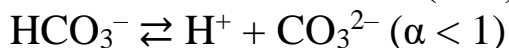
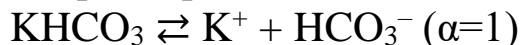
Диссоциация слабых электролитов: многоосновных кислот и многокислотных оснований происходит ступенчато и обратимо. Т.е. при диссоциации слабых электролитов распадается на ионы только очень небольшая часть исходных частиц. Например, угольная кислота:



Гидроксид магния диссоциирует также в две ступени:



Кислые соли диссоциируют также ступенчато, сначала разрываются ионные связи, затем – ковалентные полярные. Например, гидрокарбонат калия и гидроксохлорид магния:



Степень диссоциации слабых электролитов намного меньше 1: $\alpha \ll 1$.

Основные положения теории электролитической диссоциации:

1. При растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на ионы;

2. Причина диссоциации электролиты в воде – это его гидратация, т.е. взаимодействие с молекулами воды и разрыв химической связи в нем;

3. Под действием внешнего электрического поля положительно заряженные ионы двигаются к положительно заряженному электроду – катоду, их называют катионами. Отрицательно заряженные электроны двигаются к отрицательному электроду – аноду. Их называют анионами;

4. Электролитическая диссоциация происходит обратимо для слабых электролитов, и практически необратимо - для сильных электролитов;

5. Электролиты могут в разной степени диссоциировать на ионы – в зависимости от внешних условий, концентрации и природы электролита;

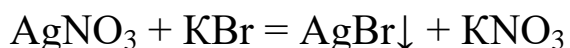
6. Химические свойства ионов отличаются от свойств простых веществ. Химические свойства растворов электролитов определяются свойствами тех ионов, которые из него образуются при диссоциации.

Реакции ионного обмена

Реакции ионного обмена – это реакции между сложными веществами в растворах, в результате которых реагирующие вещества обмениваются своими составными частями. Так как в этих реакциях происходит обмен ионами, - они называются ионными.

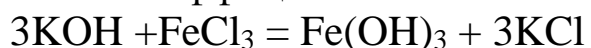
Правило Бертолле: реакции обмена в растворах электролитов протекают до конца (возможны) только тогда, когда в результате реакции образуется либо твердое малорастворимое вещество (осадок), либо газ, либо вода или любой другой слабый электролит.

Например, нитрат серебра взаимодействует с бромидом калия:

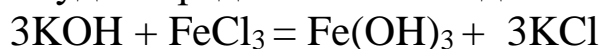


Правила составления уравнений реакций ионного обмена

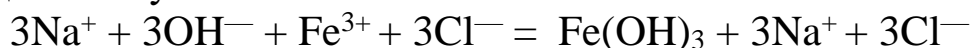
1. Записываем молекулярное уравнение реакции, не забывая расставить коэффициенты:



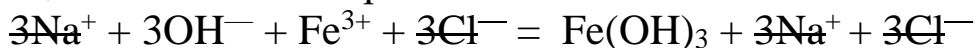
2. С помощью таблицы растворимости определяем растворимость каждого вещества. Подчеркнем вещества, которые мы не будем представлять в виде ионов.



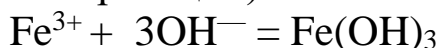
3. Составляем полное ионное уравнение. Сильные электролиты записываем в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые вещества и газообразные вещества записываем в виде молекул.



4. Находим одинаковые ионы (они не приняли участия в реакции в левой и правой частях уравнения реакции) и сокращаем их слева и справа.



5. Составляем итоговое сокращенное ионное уравнение (выписываем формулы ионов или веществ, которые приняли участие в реакции):



На ионы мы не разбиваем:

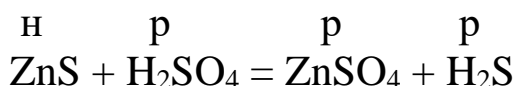
- оксиды, осадки, газы, воду, слабые электролиты (кислоты и основания);

- анионы кислотных остатков кислых солей слабых кислот (HCO_3^- , H_2PO_4^- и т.п.) и катионы основных солей слабых оснований $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$;

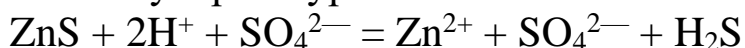
- комплексные катионы и анионы: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Например, взаимодействие сульфида цинка и серной кислоты.

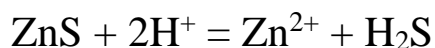
Составляем уравнение реакции и проверяем растворимость всех веществ. Сульфид цинка нерастворим.



Реакция протекает до конца, т.к. выделяется газ сероводород, который является слабым электролитом. Полное ионно-молекулярное уравнение



Сокращаем ионы, которые не изменились в процессе реакции – в данном случае это только сульфат-ионы, получаем сокращенное ионное уравнение:



5.2 Водородный показатель. Гидролиз

Водородный показатель. Вода обладает определенной, хотя и очень низкой электропроводностью. Это объясняется тем, что вода диссоциирует на ионы по уравнению



Вода – слабый электролит, степень диссоциации при комнатной температуре 10^{-8} . Константа диссоциации воды равна

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (25)$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ – концентрации ионов, моль/л;

$[\text{H}_2\text{O}]$ – концентрация недиссоциированных молекул воды, моль/л.

Концентрацию молекул воды в 1 л можно рассчитать, разделив массу воды на ее молярную массу: $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5$ моль/л. Поскольку это постоянная величина (при определенной температуре), то можно записать:

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-], \quad (26)$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (27)$$

Константу $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называют *ионным произведением воды*, при температуре 298 она равна 10^{-14} . В нейтральной среде концентрации ионов H^+ и OH^- равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7} \text{ моль/л.} \quad (28)$$

Для характеристики кислотности среды используют *водородный показатель* pH , – взятый с обратным знаком десятичный логарифм активности или концентрации катионов водорода в растворе:

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

в разбавленных
растворах

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

в концентрированных
растворах

Если $[H^+] > [OH^-]$, то среда кислая и $pH < 7$; если $[H^+] < [OH^-]$ - среда щелочная и $pH > 7$.

Если известно значение pH раствора, то легко подсчитать концентрации ионов H^+ и OH^- :

$$[H^+] = 10^{-pH}, [OH^-] = K_{H_2O}/[H^+].$$

Алгоритм расчета pH (в случае разбавленных растворов сильных электролитов):

в растворе кислоты

$$[H^+] = C_{\text{кислоты}}$$

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

в растворе щелочи

$$[OH^-] = C_{\text{щелочи}}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

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

Гидролиз – взаимодействие веществ с водой. Гидролизу подвергаются разные классы неорганических и органических веществ: соли, бинарные соединения, углеводы, жиры, белки, эфиры и другие вещества. Гидролиз солей происходит, когда ионы соли способны образовывать с H^+ и OH^- ионами воды малодиссоциированные электролиты.

Гидролиз солей может протекать:

- обратимо: только небольшая часть частиц исходного вещества гидролизуются;

- необратимо: практически все частицы исходного вещества гидролизуются.

Для оценки типа гидролиза необходимо рассмотреть соль, как продукт взаимодействия основания и кислоты. Любая соль состоит из металла и кислотного остатка. Металлу соответствует основание или амфотерный гидроксид (с той же степенью окисления, что и в соли), а кислотному остатку – кислота. Например, карбонату натрия Na_2CO_3 соответствуют основание – щелочь $NaOH$ и угольная кислота H_2CO_3 .

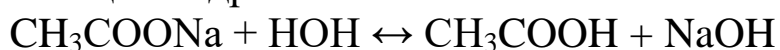
Обратимый гидролиз солей

Механизм обратимого гидролиза будет зависеть от состава исходной соли. Можно выделить четыре основных варианта, которые мы рассмотрим на примерах.

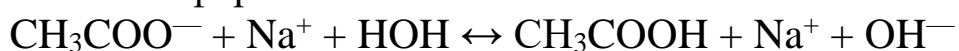
1. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются по аниону.

Примеры таких солей: - CH_3COONa , Na_2CO_3 , Na_2S , KCN .

Реакция гидролиза



в ионной форме

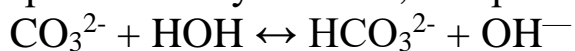


сокращенное ионное уравнение

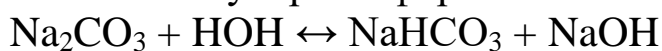


Таким образом, при гидролизе таких солей в растворе образуется небольшой избыток гидроксид-ионов OH^- . Водородный показатель такого раствора $\text{pH} > 7$.

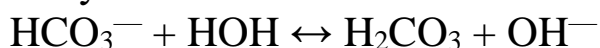
Гидролиз солей многоосновных кислот (H_2CO_3 , H_3PO_4 и т.п.) протекает ступенчато, с образованием кислых солей:



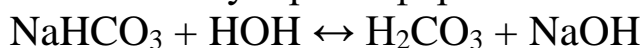
или в молекулярной форме



2 степень

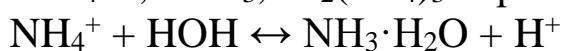


или в молекулярной форме

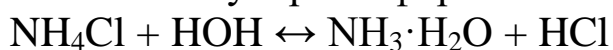


Продукты гидролиза по первой ступени подавляют вторую степень гидролиза, в результате вторая степень гидролиза протекает незначительно.

2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуются по катиону. Пример такой соли: NH_4Cl , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Уравнение гидролиза



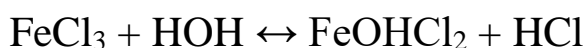
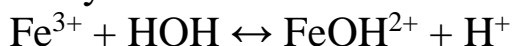
или в молекулярной форме



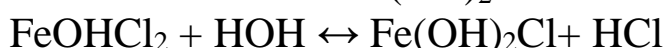
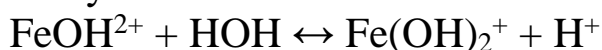
При этом катион слабого основания притягивает гидроксид-ионы из воды, а в растворе возникает избыток ионов H^+ . Водородный показатель такого раствора $\text{pH} < 7$.

Соли, образованные многокислотными основаниями, гидролизуются ступенчато, образуя катионы основных солей. Например:

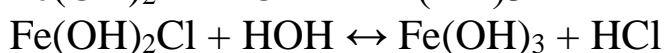
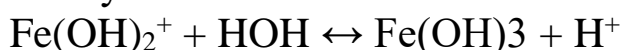
I ступень



II ступень



III ступень

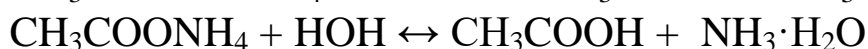
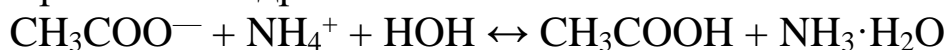


Гидролиз по второй и, в особенности, по третьей ступени практически не протекает при комнатной температуре.

3. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону, и по аниону.

Примеры таких солей: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, HCOONH_4 .

Уравнение гидролиза:



В этом случае реакция раствора зависит от соотношения констант диссоциации образующихся кислот и оснований. В большинстве случаев реакция раствора будет примерно нейтральной, $\text{pH} \cong 7$. Точное значение pH зависит от относительной силы основания и кислоты.

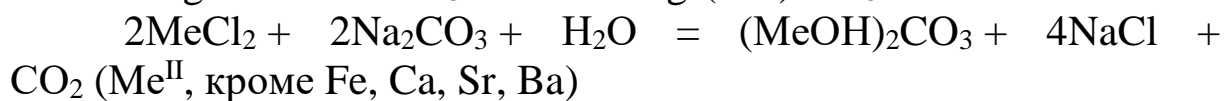
4. Гидролиз солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, в водных растворах не идет.

Необратимый гидролиз происходит, если при гидролизе выделяются газ, осадок или вода, т.е. вещества, которые при данных условиях не могут взаимодействовать между собой. Необратимый гидролиз является химической реакцией, т.к. реагирующие вещества взаимодействуют практически полностью.

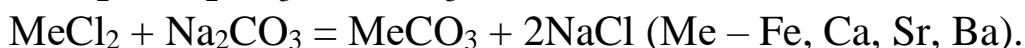
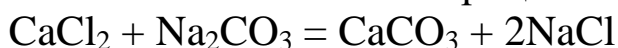
Варианты необратимого гидролиза

1. Гидролиз, в который вступают растворимые соли 2-валентных металлов (Be^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др.) с сильным ионизирующим полем (слабые основания)

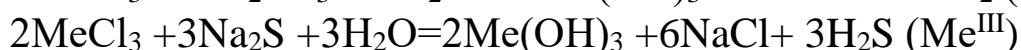
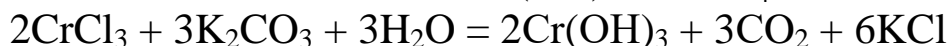
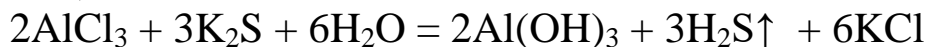
и растворимые карбонаты/гидрокарбонаты. При этом образуются нерастворимые основные соли (гидроксокарбонаты):



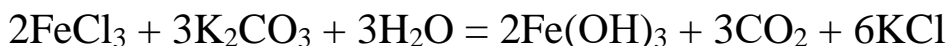
! Исключения: (соли Ca, Sr, Ba и Fe^{2+}) – в этом случае получим обычный обменный процесс:



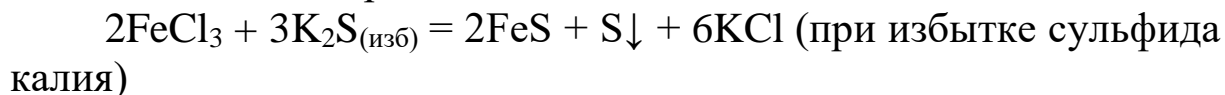
2. Взаимный гидролиз, протекающий при смешивании двух солей, гидролизованных по катиону и по аниону. Продукты гидролиза по второй ступени усиливают гидролиз по первой ступени и наоборот. Поэтому в таких процессах образуются не просто продукты обменной реакции, а продукты гидролиза (совместный или взаимный гидролиз). Соли металлов со степенью окисления +3 (Al^{3+} , Cr^{3+}) и соли летучих кислот (карбонаты, сульфиды, сульфиты) при смешивании в растворе (взаимном гидролизе) образуют осадок гидроксида и газ (H_2S , SO_2 , CO_2):



Соли Fe^{3+} при взаимодействии с карбонатами также при смешивании в растворе (взаимном гидролизе) образуют осадок гидроксида и газ:



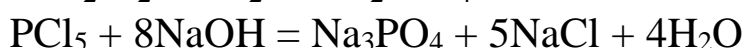
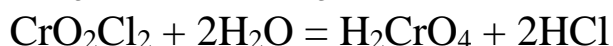
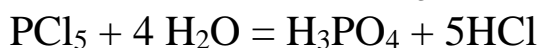
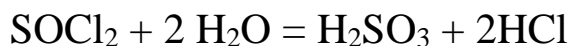
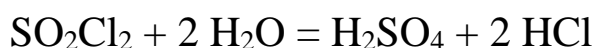
! Исключения: при взаимодействии солей трехвалентного железа с сульфидами реализуется окислительно-восстановительная реакция:



При взаимодействии солей трехвалентного железа с сульфитами также реализуется окислительно-восстановительная реакция.

Полные уравнения таких реакций выглядят довольно сложно. Поначалу рекомендуют составлять такие уравнения в два этапа: сначала составляем обменную реакцию без участия воды, затем разлагаем полученный продукт обменной реакции водой. Сложив эти две реакции и сократив одинаковые вещества, мы получаем полное уравнение необратимого гидролиза.

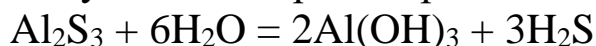
3. Гидролиз галогенангидридов и тиоангидридов происходит также необратимо. Галогенангидриды разлагаются водой по схеме ионного обмена (H^+OH^-) до соответствующих кислот (в случае водного гидролиза) и солей (в случае щелочного гидролиза). Степень окисления центрального элемента и остальных при этом не изменяется!



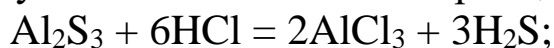
Галогенангидрид – это соединение, которое получается, если в кислоте OH-группу заменить на галоген. При гидролизе галогенангидридов кислот образуются соответствующие данным элементам и степеням окисления кислоты и галогеноводородные кислоты.

4. Необратимый гидролиз бинарных соединений, образованных металлом и неметаллом:

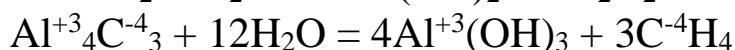
- сульфиды трехвалентных металлов в воде необратимо гидролизуются до сероводорода и гидроксида металла:

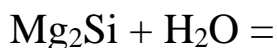
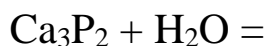
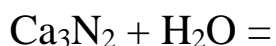


при этом возможен кислотный гидролиз, в таком случае образуются соль металла и сероводород:



- гидролиз карбидов приводит к образованию гидроксида металла в водной среде, соли металла в кислой среде и соответствующего углеводорода - метана, ацетилен или пропина:





Количественно гидролиз характеризуется величиной, называемой **степенью гидролиза**.

Степень гидролиза (α) – отношение количества (концентрации) соли, подвергающейся гидролизу, к общему количеству (концентрации) растворенной соли. В случае необратимого гидролиза $\alpha \cong 1$.

Факторы, влияющие на степень гидролиза:

1. Температура

Гидролиз – эндотермическая реакция! Нагревание раствора приводит к интенсификации процесса;

2. Концентрация соли

Чем меньше концентрация соли, тем выше степень ее гидролиза.

По этой причине для предотвращения нежелательного гидролиза хранить соли рекомендуется в концентрированном виде;

3. Добавление к реакционной смеси кислоты или щелочи

Изменяя концентрацию одного из продуктов, можно смещать равновесие реакции гидролиза в ту или иную сторону.

Вопросы для самоконтроля

1. Вычислите массы растворенных веществ, которые содержатся: а) в 1,2 л раствора с молярной концентрацией азотной кислоты 0,25 М; б) 2,7 л раствора с молярной концентрацией эквивалента карбоната калия 2 н.

2. Из 10 кг раствора с массовой долей сульфата калия 15 % выпариванием удалили 4 кг воды. Вычислите массовую и молярную доли сульфата калия в полученном растворе.

3. Какой объем раствора с массовой долей серной кислоты 94 % ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 5 л раствора с молярной концентрацией серной кислоты 0,5 М?

4. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента гидроксида калия в растворе с массовой долей гидроксида калия 11 % ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$).

5. К 5 л раствора с массовой долей гидроксида натрия 8 % ($\rho_1 = 1,09 \text{ г/см}^3$) прибавили 3 л раствора с массовой долей гидроксида натрия 4 % ($\rho_2 = 1,05 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте массовую долю гидроксида натрия в полученном растворе, молярную концентрацию раствора.

6. Определите массовую долю растворенного вещества в растворе, содержащем: а) 1 моль гидроксида натрия и 5 моль воды; б) 0,1 моль нитрата кальция и 2 моль воды.

7. Вычислите массовую долю растворенного вещества в растворе, содержащем: а) 20 г нитрата калия и 210 г воды; б) 10 г карбоната натрия и 750 г воды.

8. Сколько литров раствора с массовой долей гидроксида калия 24 % ($\rho_1 = 1,08 \text{ г/см}^3$) можно приготовить из 20 л раствора с массовой долей гидроксида калия 48 % ($\rho_2 = 1,5 \text{ г/см}^3$)?

9. Вычислите массовую долю карбоната натрия в 2 н растворе этого соединения ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$).

10. Какой объем 2 М раствора Na_2CO_3 надо взять для приготовления 1 л 0,25 н раствора?

11. Сколько граммов Na_2SO_3 необходимо взять для приготовления 5 л раствора этой соли с массовой долей 10 % ($\rho = 1,075 \text{ г/см}^3$)?

12. Сколько граммов раствора NaCl с массовой долей 30 % нужно добавить к 300 г воды, чтобы получить раствор соли с массовой долей 10 %?

13. Определите массовую долю раствора, полученного смешением 300 г раствора с $w = 25 \%$ и 400 г раствора с $w = 40 \%$.

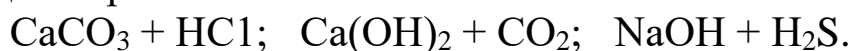
14. Какой объем воды следует прибавить к 100 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 20 % ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор с массовой долей 5 %?

15. К 500 мл раствора HNO_3 с массовой долей 32 % ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) прибавили 1 л воды. Чему равна массовая доля полученного раствора?

16. Сколько миллилитров 0,5М раствора H_2SO_4 можно приготовить из 15 миллилитров 2,5М раствора?

17. Какой объем 6М раствора HCl нужно взять для приготовления 25 миллилитров 2,5М раствора HCl?

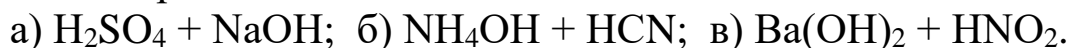
18. Напишите в ионной форме уравнения следующих реакций и укажите в каждом случае причину, вызывающую смещение равновесия:



Какие из веществ (KHCO_3 , HNO_3 , Na_2S , CuCl_2) взаимодействуют с раствором серной кислоты? Запишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.

19. Составьте молекулярные и ионные уравнения следующих реакций и укажите в каждом отдельном случае причину, вызывающую смещение равновесия: а) $\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{KI}$; б) $\text{Fe(OH)}_3 + \text{HNO}_3$; в) $\text{MgSO}_4 + \text{BaCl}_2$.

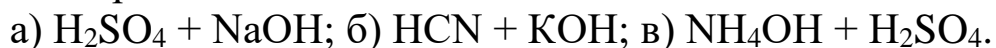
20. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций нейтрализации:



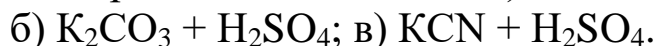
21. Какие из веществ (Al(OH)_3 ; H_2SO_4 ; Ba(OH)_2) будут взаимодействовать с гидроксидом калия? Запишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.

22. Карбонатные породы и строительные материалы, содержащие карбонаты кальция и магния, неустойчивы к действию кислот. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия карбонатов кальция и магния с серной и хлороводородной кислотами.

23. Напишите в ионной форме уравнения реакций нейтрализации и укажите, какие из них протекают обратимо, а какие необратимо:



24. Напишите в ионной форме уравнения следующих реакций, идущих в сторону образования малодиссоциированных или газообразных соединений: а) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca(OH)}_2$;



25. Составьте молекулярное и ионное уравнения совместного гидролиза солей: а) K_2S и CrCl_3 ; б) FeCl_3 и Na_2CO_3 (до образования соответствующих амфотерного гидроксида (\downarrow) и кислоты (\uparrow) вместо соли, которая в растворе разлагается водой).

26. Какие из солей ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2S , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaCl) подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

27. К раствору FeCl_3 добавили следующие вещества: а) HCl ; б) KOH ; в) ZnCl_2 ; г) Na_2CO_3 . В каких случаях гидролиз хлорида железа (III) усилится? Почему? Составьте ионные уравнения гидролиза соответствующих солей.

28. К раствору Na_2CO_3 добавили следующие вещества: а) HCl ; б) NaOH ; в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; г) K_2S . В каких случаях гидролиз карбоната натрия усилится? Почему? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

29. Какие из солей (NaBr , K_2S , K_2CO_3 , CoCl_2) подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

30. Составьте ионное и молекулярное уравнения гидролиза соли, раствор которой имеет: а) щелочную реакцию; б) кислую реакцию.

31. Какое значение pH имеют растворы следующих солей: K_3PO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

Тема 6 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции - это химические реакции, сопровождающиеся **изменением степени окисления** у атомов реагирующих веществ. При этом некоторые частицы отдают электроны, а некоторые получают.

Окислители и восстановители

Окислители – это частицы (атомы, молекулы или ионы), которые **принимают электроны** в ходе химической реакции. При этом степень окисления окислителя **понижается**. Окислители при этом **восстанавливаются**.

Восстановители – это частицы (атомы, молекулы или ионы), которые **отдают электроны** в ходе химической реакции. При этом степень окисления восстановителя **повышается**. Восстановители при этом **окисляются**.

Химические вещества можно разделить на типичные окислители, типичные восстановители, и вещества, которые могут проявлять и окислительные, и восстановительные свойства. Некоторые вещества практически не проявляют окислительно-восстановительную активность.

К типичным окислителям относят:

- простые вещества-неметаллы с наиболее сильными окислительными свойствами (фтор F_2 , кислород O_2 , хлор Cl_2);
- сложные вещества, в составе которых есть ионы металлов или неметаллов с высокими положительными (как правило, высшими) степенями окисления: кислоты ($HN^{+5}O_3$, $HCl^{+7}O_4$), соли ($KN^{+5}O_3$, $KMn^{+7}O_4$), оксиды ($S^{+6}O_3$, $Cr^{+6}O_3$)
- соединения, содержащие некоторые катионы металлов, имеющих высокие степени окисления: Pb^{4+} , Fe^{3+} , Au^{3+} и др.

Типичные восстановители – это, как правило:

- простые вещества-металлы (восстановительные способности металлов определяются рядом электрохимической активности);
- сложные вещества, в составе которых есть атомы или ионы неметаллов с отрицательной (как правило, низшей) степенью

окисления: бинарные водородные соединения (H_2S , HBr), соли бескислородных кислот (K_2S , NaI);

- некоторые соединения, содержащие катионы с минимальной положительной степенью окисления (Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+}), которые, отдавая электроны, могут повышать свою степень окисления;

- соединения, содержащие сложные ионы, состоящие из неметаллов с промежуточной положительной степенью окисления ($\text{S}^{+4}\text{O}_3^{2-}$, $(\text{HP}^{+3}\text{O}_3)^{2-}$, в которых элементы могут, отдавая электроны, повышать свою положительную степень окисления.

Большинство остальных веществ может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

В лабораторной практике наиболее часто используются следующие окислители:

- перманганат калия (KMnO_4);
- дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- азотная кислота (HNO_3);
- концентрированная серная кислота (H_2SO_4);
- пероксид водорода (H_2O_2);
- оксиды марганца (IV) и свинца (IV) (MnO_2 , PbO_2);
- расплавленный нитрат калия (KNO_3) и расплавы некоторых других нитратов.

К восстановителям, которые применяются в лабораторной практике, относятся:

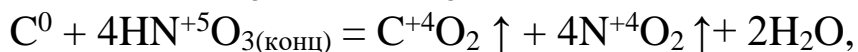
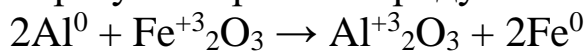
- магний (Mg), алюминий (Al), цинк (Zn) и другие активные металлы;
- водород (H_2) и углерод (C);
- иодид калия (KI);
- сульфид натрия (Na_2S) и сероводород (H_2S);
- сульфит натрия (Na_2SO_3);
- хлорид олова (SnCl_2).

Классификация окислительно-восстановительных реакций

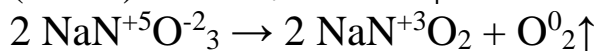
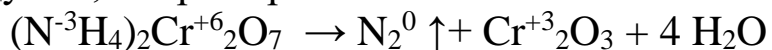
Окислительно-восстановительные реакции обычно разделяют на четыре типа: межмолекулярные, внутримолекулярные, реакции диспропорционирования

(самоокисления-самовосстановления) и реакции контрдиспропорционирования.

Межмолекулярные реакции протекают с изменением степени окисления разных элементов из разных реагентов. При этом образуются разные продукты окисления и восстановления.



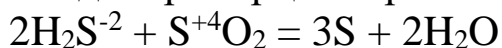
Внутримолекулярные реакции – это такие реакции, в которых разные элементы из одного реагента переходят в разные продукты, например:



Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) – это такие реакции, в которых окислитель и восстановитель – один и тот же элемент одного реагента, который при этом переходит в разные продукты:



Конпропорционирование – это реакции, в которых окислитель и восстановитель – это один и тот же элемент, который из разных реагентов переходит в один продукт. Реакция, обратная диспропорционированию.



Основные правила составления окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются процессами окисления и восстановления.

Окисление – это процесс отдачи электронов восстановителем.

Восстановление – это процесс присоединения электронов окислителем.

Окислитель **восстанавливается**, а восстановитель **окисляется**.

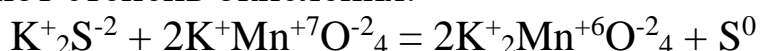
В окислительно-восстановительных реакциях соблюдается **электронный баланс**: количество электронов, которые отдает восстановитель, равно количеству электронов,

которые получает окислитель. Если баланс составлен неверно, составить сложные ОВР у вас не получится.

Используется несколько методов составления окислительно-восстановительных реакций (ОВР): метод электронного баланса, метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций) и другие.

Рассмотрим подробно **метод электронного баланса**.

«Опознать» ОВР довольно легко – достаточно расставить степени окисления во всех соединениях и определить, что атомы меняют степень окисления:



Выписываем отдельно атомы элементов, меняющих степень окисления, в состоянии ДО реакции и ПОСЛЕ реакции.

Степень окисления меняют атомы марганца и серы:



Марганец поглощает один электрон, сера отдает два электрона. При этом необходимо, чтобы соблюдался **электронный баланс**. Следовательно, необходимо удвоить число атомов марганца, а число атомов серы оставить без изменения. Балансовые коэффициенты указываем и перед реагентами, и перед продуктами!



В реакции может быть несколько окислителей или восстановителей. Баланс необходимо составить так, чтобы общее число отданных и полученных электронов было одинаковым.

Общие закономерности протекания окислительно-восстановительных реакций

Продукты окислительно-восстановительных реакций зачастую зависят от условий проведения процесса. Рассмотрим основные факторы, влияющие на протекание окислительно-восстановительных реакций.

Самый очевидный фактор, определяющий – **среда раствора реакции** – кислая, нейтральная или щелочная. Как правило (но не обязательно), вещество, определяющее среду, указано среди реагентов. Возможны такие варианты:

- окислительная активность усиливается в более кислой среде и окислитель восстанавливается глубже (например, перманганат калия, KMnO_4 , где Mn^{+7} в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2} , а в щелочной – до Mn^{+6});
- окислительная активность усиливается в более щелочной среде, и окислитель восстанавливается глубже (например, нитрат калия KNO_3 , где N^{+5} при взаимодействии с восстановителем в щелочной среде восстанавливается до N^{-3});
- либо окислитель практически не подвержен изменениям среды.

Среда протекания реакции позволяет определить состав и форму существования остальных продуктов ОВР. Основной принцип – продукты образуются такие, которые не взаимодействуют с реагентами!

Обратите внимание! Если среда раствора кислая, то среди продуктов реакции не могут присутствовать основания и основные оксиды, т.к. они взаимодействуют с кислотой. И, наоборот, в щелочной среде исключено образование кислоты и кислотного оксида. Это одна из наиболее частых, и наиболее грубых ошибок.

Также на направление протекания ОВР влияет **природа реагирующих веществ**. Например, при взаимодействии азотной кислоты HNO_3 с восстановителями наблюдается закономерность:

чем больше активность восстановителя, тем больше восстанавливается азот N^{+5} .

При увеличении **температуры** большинство ОВР, как правило, проходят более интенсивно и более глубоко.

В гетерогенных реакциях на состав продуктов зачастую влияет **степень измельчения твердого вещества**. Например, порошковый цинк с азотной кислотой образует одни продукты, а гранулированный – совершенно другие. Чем больше степень измельчения реагента, тем больше его активность, как правило.

Рассмотрим наиболее типичные лабораторные окислители.

Схема восстановления перманганатов

В составе перманганатов есть мощный окислитель – **марганец** в степени окисления +7. Соли марганца +7 окрашивают раствор в **фиолетовый** цвет.

Перманганаты, в зависимости от среды реакционного раствора, восстанавливаются по-разному.

В **кислой среде** восстановление происходит более глубоко, до Mn^{2+} . Оксид марганца в степени окисления +2 проявляет основные свойства, поэтому в кислой среде образуется соль. Соли марганца +2 бесцветны. В **нейтральном растворе** марганец восстанавливается до степени окисления +4, с образованием амфотерного оксида MnO_2 – коричневого осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах. В щелочной среде марганец восстанавливается минимально – до ближайшей степени окисления +6. Соединения марганца +6 проявляют кислотные свойства, в щелочной среде образуют соли – манганаты. Манганаты придают раствору зеленую окраску.

Перманганаты окисляют:

- неметаллы с отрицательной степенью окисления до простых веществ (со степенью окисления 0), исключения – фосфор, мышьяк – до +5;
- неметаллы с промежуточной степенью окисления до высшей степени окисления;
- активные металлы из простых веществ (степень окисления 0) до соединений со стабильной положительной степенью окисления металла.

Схема восстановления хроматов/бихроматов

Особенностью хрома с валентностью VI является то, что он образует два типа солей в водных растворах: хроматы и бихроматы, в зависимости от среды раствора. Хроматы активных металлов (например, K_2CrO_4) – это соли, которые устойчивы в щелочной среде. Дихроматы (бихроматы) активных металлов (например, $K_2Cr_2O_7$) – соли, устойчивые в кислой среде.

Восстанавливаются соединения хрома (VI) до соединений хрома (III). Соединения хрома Cr^{+3} – амфотерные, и в зависимости от среды раствора они существуют в растворе в различных формах: в кислой среде в виде солей (амфотерные соединения при взаимодействии с кислотами образуют соли), в нейтральной среде – нерастворимый амфотерный гидроксид хрома (III) $Cr(OH)_3$, и в щелочной среде соединения хрома (III) образуют комплексную соль, например, гексагидроксохромат (III) калия $K_3[Cr(OH)_6]$.

Соединения хрома VI окисляют:

- неметаллы в отрицательной степени окисления до простых веществ (со степенью окисления 0), исключения – фосфор, мышьяк – до +5;
- неметаллы в промежуточной степени окисления до высшей степени окисления;
- активные металлы из простых веществ (степень окисления 0) до соединений со стабильной положительной степенью окисления металла.

Разложение нитратов

Соли-нитраты содержат азот в степени окисления +5 – сильный окислитель. Такой азот может окислять кислород (O^{-2}). Это происходит при нагревании нитратов. При этом в большинстве случаев кислород окисляется до степени окисления 0, т.е. до молекулярного кислорода O_2 .

В зависимости от типа металла, образующего соль, при термическом (температурном) разложении нитратов образуются различные продукты: если металл активный (в ряду электрохимической активности находятся до магния), то азот восстанавливается до степени окисления +3, и

при разложении образуются соли-нитриты и молекулярный кислород.

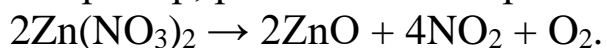
Например:



Активные металлы в природе встречаются в виде солей (KCl, NaCl).

Если металл в ряду электрохимической активности находится **правее магния и левее меди** (включая магний и медь), то при разложении образуется оксид металла в устойчивой степени окисления, оксид азота (IV) (бурый газ) и кислород. Оксид металла образует также при разложении нитрата лития.

Например, разложение нитрата цинка:



Металлы средней активности чаще всего в природе встречаются в виде оксидов (Fe_2O_3 , Al_2O_3 и др.).

Ионы металлов, расположенных в ряду электрохимической активности **правее меди** являются сильными окислителями. При разложении нитратов они, как и N^{+5} , участвуют в окислении кислорода, и восстанавливаются до простых веществ, т.е. образуется **металл** и выделяются газы – **оксид азота (IV) и кислород**.

Например, разложение нитрата серебра:



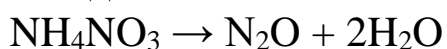
Неактивные металлы в природе встречаются в виде простых веществ.

Некоторые исключения!

Разложение нитрата аммония

В молекуле нитрата аммония есть и окислитель, и восстановитель: азот в степени окисления -3 проявляет только восстановительные свойства, азот в степени окисления +5 – только окислительные.

При нагревании нитрат аммония разлагается. При температуре до 270 °C образуется оксид азота (I) («веселящий газ») и вода:



Это пример реакции **контрдиспропорционирования**.

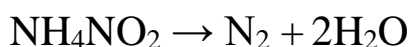
Результирующая степень окисления азота – среднее арифметическое степени окисления атомов азота в исходной молекуле.

При более высокой температуре оксид азота (I) разлагается на простые вещества – азот и кислород:



При разложении нитрита аммония NH_4NO_2 также происходит контрдиспропорционирование.

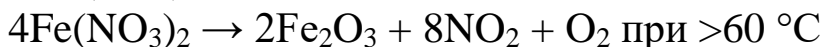
Результирующая степень окисления азота также равна среднему арифметическому степеней окисления исходных атомов азота – окислителя N^{+3} и восстановителя N^{-3}



Термическое разложение нитрата марганца (II) сопровождается окислением металла:



Нитрат железа (II) при низких температурах разлагается до оксида железа (II), при нагревании железо окисляется до степени окисления +3:



Нитрат никеля (II) разлагается до нитрита при нагревании до 150°C под вакуумом и до оксида никеля при более высоких температурах.

Окислительные свойства азотной кислоты

Азотная кислота HNO_3 при взаимодействии с металлами практически никогда не образует водород, в отличие от большинства минеральных кислот.

Это связано с тем, что в составе кислоты есть очень сильный окислитель – азот в степени окисления +5. При взаимодействии с восстановителями – металлами образуются различные продукты восстановления азота.

Азотная кислота + металл = соль металла + продукт восстановления азота + H_2O

Некоторые закономерности позволят верно определять основной продукт восстановления металлами азотной кислоты в реакции:

- при действии очень разбавленной азотной кислоты на металлы образуется, как правило, нитрат аммония NH_4NO_3 ;

например, взаимодействие цинка с очень разбавленной азотной кислотой:



- концентрированная азотная кислота на холоде пассивирует некоторые металлы – хром Cr, алюминий Al и железо Fe. При нагревании или разбавлении раствора идет реакция;

пассивация металлов – это перевод поверхности металла в неактивное состояние за счет образования на поверхности металла тонких слоев инертных соединений, в данном случае преимущественно оксидов металлов, которые не реагируют с концентрированной азотной кислотой;

- азотная кислота не реагирует с металлами платиновой подгруппы: золотом, платиной, палладием;

- при взаимодействии концентрированной кислоты с неактивными металлами и металлами средней активности азотная кислота восстанавливается до оксида азота (IV) NO_2 ;

например, окисление меди концентрированной азотной кислотой:



- при взаимодействии концентрированной азотной кислоты с активными металлами образуется оксид азота (I) N_2O ;

например, окисление натрия концентрированной азотной кислотой



- при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с неактивными металлами (в ряду активности правее водорода) кислота восстанавливается до оксида азота (II) NO;

- при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с металлами средней активности образуется либо оксид азота (II) NO, либо оксид азота N_2O , либо молекулярный азот N_2 – в зависимости от дополнительных факторов (активность металла,

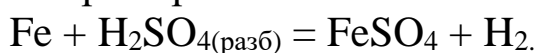
степень измельчения металла, степень разбавления кислоты, температура);

- при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с активными металлами образуется молекулярный азот N_2 .

Взаимодействие металлов с серной кислотой

Разбавленная серная кислота взаимодействует с металлами, как обычная минеральная кислота. Т.е. взаимодействует с металлами, которые расположены в ряду электрохимических напряжений до водорода. Окислителем здесь выступают ионы H^+ , которые восстанавливаются до молекулярного водорода H_2 . При этом металлы окисляются, как правило, до минимальной степени окисления.

Например:



Концентрированная серная кислота взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений как до, так и после водорода.

H_2SO_4 (конц) + металл = соль металла + продукт восстановления серы (SO_2 , S, H_2S) + вода

При взаимодействии концентрированной серной кислоты с металлами образуются соль металла (в устойчивой степени окисления), вода и продукт восстановления серы – сернистый газ $S^{+4}O_2$, молекулярная сера S либо сероводород H_2S^{-2} , в зависимости от степени концентрации, активности металла, степени его измельчения, температуры и т.д. При взаимодействии концентрированной серной кислоты с металлами молекулярный водород не образуется!

Основные принципы взаимодействия концентрированной серной кислоты с металлами:

1. Концентрированная серная кислота пассивирует алюминий, хром, железо при комнатной температуре, либо на холоде;

2. Концентрированная серная кислота не взаимодействует с золотом, платиной и палладием;

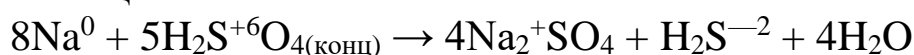
3. С неактивными металлами концентрированная серная кислота восстанавливается до оксида серы (IV).

Например, медь окисляется концентрированной серной кислотой:



4. При взаимодействии с активными металлами и цинком концентрированная серная кислота образует серу S либо сероводород H_2S^{2-} (в зависимости от температуры, степени измельчения и активности металла).

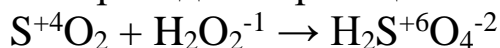
Например, взаимодействие концентрированной серной кислоты с цинком:



Пероксид водорода

Пероксид водорода H_2O_2 содержит кислород в степени окисления -1. Такой кислород может и повышать, и понижать степень окисления. Таким образом, пероксид водорода проявляет и окислительные, и восстановительные свойства.

При взаимодействии с восстановителями пероксид водорода проявляет свойства окислителя и восстанавливается до степени окисления -2. Как правило, продуктом восстановления пероксида водорода является вода или гидроксид-ион, в зависимости от условий проведения реакции. Например:



При взаимодействии с окислителями перекись окисляется до молекулярного кислорода (степень окисления 0): O_2 . Например:



Коррозия металлов и способы защиты от нее

Коррозия – это процесс разрушения металлов и металлических конструкций под воздействием различных факторов окружающей среды: кислорода, влаги, вредных примесей в воздухе.

Коррозионная стойкость металла зависит от его природы, характера среды и температуры.

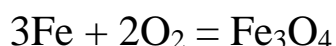
- Благородные металлы не подвергаются коррозии из-за химической инертности.

- Металлы Al, Ti, Zn, Cr, Ni имеют плотные газонепроницаемые оксидные плёнки, которые препятствуют коррозии.

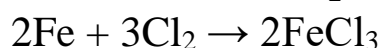
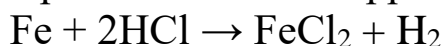
- Металлы с рыхлой оксидной плёнкой – Fe, Cu и другие – коррозионно неустойчивы. Особенно сильно ржавеет железо.

Различают **химическую и электрохимическую коррозию**.

Химическая коррозия сопровождается химическими реакциями. Как правило, химическая коррозия металлов происходит при действии на металл сухих газов, её также называют газовой.



При химической коррозии также возможны процессы:



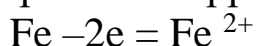
Как правило, такие процессы протекают в аппаратах химических производств.

Электрохимическая коррозия – это процесс разрушения металла, который сопровождается электрохимическими процессами. Как правило, электрохимическая коррозия протекает в присутствии воды и кислорода либо в растворах электролитов.

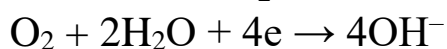
В таких растворах на поверхности металла возникают процессы переноса электронов от металла к окислителю, которым является либо кислород, либо кислота, содержащаяся в растворе.

При этом электродами являются сам металл (например, железо) и содержащиеся в нем примеси (обычно менее активные металлы, например, олово).

В таком загрязнённом металле идёт перенос электронов от железа к меди, при этом железо (анод) растворяется, т.е. подвергается коррозии:



На поверхности олова (катод) идёт процесс восстановления водорода из воды или растворённого кислорода:



Например, при контакте железа с оловом в растворе соляной кислоты происходят процессы:

анод: $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

катод: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$

Суммарная реакция $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{Fe}^{2+}$

Если реакция проходит **в атмосферных условиях в воде**, в ней участвует кислород и происходят процессы:

Анод: $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

Катод: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$

Суммарная реакция:

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

При этом образуется ржавчина.

Методы защиты от коррозии

Защитные покрытия

Защитные покрытия предотвращают контакт поверхности металла с окислителями.

- Катодное покрытие – покрытие менее активным металлом (защищает металл только неповреждённое покрытие).
- Покрытие краской, лаками, смазками.
- Создание на поверхности некоторых металлов прочной оксидной плёнки химическим путём (анодирование алюминия, кипячение железа в фосфорной кислоте).

Создание сплавов, стойких к коррозии

Физические свойства сплавов могут существенно отличаться от свойств чистых металлов. Добавление некоторых металлов может приводить к повышению коррозионной стойкости сплава. Например, нержавеющая сталь, новые сплавы с большой коррозионной устойчивостью.

Изменение состава среды

Коррозия замедляется при добавлении в среду, окружающую металлическую конструкцию, ингибиторов коррозии. Ингибиторы коррозии – это вещества, подавляющие процессы коррозии.

Электрохимические методы защиты

Протекторная защита: при присоединении к металлической конструкции пластинок из более активного металла – протектора. В результате идёт разрушение

протектора, а металлическая конструкция при этом не разрушается.

Вопросы для самоконтроля

1. Составьте молекулярное и ионное уравнения совместного гидролиза солей: а) K_2S и $CrCl_3$; б) $FeCl_3$ и Na_2CO_3 (до образования соответствующих амфотерного гидроксида (\downarrow) и кислоты (\uparrow) вместо соли, которая в растворе разлагается водой).

2. Какие из солей ($Al_2(SO_4)_3$, K_2S , $Pb(NO_3)_2$, $NaCl$) подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение рН имеют растворы этих солей?

3. К раствору $FeCl_3$ добавили следующие вещества: а) HCl ; б) KOH ; в) $ZnCl_2$; г) Na_2CO_3 . В каких случаях гидролиз хлорида железа (III) усилится? Почему? Составьте ионные уравнения гидролиза соответствующих солей.

4. К раствору Na_2CO_3 добавили следующие вещества: а) HCl ; б) $NaOH$; в) $Cu(NO_3)_2$; г) K_2S . В каких случаях гидролиз карбоната натрия усилится? Почему? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

5. Какие из солей ($NaBr$, K_2S , K_2CO_3 , $CoCl_2$) подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение рН имеют растворы этих солей?

6. Составьте ионное и молекулярное уравнения гидролиза соли, раствор которой имеет: а) щелочную реакцию; б) кислую реакцию.

7. Какое значение рН имеют растворы следующих солей: K_3PO_4 , $Pb(NO_3)_2$, Na_2S ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

Тема 7 ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

7.1 Классификация неорганических веществ

Химические вещества можно разделить на две неравные группы: простые и сложные.

Простые вещества состоят из атомов одного элемента (O_2 , P_4).

Сложные вещества состоят из атомов двух и более элементов (CaO , H_3PO_4).

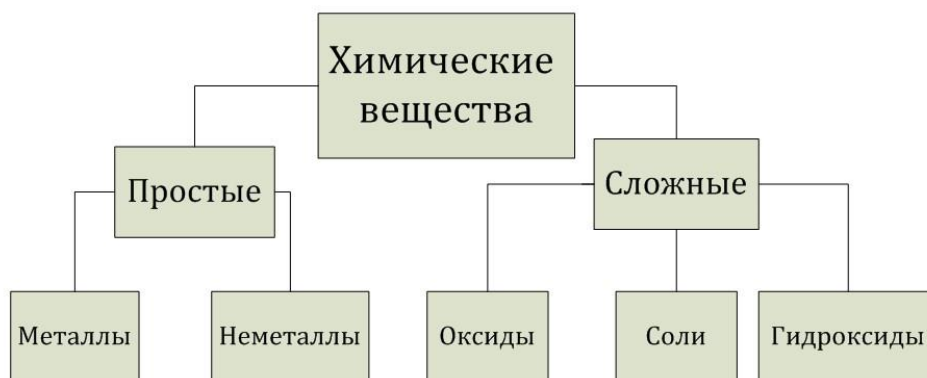
Простые вещества можно разделить на **металлы** и **неметаллы**.

Металлы – это простые вещества, в которых атомы соединены между собой металлической химической связью. Металлы стремятся отдавать электроны и характеризуются металлическими свойствами (металлический блеск, высокая электро- и теплопроводность, пластичность и др.).

Неметаллы – это простые вещества, в которых атомы соединены ковалентными (или межмолекулярными) связями. Неметаллы стремятся принимать или притягивать электроны. Неметаллические свойства – это способность принимать или притягивать электроны.

Неметаллы расположены в главных подгруппах, в правом верхнем угле ПСХЭ. К металлам относятся все элементы побочных подгрупп и элементы главных подгрупп, расположенные в левой нижней части ПСХЭ. Разделяют металлы и неметаллы обычно, проводя условную линию от бериллия до астата.

Основные классы сложных веществ – это **оксиды, гидроксиды, соли**.



Оксиды – это сложные вещества, которые состоят из атомов двух элементов, один из которых кислород, имеющий степень окисления - 2.

В зависимости от второго элемента оксиды проявляют разные химические свойства. Некоторым оксидам соответствуют гидроксиды (солеобразующие оксиды), а некоторым нет (несолеобразующие).

Солеобразующие оксиды делят на основные, амфотерные и кислотные.

Основные оксиды – это оксиды, которые проявляют характерные основные свойства. К ним относят оксиды, образованные атомами **металлов** со степенью окисления +1 и +2. Например, оксид лития Li_2O , оксид железа (II) FeO .

Кислотные оксиды – это оксиды, которые проявляют кислотные свойства. К ним относят оксиды, образованные атомами металлов со степенью окисления +5, +6 и +7, а также атомами неметаллов с любой степенью окисления. Например, оксид хлора (I) Cl_2O , оксид хрома (VI) CrO_3 .

Амфотерные оксиды – это оксиды, которые проявляют и основные, и кислотные свойства. Это оксиды металлов со степенью окисления +3 и +4, а также четыре оксида со степенью окисления +2: ZnO , PbO , SnO и BeO .

Несолеобразующие оксиды не проявляют характерных основных или кислотных свойств, им не соответствуют гидроксиды. К несолеобразующим относят четыре оксида: CO , NO , N_2O и SiO .

Встречаются и оксиды, похожие на соли, т.е. солеобразные (двойные).

Двойные оксиды – это некоторые оксиды, образованные элементом с разными степенями окисления. Например, магнетит (магнитный железняк) $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Алгоритм определения типа оксида: сначала определяем, какой элемент образует оксид – металл или неметалл. Если это металл, то определяем степень окисления, затем определяем тип оксида. Если это неметалл, то оксид кислотный (если это не исключение).

Гидроксиды – это сложные вещества, в составе которых есть группа Э-О-Н. К гидроксидам относятся основания, амфотерные гидроксиды и кислородсодержащие кислоты.

Солеобразующим оксидам соответствуют гидроксиды:

- основному оксиду соответствует гидроксид-основание,
- кислотному оксиду соответствует гидроксид-кислота,
- амфотерному оксиду соответствует амфотерный гидроксид.

Например, оксид хрома (II) CrO – основной, ему соответствует гидроксид-основание. Формулу гидроксида легко получить, просто добавив к металлу гидроксидную группу OH : $\text{Cr}(\text{OH})_2$.

Оксид хрома (VI) – кислотный, ему соответствуют гидроксид-кислота H_2CrO_4 и кислотный остаток хромат-ион CrO_4^{2-} .

Если все индексы кратны 2, то мы делим все индексы на 2.

Например: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$ делим на 2, получаем HNO_3 . Так получаем мета-формулу кислоты. Если мы добавим еще одну молекулу воды, то получим орто-формулу кислоты.

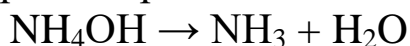
Например: оксид P_2O_5 , мета-форма HPO_3 . Добавляем воду, орто-форма H_3PO_4 . Орто-форма устойчива у фосфора и мышьяка.

Оксид хрома (III) – Cr_2O_3 – амфотерный, ему соответствует амфотерный гидроксид, который может выступать и как основание, и как кислота: $\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{HCrO}_2$, кислотный остаток хромит CrO_2^- .

Основания (основные гидроксиды) – это сложные вещества, которые при диссоциации в водных растворах в качестве анионов (отрицательных ионов) образуют только гидроксид-ионы OH^- .

Основания можно разделить на **растворимые** в воде (**щелочи**), **нерастворимые** в воде и **разлагающиеся** в воде.

К **разлагающимся в воде (неустойчивым)** основаниям относят гидроксид аммония, гидроксид серебра (I), гидроксид меди (I). В водном растворе такие соединения практически необратимо распадаются:



Основания	с	одной	группой	ОН	—
однокислотные (например, NaOH),			с	двумя	—
двухкислотные (Ca(OH)₂) и			с	тремя	—
трехкислотные (Fe(OH)₃).					

Кислоты – это сложные вещества, которые при диссоциации в водных растворах образуют в качестве катионов только ионы гидроксония $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$. Кислоты состоят из водорода H^+ и кислотного остатка.

По числу атомов водорода, которые можно заместить на металлы: **одноосновные** (HNO_3), **двухосновные** (H_2SO_4), **трехосновные** (H_3PO_4) и т.д.

По содержанию атомов кислорода кислоты бывают **бескислородные** (например, соляная кислота HCl) и **кислородсодержащие** (например, серная кислота H_2SO_4).

Кислоты также можно разделить на сильные и слабые.

Сильные кислоты. К ним относятся:

- бескислородные кислоты: HCl , HBr , HI . Остальные бескислородные кислоты, как правило, слабые;
- некоторые высшие кислородсодержащие кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 и др.

Слабые кислоты. К ним относятся:

- слабые и растворимые кислоты: это H_3PO_4 , CH_3COOH , HF и др;
- летучие или неустойчивые кислоты: H_2S – газ; H_2CO_3 – распадается на воду и оксид: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$; H_2SO_3 – распадается на воду и оксид: $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow$;
- нерастворимые в воде кислоты: H_2SiO_3 и другие.

Определить, сильная кислота перед вами или слабая, позволяет простой прием. Мы вычитаем из числа атомов О в кислоте число атомов Н. Если получаем число 2 или 3, то кислота сильная. Если 1 или 0, то кислота слабая.

Например: HClO : $1 - 1 = 0$, следовательно, кислота слабая.

Соли – сложные вещества, состоящие из катиона металла (или металлоподобных катионов, например, иона аммония NH_4^+) и аниона кислотного остатка. Также солями называют вещества, которые могут быть получены при взаимодействии кислот и оснований с выделением воды.

Если рассматривать соли как продукты взаимодействия кислоты и основания, то соли делят на **средние, кислые и основные**.

Средние соли – продукты полного замещения катионов водорода в кислоте на катионы металла (например, Na_2CO_3 , K_3PO_4).

Кислые соли – продукты неполного замещения катионов водорода в кислоте на катионы металлов (например, NaHCO_3 , K_2HPO_4).

Основные соли – продукты неполного замещения гидроксогрупп основания на анионы кислотных остатков кислоты (например, малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$).

По числу катионов и анионов соли разделяют на:

простые соли – состоящие из катиона одного типа и аниона одного типа (например, хлорид кальция CaCl_2);

двойные соли – это соли, состоящие из двух или более разных катионов и аниона одного типа (например, алюмокалиевые квасцы – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$);

смешанные соли – это соли, состоящие из катиона одного типа и двух или более анионов разного типа (например, хлорид-гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$).

По структурным особенностям выделяют также гидратные и комплексные соли.

Гидратные соли (кристаллогидраты) – это такие соли, в состав которых входят молекулы кристаллизационной воды (например, декагидрат сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$).

Комплексные соли – это соли, содержащие комплексный катион или комплексный анион ($K_3[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$).

Помимо основных классов неорганических соединений существуют и другие.

Например, бинарные соединения элементов с водородом.

Водородные соединения – это сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых водород. Водород образует солеобразные гидриды и летучие водородные соединения.

Солеобразные гидриды $ЭH_x$ – это соединения металлов IA, IIA групп и алюминия с водородом. Степень окисления водорода равна -1. Например, гидрид натрия NaH .

Летучие водородные соединения $H_xЭ$ – это соединения неметаллов с водородом, в которых степень окисления водорода равна +1. Например, аммиак NH_3 , фосфин PH_3 .

7.2 Оксиды: классификация, получение и химические свойства

Оксиды – это сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых – кислород со степенью окисления -2. При этом кислород связан только с менее электроотрицательным элементом.

В зависимости от второго элемента оксиды проявляют разные химические свойства. В школьном курсе оксиды традиционно делят на солеобразующие и несолеобразующие. Некоторые оксиды относят к солеобразным (двойным).

Двойные оксиды – это некоторые оксиды, образованные элементом с разными степенями окисления.

Солеобразующие оксиды делят на основные, амфотерные и кислотные.

Основные оксиды – это оксиды, обладающие характерными основными свойствами. К ним относят оксиды, образованные атомами металлов со степенью окисления +1 и +2.

Кислотные оксиды – это оксиды, характеризующиеся кислотными свойствами. К ним относят оксиды, образованные

атомами металлов со степенью окисления +5, +6 и +7, а также атомами неметаллов.

Амфотерные оксиды – это оксиды, характеризующиеся и основными, и кислотными свойствами. Это оксиды металлов со степенью окисления +3 и +4, а также четыре оксида со степенью окисления +2: ZnO, PbO, SnO и BeO.

Несолеобразующие оксиды не проявляют характерных основных или кислотных свойств, им не соответствуют гидроксиды. К несолеобразующим относят четыре оксида: CO, NO, N₂O и SiO.

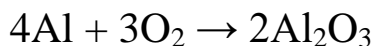
Получение оксидов

Общие способы получения оксидов.

1. Взаимодействие простых веществ с кислородом.

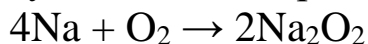
1.1. Окисление металлов: большинство металлов окисляются кислородом до оксидов с устойчивыми степенями окисления.

Например, алюминий взаимодействует с кислородом с образованием оксида:

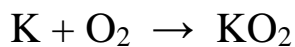


Не взаимодействуют с кислородом золото, платина, палладий.

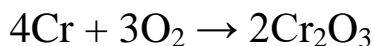
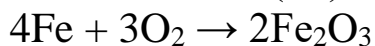
Натрий при окислении кислородом воздуха образует преимущественно пероксид Na₂O₂,



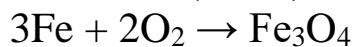
Калий, цезий, рубидий образуют преимущественно пероксиды состава MeO₂:



Примечания: металлы с переменной степенью окисления окисляются кислородом воздуха, как правило, до промежуточной степени окисления (+3):



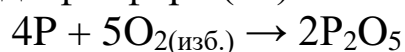
Железо также горит с образованием железной окалины – оксида железа (II, III):



1.2. Окисление простых веществ-неметаллов.

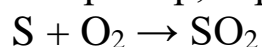
Как правило, при окислении неметаллов образуется оксид неметалла с высшей степенью окисления, если кислород в избытке, или оксид неметалла с промежуточной степенью окисления, если кислород в недостатке.

Например, фосфор окисляется избытком кислорода до оксида фосфора (V), а под действием недостатка кислорода до оксида фосфора (III):

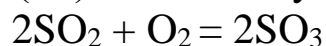


Но есть некоторые исключения.

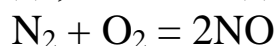
Например, сера сгорает только до оксида серы (IV):



Оксид серы (VI) можно получить только окислением оксида серы (IV) в жестких условиях в присутствии катализатора:



Азот окисляется кислородом только при очень высокой температуре (около 2000 °С) либо под действием электрического разряда, и только до оксида азота (II):

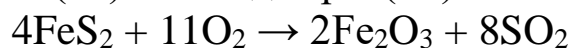


Не окисляется кислородом фтор F_2 (сам фтор окисляет кислород). Не взаимодействуют с кислородом прочие галогены (хлор Cl_2 , бром и др.), инертные газы (гелий He, неон, аргон, криптон).

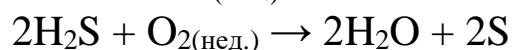
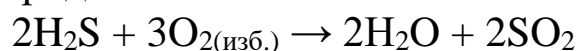
2. Окисление сложных веществ (бинарных соединений): сульфидов, гидридов, фосфидов и т.д.

При окислении кислородом сложных веществ, состоящих, как правило, из двух элементов, образуется смесь оксидов этих элементов в устойчивых степенях окисления.

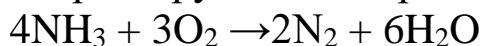
Например, при сжигании пирита FeS_2 образуются оксид железа (III) и оксид серы (IV):



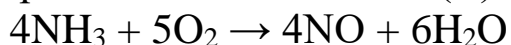
Сероводород горит с образованием оксида серы (IV) при избытке кислорода и с образованием серы при недостатке кислорода:



А вот аммиак горит с образованием простого вещества N_2 , т.к. азот реагирует с кислородом только в жестких условиях:

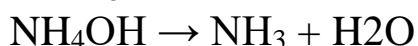


А вот в присутствии катализатора аммиак окисляется кислородом до оксида азота (II):

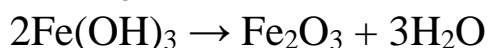


3. Разложение гидроксидов. Оксиды можно получить также из гидроксидов – кислот или оснований. Некоторые гидроксиды неустойчивы, и самопроизвольно распадаются на оксид и воду; для разложения некоторых других (как правило, нерастворимых в воде) гидроксидов необходимо их нагревать (прокаливать).

Самопроизвольно разлагаются в водном растворе угольная кислота, сернистая кислота, гидроксид аммония, гидроксиды серебра (I), меди (I):



При нагревании разлагаются на оксиды большинство нерастворимых гидроксидов – кремниевая кислота, гидроксиды тяжелых металлов — гидроксид железа (III) и др.:

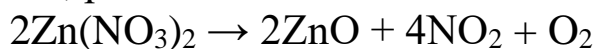


4. Еще один способ получения оксидов – разложение сложных соединений – солей.

Например, нерастворимые карбонаты и карбонат лития при нагревании разлагаются на оксиды:



Соли, образованные сильными кислотами-окислителями (нитраты, сульфаты, перхлораты и др.), при нагревании, как правило, разлагаются с изменением степени окисления:

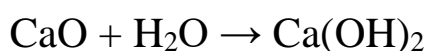


Химические свойства оксидов

Значительная часть химических свойств оксидов описывается схемой взаимосвязи основных классов неорганических веществ.

Химические свойства основных оксидов

1. Взаимодействие с водой. С водой способны реагировать только основные оксиды, которым соответствуют растворимые гидроксиды (щелочи). Щелочи образуют щелочные металлы (литий, натрий, калий, рубидий и цезий) и щелочноземельные (кальций, стронций, барий). Оксиды остальных металлов с водой химически не реагируют. Оксид магния реагирует с водой при кипячении.



$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \neq$ (реакция не идет, т.к. Cu(OH)_2 – нерастворимый гидроксид)

2. Взаимодействие с кислотными оксидами и кислотами. При взаимодействии основных оксидов с кислотами образуются соль этой кислоты и вода. При взаимодействии основного оксида и кислотного образуется соль:

основный оксид + кислота = соль + вода

основный оксид + кислотный оксид = соль

При взаимодействии основных оксидов с кислотами и их оксидами работает нижеследующее правило.

Хотя бы одному из реагентов должен соответствовать сильный гидроксид (щелочь или сильная кислота).

Иными словами, основные оксиды, которым соответствуют щелочи, реагируют со всеми кислотными оксидами и их кислотами. Основные оксиды, которым соответствуют нерастворимые гидроксиды, реагируют только с сильными кислотами и их оксидами (N_2O_5 , NO_2 , SO_3 и т.д.).

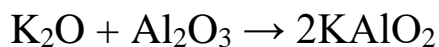
3. Взаимодействие с амфотерными оксидами и гидроксидами.

При взаимодействии основных оксидов с амфотерными образуются соли:

основный оксид + амфотерный оксид = соль

С амфотерными оксидами при сплавлении взаимодействуют только основные оксиды, которым соответствуют щелочи. При этом образуется соль. Металл в

соли берется из более основного оксида, кислотный остаток – из более кислотного. В данном случае амфотерный оксид образует кислотный остаток.



$\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \nrightarrow$ (реакция не идет, т.к. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – нерастворимый гидроксид)

Чтобы определить кислотный остаток, к формуле амфотерного или кислотного оксида добавляем молекулу воды: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ и делим получившиеся индексы пополам, если степень окисления элемента нечетная: HAlO_2 . Получается алюминат-ион AlO_2^- . Заряд иона легко определить по числу присоединенных атомов водорода – если атом водорода 1, то заряд аниона будет -1, если 2 водорода, то -2 и т.д.

Амфотерные гидроксиды при нагревании разлагаются, поэтому реагировать с основными оксидами фактически не могут.

4. Взаимодействие оксидов металлов с восстановителями.

При оценке окислительно-восстановительной активности металлов и их ионов можно использовать электрохимический ряд напряжений металлов:



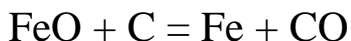
Восстановительные свойства (способность отдавать электроны) у простых веществ-металлов здесь увеличиваются справа налево, окислительные свойства ионов металлов – увеличиваются наоборот, слева направо. При этом некоторые ионы металлов в промежуточных степенях окисления могут проявлять также восстановительные свойства (например ион Fe^{2+} можно окислить до иона Fe^{3+}).

Более подробно про окислительно-восстановительные реакции можно прочитать здесь.

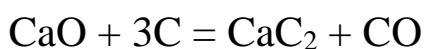
Таким образом, ионы некоторых металлов – окислители (чем правее в ряду напряжений, тем сильнее). При взаимодействии с восстановителями металлы переходят в степень окисления 0.

4.1. Восстановление углем или угарным газом.

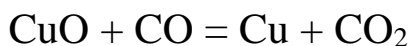
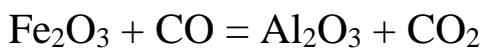
Углерод (уголь) восстанавливает из оксидов до простых веществ только металлы, расположенные в ряду активности после алюминия. Реакция протекает только при нагревании.



Активные металлы, расположенные в ряду активности левее алюминия, активно взаимодействуют с углеродом, поэтому при взаимодействии их оксидов с углеродом образуются карбиды и угарный газ:

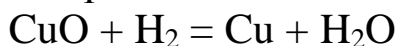


Угарный газ также восстанавливает из оксидов только металлы, расположенные после алюминия в электрохимическом ряду:



4.2. Восстановление водородом.

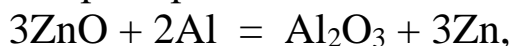
Водород восстанавливает из оксидов только металлы, расположенные в ряду активности правее алюминия. Реакция с водородом протекает только в жестких условиях – под давлением и при нагревании.



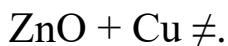
4.3. Восстановление более активными металлами (в расплаве или растворе, в зависимости от металла)

При этом более активные металлы вытесняют менее активные. То есть добавляемый к оксиду металл должен быть расположен левее в ряду активности, чем металл из оксида. Реакции, как правило, протекают при нагревании.

Например, оксид цинка взаимодействует с алюминием:



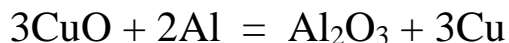
но не взаимодействует с медью:



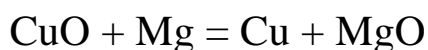
Восстановление металлов из оксидов с помощью других металлов – это очень распространенный процесс. Часто для восстановления металлов применяют алюминий и магний. А вот щелочные металлы для этого не очень подходят – они слишком химически активны, что создает сложности при работе с ними.

Алюмотермия – это восстановление металлов из оксидов алюминием.

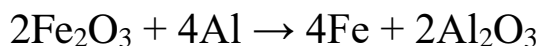
Например: алюминий восстанавливает оксид меди (II) из оксида:



Магниетермия – это восстановление металлов из оксидов магнием.



Железо можно вытеснить из оксида с помощью алюминия:

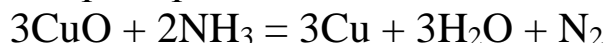


При алюмотермии образуется очень чистый, свободный от примесей углерода металл.

4.4. Восстановление аммиаком

Аммиаком можно восстанавливать только оксиды неактивных металлов. Реакция протекает только при высокой температуре.

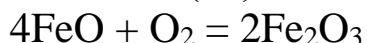
Например, аммиак восстанавливает оксид меди (II):



5. Взаимодействие оксидов металлов с окислителями

Под действием окислителей некоторые основные оксиды (в которых металлы могут повышать степень окисления, например Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} и др.) могут выступать в качестве восстановителей.

Например, оксид железа (II) можно окислить кислородом до оксида железа (III):

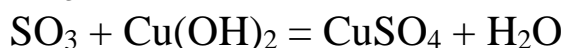


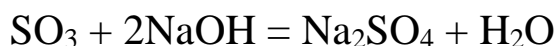
Химические свойства кислотных оксидов

1. Кислотные оксиды взаимодействуют с основными оксидами и основаниями с образованием солей.

При этом действует правило: хотя бы одному из оксидов должен соответствовать сильный гидроксид (кислота или щелочь).

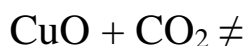
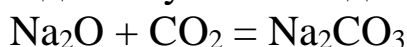
Кислотные оксиды сильных и растворимых кислот взаимодействуют с любыми основными оксидами и основаниями:





Кислотные оксиды нерастворимых в воде и неустойчивых или летучих кислот взаимодействуют только с сильными основаниями (щелочами) и их оксидами. При этом возможно образование кислых и основных солей, в зависимости от соотношения и состава реагентов.

Например, оксид натрия взаимодействует с оксидом углерода (IV), а оксид меди (II), которому соответствует нерастворимое основание $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -практически не взаимодействует с оксидом углерода (IV):



2. Кислотные оксиды взаимодействуют с водой с образованием кислот.

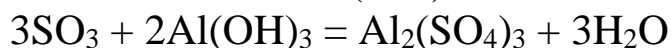
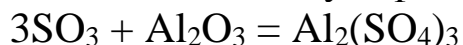
Исключение – оксид кремния, которому соответствует нерастворимая кремниевая кислота. Оксиды, которым соответствуют неустойчивые кислоты, как правило, реагируют с водой обратимо и в очень малой степени.



3. Кислотные оксиды взаимодействуют с амфотерными оксидами и гидроксидами с образованием соли или соли и воды.

Обратите внимание: с амфотерными оксидами и гидроксидами взаимодействуют, как правило, только оксиды сильных или средних кислот!

Например, ангидрид серной кислоты (оксид серы (VI)) взаимодействует с оксидом алюминия и гидроксидом алюминия с образованием соли – сульфата алюминия:



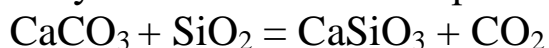
А вот оксид углерода (IV), которому соответствует слабая угольная кислота, с оксидом алюминия и гидроксидом алюминия уже не взаимодействует:



4. Кислотные оксиды взаимодействуют с солями летучих кислот.

При этом действует правило: в расплаве менее летучие кислоты и их оксиды вытесняют более летучие кислоты и их оксиды из их солей.

Например, твердый оксид кремния SiO_2 вытеснит более летучий углекислый газ из карбоната кальция при сплавлении:



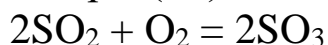
5. Кислотные оксиды способны проявлять окислительные свойства.

Как правило, оксиды элементов в высшей степени окисления – типичные окислители (SO_3 , N_2O_5 , CrO_3 и др.). Сильные окислительные свойства проявляют и некоторые элементы с промежуточной степенью окисления (NO_2 и др.).

6. Восстановительные свойства.

Восстановительные свойства, как правило, проявляют оксиды элементов в промежуточной степени окисления (CO , NO , SO_2 и др.). При этом они окисляются до высшей или ближайшей устойчивой степени окисления.

Например, оксид серы (IV) окисляется кислородом до оксида серы (VI):



Химические свойства амфотерных оксидов

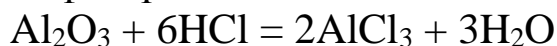
Амфотерные оксиды проявляют свойства и основных, и кислотных. От основных отличаются только тем, что могут взаимодействовать с растворами и расплавами щелочей и с расплавами основных оксидов, которым соответствуют щелочи.

1. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами.

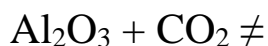
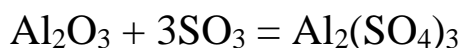
При этом амфотерные оксиды взаимодействуют, как правило, с сильными и средними кислотами и их оксидами.

Например, оксид алюминия взаимодействует с соляной кислотой, оксидом серы (VI), но не взаимодействует с углекислым газом и кремниевой кислотой:

амфотерный оксид + кислота = соль + вода



амфотерный оксид + кислотный оксид = соль



2. Амфотерные оксиды не взаимодействуют с водой.

Оксиды взаимодействуют с водой, только когда им соответствуют растворимые гидроксиды, а все амфотерные гидроксиды – нерастворимые.

3. Амфотерные оксиды взаимодействуют с щелочами.

При этом механизм реакции и продукты различаются в зависимости от условий проведения процесса – в растворе или расплаве.

В растворе образуются комплексные соли, в расплаве – обычные соли.

Формулы комплексных гидроксосолей составляем по схеме:

1. Сначала записываем центральный атом-комплексообразователь (это, как правило, амфотерный металл);

2. Затем дописываем к центральному атому *лиганды* – гидроксогруппы. Число лигандов в 2 раза больше степени окисления центрального атома (исключение – комплекс алюминия, у него, как правило, 4 лиганда-гидроксогруппы);

3. Закключаем центральный атом и его лиганды в квадратные скобки, рассчитываем суммарный заряд комплексного иона;

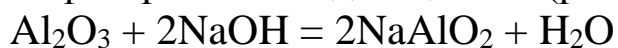
4. Дописываем необходимое количество внешних ионов. В случае гидроксокомплексов это – ионы основного металла.

Основные продукты взаимодействия соединений амфотерных металлов со щелочами сведем в таблицу.

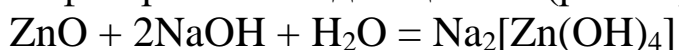
Исключение – железо не образует гидроксокомплексы в растворе щелочи!

Например:

амфотерный оксид + щелочь (расплав) = соль + вода



амфотерный оксид + щелочь (раствор) = комплексная соль



4. Амфотерные оксиды взаимодействуют с основными оксидами.

При этом взаимодействие возможно только с основными оксидами, которым соответствуют щелочи и только в расплаве. В

растворе основные оксиды взаимодействуют с водой с образованием щелочей.

амфотерный оксид + основной оксид = соль + вода



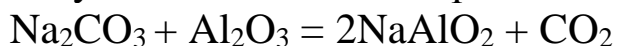
5. Окислительные и восстановительные свойства.

Амфотерные оксиды способны выступать и как окислители, и как восстановители и подчиняются тем же закономерностям, что и основные оксиды.

6. Амфотерные оксиды взаимодействуют с солями летучих кислот.

При этом действует правило: **в расплаве менее летучие кислоты и их оксиды вытесняют более летучие кислоты и их оксиды из их солей.**

Например, твердый оксид алюминия Al_2O_3 вытеснит более летучий углекислый газ из карбоната натрия при сплавлении:



7.3 Основания. Химические свойства и способы получения

Основания – сложные вещества, которые состоят из катиона металла Me^+ (или металлоподобного катиона, например, иона аммония NH_4^+) и гидроксид-аниона OH^- .

По растворимости в воде основания делят на **растворимые (щелочи)** и **нерастворимые основания**. Также есть **неустойчивые основания**, которые самопроизвольно разлагаются.

Получение оснований

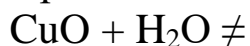
1. Взаимодействие основных оксидов с водой. При этом с водой реагируют в обычных условиях только те оксиды, которым соответствует растворимое основание (щелочь). Т.е. таким способом можно получить только щёлочи:

основный оксид + вода = основание

Например, оксид натрия в воде образует гидроксид натрия (едкий натр):



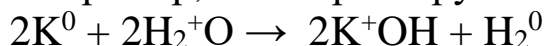
При этом оксид меди (II) с водой не реагирует:



2. Взаимодействие металлов с водой. При этом с водой реагируют в обычных условиях только щелочные металлы (литий, натрий, калий, рубидий, цезий), кальций, стронций и барий. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция, окислителем выступает водород, восстановителем является металл.

металл + вода = щёлочь + водород

Например, калий реагирует с водой очень бурно:

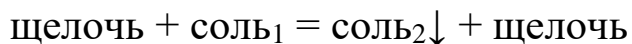


3. Электролиз растворов некоторых солей щелочных металлов. Как правило, для получения щелочей электролизу подвергают растворы солей, образованных щелочными или щелочноземельными металлами и бескилородными кислотами (кроме плавиковой) – хлоридами, бромидами, сульфидами и др.

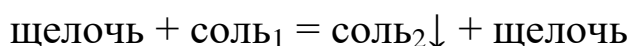
Например, электролиз хлорида натрия:



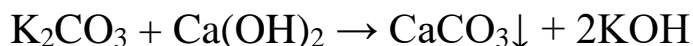
4. Основания образуются при взаимодействии других щелочей с солями. При этом взаимодействуют только растворимые вещества, а в продуктах должна образоваться нерастворимая соль либо нерастворимое основание:



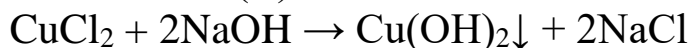
либо



Например: карбонат калия реагирует в растворе с гидроксидом кальция:



Например: хлорид меди (II) взаимодействует в растворе с гидроксидом натрия. При этом выпадает голубой осадок гидроксида меди (II):

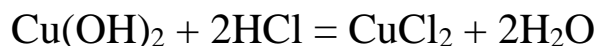


Химические свойства нерастворимых оснований

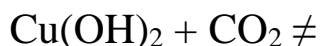
1. Нерастворимые основания взаимодействуют с сильными кислотами и их оксидами (и некоторыми средними кислотами). При этом образуются соль и вода.



Например, гидроксид меди (II) взаимодействует с сильной соляной кислотой:



При этом гидроксид меди (II) не взаимодействует с кислотным оксидом *слабой* угольной кислоты – углекислым газом:

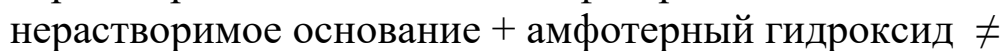


2. Нерастворимые основания разлагаются при нагревании на оксид и воду.

Например, гидроксид железа (III) разлагается на оксид железа (III) и воду при прокаливании:



3. Нерастворимые основания не взаимодействуют с амфотерными оксидами и гидроксидами.



4. Некоторые нерастворимые основания могут выступать в качестве **восстановителей**. Восстановителями являются основания, образованные металлами с **минимальной** или **промежуточной степенью окисления**, которые могут повысить свою степень окисления (гидроксид железа (II), гидроксид хрома (II) и др.).

Например, гидроксид железа (II) можно окислить кислородом воздуха в присутствии воды до гидроксида железа (III):



Химические свойства щелочей

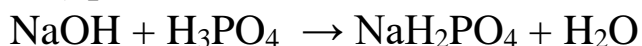
1. Щёлочи взаимодействуют с любыми **кислотами** – и сильными, и слабыми. При этом образуются средняя соль и вода. Эти реакции называются реакциями нейтрализации. Возможно и образование кислой соли, если кислота многоосновная, при определенном соотношении реагентов, либо в избытке кислоты. При избытке щёлочи образуются средняя соль и вода:

щёлочь_(избыток) + кислота = средняя соль + вода

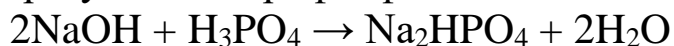
щёлочь + многоосновная кислота_(избыток) = кислая соль + вода

Например, гидроксид натрия при взаимодействии с трёхосновной фосфорной кислотой может образовывать три типа солей: дигидрофосфаты, фосфаты или гидрофосфаты.

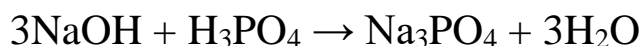
При этом дигидрофосфаты образуются при избытке кислоты либо при мольном соотношении (соотношении количеств веществ) реагентов 1:1.



При мольном соотношении количества щелочи и кислоты 2:1 образуются гидрофосфаты:



При избытке щелочи, либо при мольном соотношении количеств щелочи и кислоты 3:1 образуется фосфат щелочного металла.



2. Щёлочи взаимодействуют с амфотерными оксидами и гидроксидами. При этом в расплаве образуются обычные соли, а в растворе – комплексные соли.

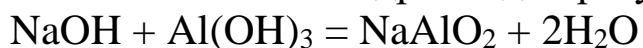
щёлочь (расплав) + амфотерный оксид = средняя соль + вода

щёлочь (расплав) + амфотерный гидроксид = средняя соль + вода

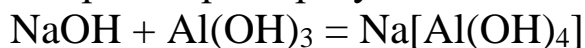
щёлочь (раствор) + амфотерный оксид = комплексная соль

щёлочь (раствор) + амфотерный гидроксид = комплексная соль

Например, при взаимодействии гидроксида алюминия с гидроксидом натрия в расплаве образуется алюминат натрия. Более кислотный гидроксид образует кислотный остаток:



А в растворе образуется комплексная соль:



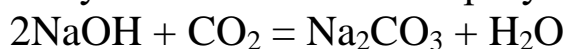
3. Щёлочи взаимодействуют с кислотными оксидами.

При этом возможно образование кислой или средней соли, в зависимости от мольного соотношения щёлочи и кислотного оксида. При избытке щёлочи образуется средняя соль, а при избытке кислотного оксида образуется кислая соль:

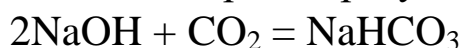
щёлочь_(избыток) + кислотный оксид = средняя соль + вода
либо

щёлочь + кислотный оксид_(избыток) = кислая соль

Например, при взаимодействии избытка гидроксида натрия с углекислым газом образуется карбонат натрия и вода:



А при взаимодействии избытка углекислого газа с гидроксидом натрия образуется только гидрокарбонат натрия:

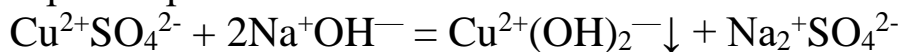


4. Щёлочи взаимодействуют с солями. Щёлочи реагируют только с растворимыми солями в растворе, при условии, что в продуктах образуется газ или осадок. Такие реакции протекают по механизму ионного обмена.

щёлочь + растворимая соль = соль + соответствующий гидроксид

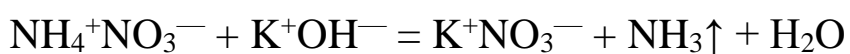
Щёлочи взаимодействуют с растворами солей металлов, которым соответствуют нерастворимые или неустойчивые гидроксиды.

Например, гидроксид натрия взаимодействует с сульфатом меди в растворе:



Также щёлочи взаимодействуют с растворами солей аммония.

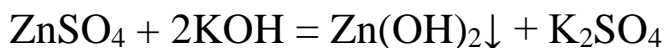
Например, гидроксид калия взаимодействует с раствором нитрата аммония:



При взаимодействии солей амфотерных металлов с избытком щёлочи образуется комплексная соль!

Давайте рассмотрим этот вопрос подробнее. Если соль, образованная металлом, которому соответствует амфотерный гидроксид, взаимодействует с небольшим количеством щёлочи, то протекает обычная обменная реакция и в осадок выпадает гидроксид этого металла.

Например, избыток сульфата цинка реагирует в растворе с гидроксидом калия:



Однако, в данной реакции образуется не основание, а амфотерный гидроксид. А, как мы уже указывали выше, амфотерные гидроксиды растворяются в избытке щелочей с образованием комплексных солей. Таким образом, при взаимодействии сульфата цинка с избытком раствора щёлочи образуется комплексная соль, осадок не выпадает:



Таким образом, получаем две схемы взаимодействия солей металлов, которыми соответствуют амфотерные гидроксиды с щелочами:

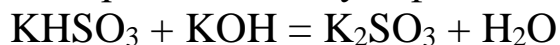
соль амф. металла_(избыток) + щёлочь = амфотерный гидроксид↓ + соль

соль амф. металла + щёлочь_(избыток) = комплексная соль + соль

5. Щёлочи взаимодействуют с кислыми солями. При этом образуются средние соли либо менее кислые соли.

кислая соль + щёлочь = средняя соль + вода

Например, гидросульфит калия реагирует с гидроксидом калия с образованием сульфита калия и воды:



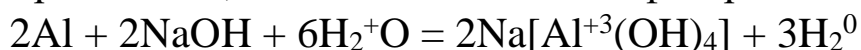
Свойства кислых солей очень удобно определять, разбивая мысленно кислую соль на два вещества – кислоту и соль.

Например, гидрокарбоната натрия NaHCO_3 мы разбиваем на угольную кислоту H_2CO_3 и карбонат натрия Na_2CO_3 . Свойства гидрокарбоната в значительной степени определяются свойствами угольной кислоты и свойствами карбоната натрия.

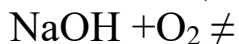
6. Щёлочи взаимодействуют с металлами в растворе и расплаве. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция, в растворе образуется комплексная соль и водород, в расплаве – средняя соль и водород.

С щелочами в растворе реагируют только те металлы, у которых оксид с минимальной положительной степенью окисления металла амфотерный!

Например, железо не реагирует с раствором щёлочи, оксид железа (II) – основной. А алюминий растворяется в водном растворе щелочи, оксид алюминия – амфотерный:



7. Щёлочи взаимодействуют с неметаллами. При этом протекают окислительно-восстановительные реакции. Как правило, неметаллы диспропорционируют в щелочах. Не реагируют с щелочами кислород, водород, азот, углерод и инертные газы (гелий, неон, аргон и др.):



Сера, хлор, бром, йод, фосфор и другие неметаллы диспропорционируют в щелочах (т.е. самоокисляются-самовосстанавливаются).

Например, хлор при взаимодействии с холодной щелочью переходит в степени окисления -1 и +1:

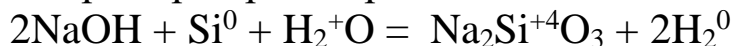


Хлор при взаимодействии с горячей щелочью переходит в степени окисления -1 и +5:

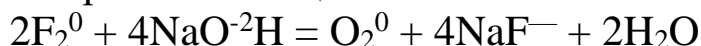


Кремний окисляется щелочами до степени окисления +4.

Например, в растворе



Фтор окисляет щёлочи:



8. Щёлочи не разлагаются при нагревании.

Исключение – гидроксид лития



7.4 Кислоты. Химические свойства и способы получения

Кислоты – сложные вещества, которые при взаимодействии с водой образуют в качестве катионов только ионы H^+ (или H_3O^+).

По растворимости в воде кислоты можно поделить на **растворимые** и **нерастворимые**. Некоторые кислоты самопроизвольно разлагаются и в водном растворе практически не существуют (**неустойчивые**).

Получение кислот

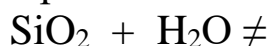
1. Взаимодействие кислотных оксидов с водой. При этом с водой реагируют при обычных условиях только те оксиды, которыми соответствуют кислородосодержащая растворимая кислота.

кислотный оксид + вода = кислота

Например, оксид серы (VI) реагирует с водой с образованием серной кислоты:



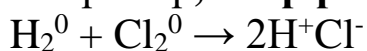
При этом оксид кремния (IV) с водой не реагирует:



2. Взаимодействие неметаллов с водородом. Таким образом получают только **бескислородные** кислоты.

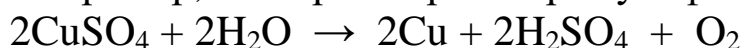
Неметалл + водород = бескислородная кислота

Например, хлор реагирует с водородом:



3. Электролиз растворов солей. Как правило, для получения кислот электролизу подвергают растворы солей, образованных кислотным остатком **кислородсодержащих кислот**.

Например, электролиз раствора сульфата меди (II)



4. Кислоты образуются при взаимодействии других кислот с солями. При этом более сильная кислота вытесняет менее сильную.

Например: карбонат кальция CaCO_3 (нерастворимая соль угольной кислоты) может реагировать с более сильной серной кислотой.



5. Кислоты можно получить окислением оксидов, других кислот и неметаллов в водном растворе с кислородом или другими окислителями.

Например, концентрированная азотная кислота окисляет фосфор до фосфорной кислоты:



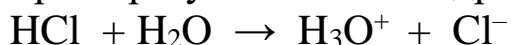
Химические свойства кислот

1. В водных растворах кислоты **диссоциируют** на катионы водорода H^+ и анионы кислотных остатков. При этом сильные кислоты диссоциируют почти полностью, а слабые кислоты диссоциируют частично.

Например, соляная кислота диссоциирует почти полностью:

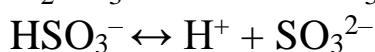


Если говорить точнее, происходит протолиз воды, и в растворе образуются ионы гидроксония:



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато.

Например, сернистая кислота диссоциирует в две ступени:



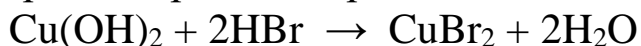
2. Кислоты изменяют окраску **индикатора**. Лакмус в растворе кислот становится красным, метилоранж – красным.

3. Кислоты реагируют с основаниями и основными оксидами.

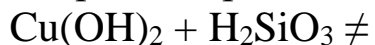
С нерастворимыми основаниями и соответствующими им оксидами взаимодействуют только растворимые кислоты:

- нерастворимое основание + растворимая кислота = соль + вода
- основной оксид + растворимая кислота = соль + вода

Например, гидроксид меди (II) взаимодействует с растворимой бромоводородной кислотой:



При этом гидроксид меди (II) не взаимодействует с нерастворимой кремниевой кислотой:

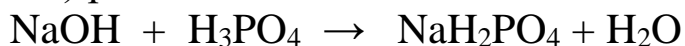


С сильными основаниями (щелочами) и соответствующими им оксидами реагируют любые кислотами.

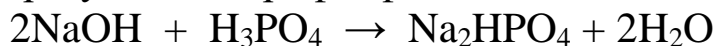
Щёлочи взаимодействуют с любыми кислотами - и сильными, и слабыми. При этом образуются средняя соль и вода. Эти реакции называются реакциями нейтрализации. Возможно и образование **кислой соли**, если кислота многоосновная, при определенном соотношении реагентов, либо в избытке кислоты. При избытке щёлочи образуется средняя соль и вода:

- щёлочь_(избыток) + кислота = средняя соль + вода
- щёлочь + многоосновная кислота_(избыток) = кислая соль + вода

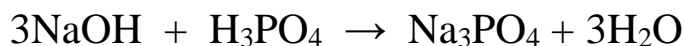
Например, гидроксид натрия при взаимодействии с трёхосновной фосфорной кислотой может образовывать три типа солей. При мольном соотношении (соотношении количеств веществ) реагентов 1:1.



При мольном соотношении количества щелочи и кислоты 1:2 образуются гидрофосфаты:



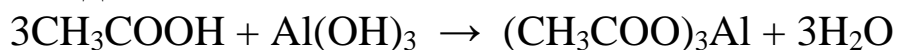
В избытке щелочи либо при мольном соотношении количества щелочи и кислоты 3:1 образуется фосфат щелочного металла.



4. Растворимые кислоты взаимодействуют с амфотерными оксидами и гидроксидами.

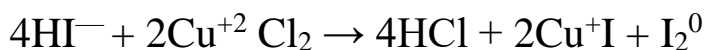
- растворимая кислота + амфотерный оксид = соль + вода
- растворимая кислота + амфотерный гидроксид = соль + вода

Например, уксусная кислота взаимодействует с гидроксидом алюминия:



5. Некоторые кислоты являются сильными восстановителями. Восстановителями являются кислоты, образованные неметаллами в минимальной или промежуточной степени окисления, которые могут повысить свою степень окисления (йодоводород HI, сернистая кислота H₂SO₃ и др.).

Например, йодоводород можно окислить хлоридом меди (II):

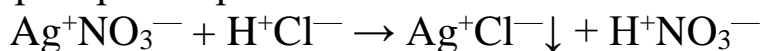


6. Кислоты взаимодействуют с солями.

Кислоты реагируют с растворимыми солями только при условии, что в продуктах реакции присутствует газ, вода, осадок или другой слабый электролит. Такие реакции протекают по механизму ионного обмена.

- кислота₁ + растворимая соль₁ = соль₂ + кислота₂/оксид + вода

Например, соляная кислота взаимодействует с нитратом серебра в растворе:



Кислоты реагируют и с нерастворимыми солями. При этом более сильные кислоты вытесняют менее сильные кислоты из солей.

Например, карбонат кальция (соль угольной кислоты), реагирует с соляной кислотой (более сильной, чем угольная):



5. Кислоты взаимодействуют с кислыми и основными солями. При этом более сильные кислоты вытесняют менее сильные из кислых солей. Либо кислые соли реагируют с кислотами с образованием более кислых солей.

• кислая соль₁ + кислота₁ = средняя соль₂ + кислота₂/оксид + вода

Например, гидрокарбонат калия реагирует с соляной кислотой с образованием хлорида калия, углекислого газа и воды:

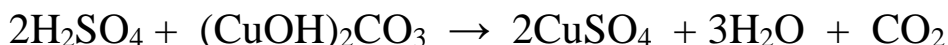


Ещё пример: гидрофосфат калия взаимодействует с фосфорной кислотой с образованием дигидрофосфата калия:



При взаимодействии основных солей с кислотами образуются средние соли. Более сильные кислоты также вытесняют менее сильные из солей.

Например, гидроксокарбонат меди (II) растворяется в серной кислоте:



Основные соли могут взаимодействовать с собственными кислотами. При этом вытеснения кислоты из соли не происходит, а просто образуются более средние соли.

Например, гидроксохлорид алюминия взаимодействует с соляной кислотой:



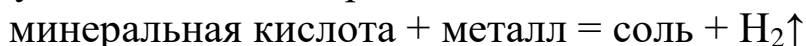
6. Кислоты взаимодействуют с металлами.

При этом протекает окислительно-восстановительная реакция.

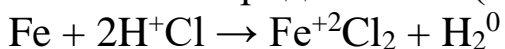
К **минеральным кислотам** относятся соляная кислота HCl, разбавленная серная кислота H₂SO₄, фосфорная кислота H₃PO₄, плавиковая кислота HF, бромоводородная HBr и йодоводородная кислоты HI.

Такие кислоты взаимодействуют **только с металлами, расположенными в ряду активности до водорода.**

При взаимодействии минеральных кислот с металлами образуются соль и водород:



Например, железо взаимодействует с соляной кислотой с образованием хлорида железа (II):



Сероводородная кислота H₂S, угольная H₂CO₃, сернистая H₂SO₃ и кремниевая H₂SiO₃ с металлами **не взаимодействуют.**

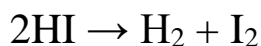
Кислоты-окислители (азотная кислота HNO_3 любой концентрации и серная концентрированная кислота $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$) при взаимодействии с металлами водород не образуют, т.к. окислителем выступает не водород, а азот или сера. Продукты восстановления азотной или серной кислот бывают различными. Определять их лучше по специальным правилам.

7. Некоторые кислоты разлагаются при нагревании.

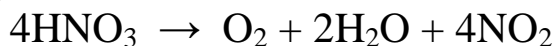
Угольная H_2CO_3 , сернистая H_2SO_3 и азотистая HNO_2 кислоты разлагаются самопроизвольно, без нагревания:



Кремниевая H_2SiO_3 , йодоводородная HI кислоты разлагаются при нагревании:



Азотная кислота HNO_3 разлагается при нагревании или на свету:



7.5 Химические свойства и способы получения солей

Соли – это сложные вещества, которые состоят из катионов металлов и анионов кислотных остатков.

Получение солей

1. Соли можно получить взаимодействием кислотных оксидов с основными.

кислотный оксид + основной оксид = соль

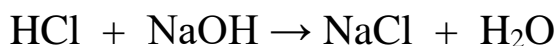
Например, оксид серы (VI) реагирует с оксидом натрия с образованием сульфата натрия:



2. Взаимодействие кислот с основаниями и амфотерными гидроксидами. При этом щелочи взаимодействуют с любыми кислотами: и сильными, и слабыми.

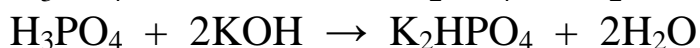
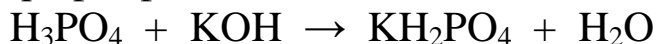
Щелочь + любая кислота = соль + вода

Например, гидроксид натрия реагирует с соляной кислотой:



При взаимодействии щелочей с избытком многоосновной кислоты образуются **кислые соли**.

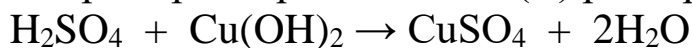
Например, гидроксид калия взаимодействует с избытком фосфорной кислоты с образованием гидрофосфата калия или дигидрофосфата калия:



Нерастворимые основания реагируют только с растворимыми кислотами.

нерастворимое основание + растворимая кислота = соль + вода

Например, гидроксид меди (II) реагирует с серной кислотой:

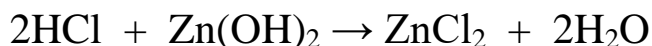


Все амфотерные гидроксиды – нерастворимые.

Следовательно, они ведут себя как нерастворимые основания при взаимодействии с кислотами:

амфотерный гидроксид + растворимая кислота = соль + вода

Например, гидроксид цинка (II) реагирует с соляной кислотой:



Также соли образуются при взаимодействии аммиака с кислотами (аммиак проявляет основные свойства).

аммиак + кислота = соль

Например, аммиак реагирует с соляной кислотой:

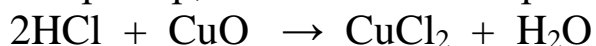


3. Взаимодействие кислот с основными оксидами и амфотерными оксидами. При этом **растворимые кислоты** взаимодействуют с любыми основными оксидами:

растворимая кислота + основной оксид = соль + вода;

растворимая кислота + амфотерный оксид = соль + вода

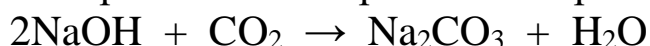
Например, соляная кислота реагирует с оксидом меди (II):



4. Взаимодействие оснований с кислотными оксидами. Сильные основания взаимодействуют с любыми кислотными оксидами.

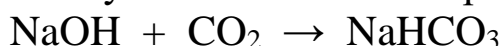
щёлочь + кислотный оксид → соль + вода

Например, гидроксид натрия взаимодействует с углекислым газом с образованием карбоната натрия:



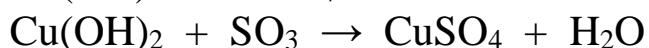
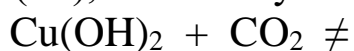
При взаимодействии щелочей с избытком кислотных оксидов, которым соответствуют многоосновные кислоты, образуются кислые соли.

Например, при взаимодействии гидроксида натрия с избытком углекислого газа образуется гидрокарбонат натрия:



Нерастворимые основания взаимодействуют только с кислотными оксидами сильных кислот.

Например, гидроксид меди (II) взаимодействует с оксидом серы (VI), но не вступает в реакцию с углекислым газом:

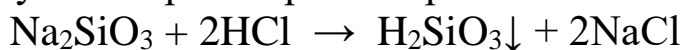


5. Соли образуются при взаимодействии кислот с солями. Нерастворимые соли взаимодействуют только с более сильными кислотами (более сильная кислота вытесняет менее сильную кислоту из соли). Растворимые соли взаимодействуют с растворимыми кислотами, если в продуктах реакции есть осадок, газ или вода или слабый электролит.

Например: карбонат кальция CaCO_3 (нерастворимая соль угольной кислоты) может реагировать с более сильной серной кислотой.

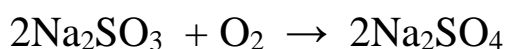


Силикат натрия (растворимая соль кремниевой кислоты) взаимодействует с соляной кислотой, т.к. в ходе реакции образуется нерастворимая кремниевая кислота:



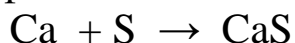
6. Соли можно получить окислением оксидов, других солей, металлов и неметаллов (в щелочной среде) в водном растворе кислородом или другими окислителями.

Например, кислород окисляет сульфит натрия до сульфата натрия:



7. Еще один способ получения солей – взаимодействие металлов с неметаллами. Таким способом можно получить только соли бескислородных кислот.

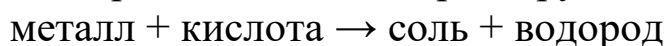
Например, сера взаимодействует с кальцием с образованием сульфида кальция:



8. Соли образуются при растворении металлов в кислотах. Минеральные кислоты и кислоты-окислители (азотная кислота, серная концентрированная кислота) реагируют с металлами по-разному.

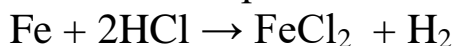
Кислоты-окислители реагируют с металлами с образованием продуктов восстановления азота и серы. Водород в таких реакциях не выделяется!

Минеральные кислоты реагируют по схеме:



При этом с кислотами реагируют только металлы, расположенные в ряду активности левее водорода. А образуется соль металла с минимальной степенью окисления.

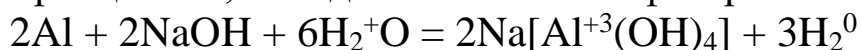
Например, железо растворяется в соляной кислоте с образованием хлорида железа (II):



9. Соли образуются при взаимодействии щелочей с металлами в растворе и расплаве. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция, в растворе образуются комплексная соль и водород, в расплаве – средняя соль и водород.

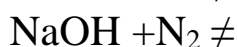
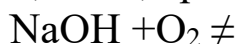
Обратите внимание! С щелочами в растворе реагируют только те металлы, у которых оксид с минимальной положительной степенью окисления металла амфотерный!

Например, железо не реагирует с раствором щёлочи, оксид железа (II) – основной. А алюминий растворяется в водном растворе щелочи, оксид алюминия – амфотерный:



10. Соли образуются при взаимодействии щелочей с неметаллами. При этом протекают окислительно-восстановительные реакции. Как правило, неметаллы диспропорционируют в щелочах. Не реагируют с

щелочами кислород, водород, азот, углерод и инертные газы (гелий, неон, аргон и др.):



Сера, хлор, бром, йод, фосфор и другие неметаллы диспропорционируют в щелочах (т.е. самоокисляются-самовосстанавливаются).

Например, хлор при взаимодействии с холодной щелочью переходит в степени окисления -1 и +1:

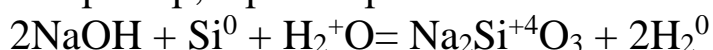


Хлор при взаимодействии с горячей щелочью переходит в степени окисления -1 и +5:

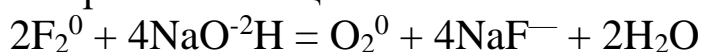


Кремний окисляется щелочами до степени окисления +4.

Например, в растворе:

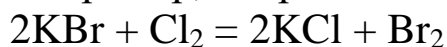


Фтор окисляет щёлочи:

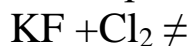


11. Соли образуются при взаимодействии солей с неметаллами. При этом протекают окислительно восстановительные реакции. Один из примеров таких реакций – взаимодействие галогенидов металлов с другими галогенами. При этом более активный галоген вытесняет менее активный из соли.

Например, хлор взаимодействует с бромидом калия:



Но не реагирует с фторидом калия:



Химические свойства солей

1. В водных растворах соли диссоциируют на катионы металлов Me^+ и анионы кислотных остатков. При этом растворимые соли диссоциируют почти полностью, а нерастворимые соли практически не диссоциируют, либо диссоциируют только частично.

Например, хлорид кальция диссоциирует почти полностью:



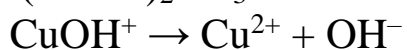
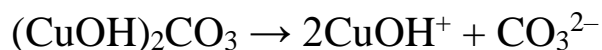
Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато. При диссоциации кислых солей сначала разрываются ионные связи металла с кислотным остатком, затем диссоциирует кислотный остаток кислой соли на катионы водорода и анион кислотного остатка.

Например, гидрокарбонат натрия диссоциирует в две ступени:



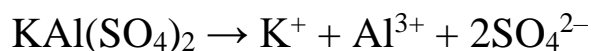
Основные соли также диссоциируют ступенчато.

Например, гидроксокарбонат меди (II) диссоциирует в две ступени:



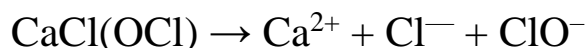
Двойные соли диссоциируют в одну ступень.

Например, сульфат алюминия-калия диссоциирует в одну ступень:



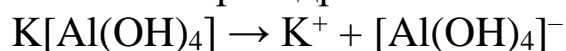
Смешанные соли диссоциируют также одноступенчато.

Например, хлорид-гипохлорид кальция диссоциирует в одну ступень:

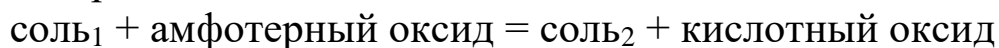


Комплексные соли диссоциируют на комплексный ион и ионы внешней сферы.

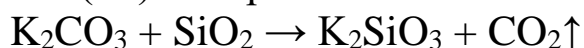
Например, тетрагидроксоалюминат калия распадается на ионы калия и тетрагидроксоалюминат-ион:



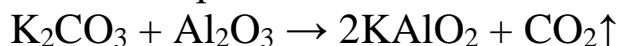
2. Соли взаимодействуют с кислотными и амфотерными оксидами. При этом менее летучие оксиды вытесняют более летучие при сплавлении:



Например, карбонат калия взаимодействует с оксидом кремния (IV) с образованием силиката калия и углекислого газа:



Карбонат калия также взаимодействует с оксидом алюминия с образованием алюмината калия и углекислого газа:



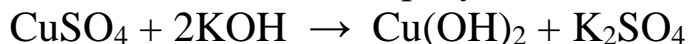
3. Соли взаимодействуют с кислотами.

Закономерности взаимодействия кислот с солями уже рассмотрены в данной статье в разделе «Получение солей».

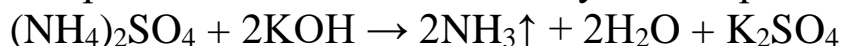
4. Растворимые соли взаимодействуют с щелочами. Реакция возможна, только если образуются газ, осадок, вода или слабый электролит, поэтому с щелочами взаимодействуют, как правило, соли тяжелых металлов или соли аммония.

растворимая соль + щелочь = соль₂ + основание

Например, сульфат меди (II) взаимодействует с гидроксидом калия, т.к. образуется осадок гидроксида меди (II):



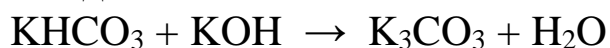
Хлорид аммония взаимодействует с гидроксидом натрия:



Кислые соли взаимодействуют с щелочами с образованием средних солей.

кислая соль + щелочь = средняя соль + вода

Например, гидрокарбонат калия взаимодействует с гидроксидом калия:

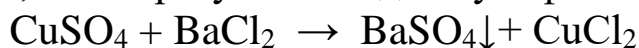


5. Растворимые соли взаимодействуют с солями. Реакция возможна, только если обе соли растворимые, и в результате реакции образуется осадок.

растворимая соль₁ + растворимая соль₂ = соль₃ + соль₄

растворимая соль + нерастворимая соль ≠

Например, сульфат меди (II) взаимодействует с хлоридом бария, т.к. образуется осадок сульфата бария:



Некоторые кислые соли взаимодействуют с кислыми солями более слабых кислот. При этом более сильные кислоты вытесняют более слабые:

кислая соль₁ + кислая соль₂ = соль₃ + кислота

Например, гидрокарбонат калия взаимодействует с гидросульфатом калия:



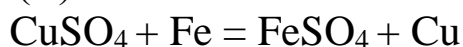
Некоторые кислые соли могут реагировать со своими средними солями.

Например, фосфат калия взаимодействует с дигидрофосфатом калия с образованием гидрофосфата калия:

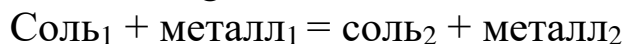
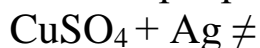


6. Соли взаимодействуют с металлами. Более активные металлы (расположенные левее в ряду активности металлов) вытесняют из солей менее активные.

Например, железо вытесняет медь из раствора сульфата меди (II):

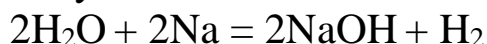


А вот серебро вытеснить медь не сможет:

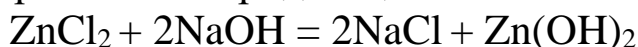


Обратите внимание! Если реакция протекает в растворе, то добавляемый металл не должен реагировать с водой в растворе. Если мы добавляем в раствор соли щелочной или щелочноземельный металл, то этот металл будет реагировать преимущественно с водой, а с солью будет реагировать незначительно.

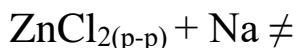
Например, при добавлении натрия в раствор хлорида цинка натрий будет взаимодействовать с водой:



Образующийся гидроксид натрия, конечно, будет реагировать с хлоридом цинка:



Но сам-то натрий с хлоридом цинка, таким образом, взаимодействовать напрямую не будет!



А вот в расплаве эта реакция при определенных условиях уже может протекать, так как в расплаве никакой воды нет.



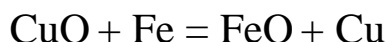
И еще один нюанс. Чтобы получить расплав, соль необходимо нагреть. Но многие соли при нагревании разлагаются. И реагировать с металлом, естественно, при этом не могут. Таким образом, реагировать с металлами в расплаве могут

только те соли, которые не разлагаются при нагревании. А разлагаются при нагревании почти все нитраты, нерастворимые карбонаты и некоторые другие соли.

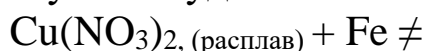
Например, нитрат меди (II) в расплаве не реагирует с железом, так как при нагревании нитрат меди разлагается:



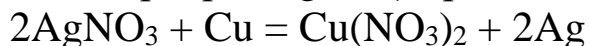
Образующийся оксид меди, конечно, будет реагировать с железом:



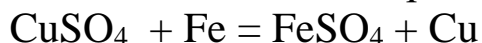
Но сам-то нитрат меди, получается, с железом реагировать напрямую не будет!



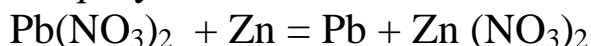
При добавлении меди (Cu) в раствор соли менее активного металла – серебра (AgNO_3) произойдет химическая реакция:



При добавлении железа (Fe) в раствор соли меди (CuSO_4) на железном гвозде появился розовый налет металлической меди:



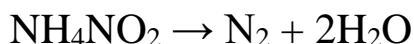
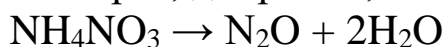
При добавлении цинка в раствор нитрата свинца (II) на цинке образуется слой металлического свинца:



7. Некоторые соли при нагревании **разлагаются**.

Соли, в составе которых есть сильные окислители, разлагаются с окислительно-восстановительной реакцией. К таким солям относятся:

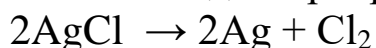
- нитрат, дихромат, нитрит аммония:



- все нитраты:



- галогениды серебра (кроме AgF):



Некоторые соли разлагаются без изменения степени окисления элементов. К ним относятся:

- карбонаты и гидрокарбонаты:



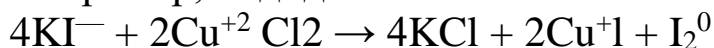


• карбонат, сульфат, сульфит, сульфид, хлорид, фосфат аммония:



7. Соли проявляют восстановительные свойства. Как правило, восстановительные свойства проявляют либо соли, содержащие неметаллы с низшей степенью окисления, либо соли, содержащие неметаллы или металлы с промежуточной степенью окисления.

Например, йодид калия окисляется хлоридом меди (II):



8. Соли проявляют и окислительные свойства. Как правило, окислительные свойства проявляют соли, содержащие атомы металлов или неметаллов с высшей или промежуточной степенью окисления.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие вещества называют оксидами?
2. Какова классификация оксидов?
3. Приведите примеры основных, кислотных, амфотерных оксидов.
4. Какие реакции характерны для основных оксидов?
5. Какие реакции характерны для кислотных оксидов?
6. В чем заключается двойственность амфотерных оксидов?
7. Составьте формулы оксидов Fe(II), Fe(III), N(III), N(IV), N(V), Ca, K, S(IV), S(VI), C(II), C(IV), Mn(VII).
8. Напишите формулы оксидов, которые соответствуют следующим кислотам: H_2CrO_4 , H_2TeO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$.
9. Какие кислоты соответствуют оксидам: Cl_2O_7 , SO_2 , N_2O_5 , SO_3 , CrO_3 , Mn_2O_7 , SiO_2 ?
10. Допишите уравнения реакций: а) $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{CaO} + \text{HCl}$; в) $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4$.
11. Укажите степени окисления хрома в соединениях: CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 .

12. Допишите уравнения реакций: а) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Ba}(\text{OH})_2$;
б) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{O}_5$; в) $\text{SO}_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$.
13. Допишите уравнения реакций: а) $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{CaO}$;
б) $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$; в) $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$.
14. Какие неорганические соединения называют основаниями (основными гидроксидами)? Щелочами?
15. Приведите примеры растворимых и нерастворимых оснований.
16. Как определяется кислотность оснований?
17. Какие соединения называют амфотерными гидроксидами?
18. Напишите формулы гидроксидов, соответствующих оксидам: FeO , MnO_2 , CuO , MgO .
19. С какими из перечисленных веществ будет взаимодействовать гидроксид калия: MgO , CO_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, SO_3 , H_2SiO_3 ?
20. Допишите уравнения реакций:
а) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$;
б) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$;
в) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$.
21. Составьте уравнения реакций между кислотами и гидроксидами, приводящие к образованию солей: CuSO_4 , Na_2S , CaCO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
22. Напишите уравнения взаимодействия следующих веществ и назовите их: а) $\text{BaO} + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$;
в) $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$.
23. Назовите следующие соли: MgCl_2 , ZnSO_4 , Na_2SiO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, NiOHNO_3 , PbSO_4 , AlOHCl_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnOHCl .
24. Напишите формулы кислых и средних солей, образующихся при взаимодействии ортофосфорной кислоты с гидроксидом натрия.

Раздел II АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 1 ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия – наука о методах определения состава вещества.

Объектом исследования аналитической химии являются любые элементы окружающей нас среды – горные породы и минералы, воздух, почва, воды природные и промышленные, сточные, металлы и сплавы – продукция металлургии, продукция химической промышленности: лекарственные препараты, удобрения и пестициды, красители, взрывчатые вещества, продукция сельского хозяйства, продукты питания и многое-многое другое вплоть до объектов космоса и живой клетки.

Аналитическая химия позволяет решать проблемы экологии, геологии, медицины, криминалистики, контроля качества продукции и многие другие.

Различают качественный и количественный анализ. Задача качественного анализа – обнаружение компонентов, входящих в состав исследуемого объекта. Т.е. другими словами, ставится задача определить какие компоненты входят в его состав. Задача количественного анализа: определение количественного содержания этих компонентов. Другими словами, сколько их содержится в исследуемом объекте.

Проведение любого анализа связано с получением **аналитического сигнала** – это отклик определяемого компонента на оказанное воздействие. Это любой показатель, который можно наблюдать или измерить и который может быть использован для качественного и количественного определения. Аналитическим сигналом может служить какой-либо внешний эффект: изменение окраски раствора, выпадение осадка, выделение газа или он может быть представлен цифрами или кривыми на приборе.

Следует различать принцип анализа, метод анализа, методику анализа.

Принцип анализа – это некоторое явление природы,

которое может предоставить исследователю интересующую его информацию.

Метод анализа основывается на принципе, положенном в его основу. Например, явление поглощения света веществом (принцип анализа) лежит в основе метода анализа фотометрия; различие в сорбционной способности веществ лежит в основе хроматографии.

Методика анализа – это описание проведения анализа, инструкция по его выполнению.

Различают: **элементный анализ**, направленный на установление элементного состава объекта (независимо от того, в составе каких соединений эти элементы содержатся), и **вещественный**, цель которого: определение индивидуальных химических соединений. **Структурный анализ** позволяет установить пространственное строение молекул и структуру твердых тел. **Функциональный анализ** – содержание функциональных групп. Отдельное направление анализа – **изучение поведения вещества во времени**: контроль технологических потоков в ходе производственного процесса (производственный анализ), контроль воздушных потоков и природных вод при экологическом мониторинге окружающей среды, контроль изменения состава веществ при хранении (например, при хранении пищевых продуктов, лекарственных препаратов, пестицидов).

Этапы анализа

Схема **процесса анализа** начинается с превращения задачи в форме, поставленной потребителем в собственно аналитическую задачу. Затем из объекта исследования отбирают пробу. После этого следует стадия пробоподготовки, затем измерения. Завершает процесс анализа обработка результатов, их сведение воедино, представление в форме отчета и передача потребителю.

Пробоотбор

Отбор пробы – операция, имеющая существенное значение при проведении анализа. При неправильно отобранной пробе даже самый точный анализ теряет смысл. **Средняя проба** – часть материала, средний состав которой во всех отношениях

идентичен среднему составу исследуемого объекта. Необходимо, чтобы проба была **представительная**, т.е. действительно отражала средний состав исследуемого материала. Первоначальная большая проба, называемая **генеральной пробой**, составляется из нескольких **частичных проб**, отбираемых в различных местах партии материала. Генеральную пробу сокращают до **лабораторной пробы**, из которой берут **аналитические пробы** непосредственно для анализа.

Техника пробоотбора зависит от агрегатного состояния материала, степени его неоднородности и других свойств. Для каждого типа анализируемого материала существуют специальные методики взятия пробы. Укажем лишь общие правила пробоотбора.

Места отбора проб распределяют так, чтобы в средней пробе был равномерно представлен весь исследуемый материал. Например, при отборе проб почвы с прямоугольного участка точки отбора проб часто располагают «конвертом» – по углам и в середине; на узком вытянутом участке – вдоль него; на больших площадях – на взаимно пересекающихся диагоналях или осевых линиях.

При отборе проб следует обращать внимание на неоднородность материала. Так, состав одной партии горной породы может быть различным в разных кусках и даже крупинках. С целью увеличения однородности твердого материала, его измельчают и перемешивают.

Материал, не подвергающийся дроблению, например металлы и сплавы пробу отбирают сверлением и распиливанием.

Отбор жидких проб различается для однородных и неоднородных жидкостей. Если, например, природные воды содержат взвешенные твердые частицы, то для достижения однородности необходимо перемешивание или проба отбирается несколькими порциями на разной глубине. Для взятия проб применяют специальные пробоотборники.

Газы, в отличие от твердых материалов, характеризуются однородностью. Пробы газов обычно отбирают в герметичные сосуды, из которых вытесняют воздух длительным пропусканием через них газа. Кроме этого, применяют специальные

адсорбирующие патроны, в которых происходит поглощение газов активной поверхностью адсорбента.

При анализе промышленных газов и вод пробы нередко отбираются из технологических потоков – непрерывно или периодически. В современных условиях возможно автоматическое проведение отбора проб и анализа, что позволяет осуществлять контроль технологических процессов. Этот же принцип применяется при проведении экологических исследований (мониторинг окружающей среды).

Пробоподготовка

Прежде чем непосредственно перейти к анализу, нужно перевести пробу в удобную для проведения измерений форму (этот этап работы называется пробоподготовка). Для этого используются различные приемы.

Физические – высушивание (удаление влаги), измельчение, обработка поверхности (при анализе металлов).

Растворение твердых проб в подходящем растворителе. Удобнее всего работать с водными растворами, но если проба в воде нерастворима, то растворяют в кислотах, в органических растворителях.

Разложение (вскрытие) пробы: различают «мокрый» и «сухой» способы. Первый заключается в обработке жидкими реагентами – концентрированными кислотами (HNO_3 , смесь HNO_3 и H_2SO_4), нередко с добавлением окислителей (хлората, перманганата). К «сухим» способам разложения пробы относится, например, сплавление пробы в тигле со специальным реагентом – плавнем, например, Na_2CO_3 (щелочное сплавление), пиросульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (кислотное), Na_2O_2 (окислительное). После охлаждения расплав растворяют в воде или разбавленных кислотах.

Разделение и концентрирование. Разделение служит для отделения определяемого компонента от мешающих компонентов или от матрицы образца. Концентрированием называется процесс, при котором возрастает концентрация или доля определяемого компонента по отношению к другим компонентам по сравнению с исходной пробой. Для достижения этих целей применяются: отгонка летучих компонентов,

осаждение, электролиз, экстракция, ионный обмен, хроматография.

Измерение

Подготовленную соответствующим образом пробу подвергают измерительному процессу в соответствии с принципом, положенным в основу выбранного метода анализа.

Классификация методов анализа

1. Химические – основаны на химических реакциях. Сам факт протекания реакции (и наблюдаемый при этом эффект) используют для качественного анализа. Измерение количества вещества, вступившего в реакцию, позволяет получить информацию о его количественном содержании.

2. Физико-химические – основаны на зависимости состава исследуемого объекта от физического показателя, изменяющегося в результате химической реакции.

3. Физические – основаны на физических явлениях, зависящих от состава анализируемого объекта.

4. Биологические – методы, основанные на отклике живых организмов на изменения в окружающей их среде. Эти методы нашли применение для оценки экологического состояния окружающей среды (биоиндикация). В роли индикаторных организмов могут выступать водоросли, растения, инфузории, рачки (дафнии). Аналитическим сигналом служат интенсивность роста, выживаемость.

Обработка результатов

Обработка результатов измерения направлена на преобразование их в аналитическую информацию, касающуюся качественного и количественного состава исследуемого объекта. В современных приборах значительную часть этой работы выполняет компьютер.

Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает аналитическая химия и какие задачи она решает?

2. В чем вы видите применение знаний аналитической химии для своей специальности?

3. В результате анализа установлено, что исследуемый сплав является бронзой. Кроме этого выяснено, что он содержит 90 % меди и 10 % олова. Какой из установленных фактов является результатом качественного, а какой – количественного анализа?

4. Аналитический сигнал, способы его регистрации.

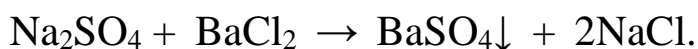
5. Основные этапы проведения анализа, их краткая характеристика.

Тема 2 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

2.1 Аналитические реакции

В основе химического качественного анализа лежит **аналитическая или качественная реакция**. Это химическая реакция между определяемым элементом и определенным веществом, называемым **реагентом** или **реактивом**. Причем, для аналитических целей применимы лишь те реакции, которые сопровождаются внешним эффектом – **аналитическим сигналом**. Аналитическим сигналом может служить изменение окраски раствора, выпадение осадка, выделение газа.

В основном аналитические реакции проводятся в растворах (так называемый «анализ мокрым путем»). Поэтому в случае растворов электролитов (солей, кислот, оснований) анализ сводится к обнаружению ионов – катионов и анионов. Например, качественная реакция на сульфат-анион – реакция с хлоридом бария:



BaCl_2 – реагент на сульфат-анион, аналитическим сигналом является выпадение белого осадка сульфата бария.

Для обнаружения (или говорят «открытия») карбонат-аниона используют реакцию с раствором соляной кислоты, сопровождающуюся в качестве аналитического сигнала выделением пузырьков углекислого газа:



Классификация аналитических реакций по способу выполнения

Реакции в растворах по способу их выполнения делят на пробирочные, микрокристаллоскопические и капельные. **Пробирочные реакции**, как ясно из названия, выполняют в пробирках. **Капельные реакции** проводят, нанося капли реактивов на полоску фильтровальной бумаги, а также на предметное стекло, часовое стекло или на специальную капельную пластинку с углублениями, и наблюдают образование цветного пятна. В капельном анализе распространены **реактивные бумаги**: на такую бумагу уже нанесен реагент и анализ сводится к нанесению на нее анализируемого раствора и

наблюдению окраски. **Микрокристаллоскопические реакции** проводятся на предметном стекле. О наличии обнаруживаемого элемента судят по форме и цвету образовавшихся кристаллов, рассматривая их под микроскопом.

Аналитические реакции могут быть выполнены и «сухим путем». К числу таких реакций относятся, например, реакции **окрашивания пламени** солями некоторых металлов. Так, соли натрия при внесении их на платиновой проволоке в пламя газовой горелки окрашивают его в желтый цвет, соли калия – в фиолетовый, бария – в желто-зеленый, стронция – в карминово-красный.

Другой прием анализа «сухим путем» – образование **окрашенных перлов (стекол)** тетрабората натрия (бурь) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или «фосфорной соли» – гидрофосфата натрия и аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при сплавлении их с солями некоторых металлов. Обычно реакцию проводят в ушке платиновой проволоки. Так, например, при сплавлении с бурой получается окрашенная капля борного стекла («перл бурь») синего цвета для кобальта и зеленого для хрома. Реакции сухим путем применяются в качественном анализе как вспомогательные и главным образом при предварительных испытаниях образца.

Характеристики аналитической реакции

Важной характеристикой аналитической реакции является ее **чувствительность**. Чувствительность определяется минимальным содержанием определяемого вещества, при котором возможно его обнаружение с помощью данной реакции. Чем меньшее количество вещества позволяет открыть данная реакция, тем она более чувствительна.

С количественной стороны чувствительность характеризуется такими показателями:

1. **Открываемый минимум** – это минимальная масса вещества или иона, которая может быть открыта с помощью данной реакции при определенных условиях проведения. Выражают в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$);

2. **Предел обнаружения или предельная концентрация** – это наименьшее содержание определяемого вещества в г/мл, при

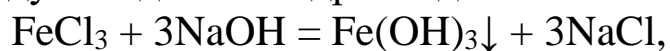
котором по данной реакции можно обнаружить его присутствие;

3. Предельное разбавление – величина, обратная пределу обнаружения. Она выражается в мл/г и показывает, в каком объеме воды содержится 1 г определяемого вещества.

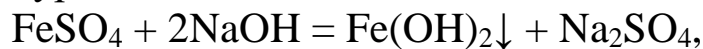
Предельное разбавление представляют также в виде отношения $1:V$, где V – объем воды в мл, приходящийся на 1 г открываемого вещества. (Например, для Cu^{2+} с аммиаком 250 000 мл/г или 1:250 000).

Чем меньше предел обнаружения и чем больше предельное разбавление, тем чувствительнее реакция.

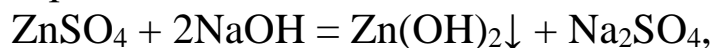
Другая характеристика аналитической реакции – **селективность (избирательность)**. Она определяется числом ионов, при взаимодействии с которыми реактив дает сходный эффект. Чем меньше число таких ионов, тем выше селективность. Например, если подействовать раствором гидроксида натрия на раствор смеси указанных ниже солей, то выпадут осадки их гидроксидов:



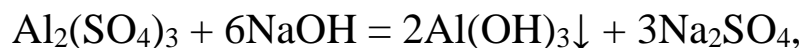
бурый осадок



серо-зеленый осадок



белый осадок



белый осадок

Гидроксид натрия в этом случае действует как неизбирательный реагент. Реагенты, которые дают характерные реакции с целой группой ионов, называются **групповыми**. Они находят применение в качественном анализе, когда необходимо разделить сложную смесь ионов на более мелкие группы, тем самым упрощая анализ.

Аналитические реакции, позволяющие обнаружить только один ион в присутствии других ионов, называются **специфическими**. Такие реакции очень важны для анализа, однако их очень немного. Например, специфична реакция открытия катиона аммония действием щелочи при нагревании: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$, т.к. узнаваемый по запаху

аммиак выделяется только из солей аммония. Специфическими являются реакции обнаружения йода с крахмалом, нитрит-иона с реактивом Грисса.

Но чаще аналитические реагенты дают сходный аналитический сигнал с некоторым числом ионов и являются в той или иной степени селективными. Селективность можно повысить, создавая определенные условия проведения реакции, при которых реагент взаимодействует с ионами более избирательно. Для этого, например, регулируют кислотность раствора или маскируют мешающие ионы. **Маскировка** сводится к связыванию мешающего иона в прочное соединение, что не дает ему возможность взаимодействовать с реагентом. Чаще всего используются реакции комплексообразования, например, мешающее действие катиона Fe^{3+} устраняют, связывая его в комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ действием фторида натрия.

Дробный и систематический анализ

Для обнаружения ионов при совместном присутствии применяют дробный и систематический методы анализа.

Дробный анализ представляет собой обнаружение ионов в отдельных порциях раствора с помощью специфических реакций, а также селективных, проводимых в специфических условиях. Последовательность открытия ионов при этом не имеет значения. Этот метод прост в выполнении, но применяется ограниченно, так как число специфических реакций невелико.

Систематический анализ – это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, в ходе которой сложную смесь ионов разделяют на группы действием групповых реагентов, а затем проводят обнаружение ионов внутри каждой группы. Последовательность выполнения операций при систематическом анализе должна строго соблюдаться. Этот метод трудоемок, но универсален. Дробный и систематический методы анализа дополняют друг друга.

Классификация ионов в качественном анализе

В основу классификации ионов положено различие в растворимости образуемых ими соединений. Для катионов одной из применяемых является сульфидно-карбонатная классификация. Все катионы в ней подразделяются на пять аналитических групп.

При выполнении систематического анализа последовательность выделения аналитических групп выполняется от конца таблицы к началу (то есть обратно нумерации групп). Сначала выделяют последнюю группу, затем предыдущую ей и так далее; катионы первой группы, оставшиеся в растворе, анализируют в последнюю очередь.

В отличие от классификации катионов, классификация анионов не является строго установленной. Наиболее распространенной является классификация, исходящая из различной растворимости солей бария и серебра.

Таблица 4 – Сульфидно-карбонатная классификация катионов

1 группа	2 группа	3 группа	4 группа	5 группа
Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺	Hg ²⁺ , As ^{III} , As ^V , Sb ^{III} , Sb ^V , Sn ^{II} , Sn ^{IV}
Группового реагента нет	Групповой реагент (NH ₄) ₂ CO ₃ в среде NH ₄ OH – NH ₄ Cl	Групповой реагент (NH ₄) ₂ S в среде NH ₄ OH – NH ₄ Cl	Групповой реагент H ₂ S в присутствии HCl	Групповой реагент Na ₂ S
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты не растворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды не растворимы в разбавленных кислотах	
Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды не растворимы в воде		

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов, анионы часто не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них открывают дробным методом из отдельных порций испытуемого раствора. Лишь в отдельных случаях прибегают к систематическому ходу анализа, например, при анализе анионов второй группы.

Таблица 5 – Классификация анионов

№ группы	Анионы	Групповой реагент
1	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	BaCl_2
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3
3	NO_2^- , NO_3^-	Группового реагента нет

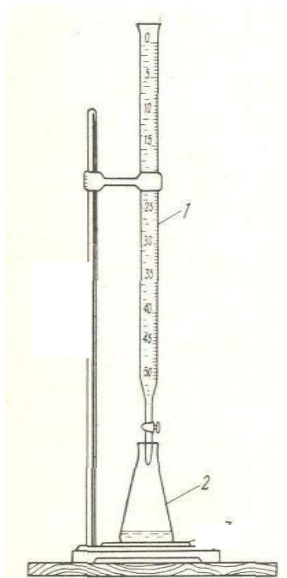
Вопросы для самоконтроля

1. Основные понятия теории качественного анализа: аналитическая реакция, аналитический сигнал.
2. Приведите примеры качественных реакций, применяемых для обнаружения важнейших катионов и анионов. Укажите аналитический сигнал.
3. Характеристики аналитической реакции: чувствительность и селективность.
4. Аналитические реагенты: групповые, селективные, специфические. Примеры.
5. Дробный анализ, условия его применения.
6. Классификация ионов в качественном анализе и схема проведения систематического анализа.

Тема 3 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ТИТРИМЕТРИЯ

Титриметрический анализ (титриметрия) основан на измерении объема раствора вещества, вступившего в реакцию с раствором другого вещества, концентрация которого известна. Таким образом проводится реакция между растворами двух веществ: один раствор с известной концентрацией, второй раствор является исследуемым, его концентрация определяется. При анализе один из растворов помещают в измерительный сосуд – бюретку, а другой в коническую колбу. Раствор из бюретки по каплям прибавляют к раствору, помещенному в коническую колбу до тех пор, когда количество одного из реагирующих веществ станет эквивалентно количеству другого в соответствии с уравнением химической реакции.

Процесс называется **титрованием**. Определив по результатам титрования количество одного из веществ, вступившего в химическую реакцию, рассчитывают количество определяемого вещества.



*Рисунок 12 – Оборудование титриметрического
Анализа: 1 – бюретка, 2 – коническая колба*

Раствор в бюретке, которым титруют, называется **титрантом** или **рабочим раствором**. Раствор в конической колбе, который подвергается титрованию, называется **титруемым раствором**. Момент, когда количество титранта эквивалентно количеству титруемого вещества называется **точкой эквивалентности**. В этот момент титрование заканчивают, т.е. титруют до точки эквивалентности. Для установления точки эквивалентности используют **индикаторы**. Это вещества, которые в момент точки эквивалентности претерпевают какое-либо видимое изменение, обычно – изменение окраски.

3.1 Классификация методов титримического анализа

Методы титриметрии классифицируют по типу химических реакций, лежащих в основе определения.

1. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации). В его основе лежит реакция взаимодействия кислоты с основанием (т.е. реакция нейтрализации):



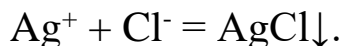
2. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия) основывается на окислительно-восстановительных реакциях. Здесь различают несколько методов, среди которых наиболее распространены:

а) перманганатометрия – применяется реакция окисления веществ раствором перманганата калия KMnO_4 ;

б) йодометрия – окислителем служит раствор йода;

в) дихроматометрия – окисление раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3. Осадительное титрование. Основано на использовании реакций образования малорастворимых соединений. Примером может служить аргентометрия – вариант титриметрического анализа, основанный на реакции осаждения галогенидов серебра:



4. Методы комплексообразования. Наиболее распространенный вариант здесь – комплексонометрия. Этот метод основан на реакции между органическими веществами –

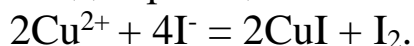
комплексонами и катионами металлов с образованием прочных металлоорганических комплексов.

Способы выполнения титрования

Прямое титрование – представляет собой непосредственное титрование одного раствора другим.

Обратное титрование – заключается в том, что к исследуемому раствору добавляют заведомо избыточное количество реагента, и его непрореагировавший остаток титруют подходящим рабочим раствором. Например, к раствору хлорида прибавляют избыток нитрата серебра AgNO_3 . Его не вступивший в реакции избыток титруют раствором роданида аммония : $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN} \downarrow$.

Заместительное титрование – заключается в том, что к исследуемому раствору добавляют реагент, вступающий с ним в реакцию, и продукт взаимодействия титруют подходящим титрантом. Например, при йодометрическом определении меди (II) к анализируемому раствору добавляют йодид калия. Происходит реакция:



Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Рабочие растворы в титриметрии

Растворы для проведения титриметрического анализа могут готовиться разными способами. По способу приготовления различают стандартные (приготовленные) растворы и стандартизированные (установленные) растворы.

Стандартные растворы готовят из точной навески вещества растворением ее в мерной колбе. Этот способ применим не к любым веществам, а лишь к тем, которые удовлетворяют требованиям:

1. Вещество должно быть химически чистым;
2. Его состав должен строго соответствовать химической формуле;
3. Вещество должно быть устойчиво при хранении.

Этим требованиям удовлетворяют: карбонат натрия Na_2CO_3 , тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Стандартные растворы нередко готовят из **фиксаналов**. Это стеклянные запаянные ампулы, содержащие точно отмеренные количества вещества. Для приготовления раствора содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу.

Стандартизированные растворы готовят приблизительно нужной концентрации с последующим установлением ее точного значения путем титрования соответствующим стандартным раствором. К растворам, требующим стандартизации относятся растворы: гидроксиды натрия и калия (стандартизируются по щавелевой кислоте), серная и соляная кислоты (стандартизируются по тетраборату натрия).

3.2 Концентрации растворов, применяемые в титриметрии

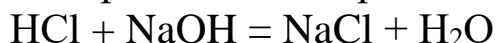
В объемном анализе используют главным образом нормальные растворы.

Нормальность показывает число грамм-эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора. Так, однонормальные (1Н) растворы содержат 1 г-экв. растворенного вещества в литре, полунормальные (0,5Н) – 0,5 г-экв., децинормальные (0,1Н) – 0,1 г-экв., санинормальные (0,01Н) – 0,01 г-экв., миллинормальные (0,001Н) – 0,001 г-экв. в 1 л. Нормальность, кроме того, показывает и число миллиграмм-эквивалентов растворенного вещества в 1 мл раствора. Например, 1Н раствор содержит 1 мг-экв., а 0,5Н раствор – 0,5мг-экв. растворенного вещества в 1 мл.

Для титрования чаще всего используют 0,1Н и 0,02Н растворы; 1Н и 0,5Н растворы малоприспособны для этих целей как слишком концентрированные.

Приготовление нормальных растворов требует умения вычислять грамм-эквиваленты кислоты, основания или соли.

Расчет грамм-эквивалента вещества. Под грамм-эквивалентом вещества понимают количество граммов его, химически равноценное (т.е. эквивалентное) одному грамм-атому или грамм-иону водорода в данной реакции. Например, из уравнения

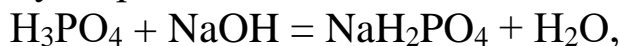


видно, что одна грамм-молекула HCl участвует в реакции одним грамм-ионом H^+ , взаимодействующим с ионом OH^- . Очевидно, в этом случае грамм-эквивалент HCl равен ее грамм-молекуле и составляет 36,5 г.

Однако в различных реакциях количество граммов вещества, соответствующее 1 грамм-атому водорода может отличаться.

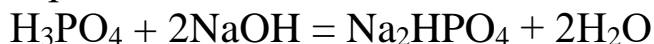
Например, молекулы многоосновных кислот могут участвовать в реакциях как всеми водородными ионами, так и частью их. Поэтому грамм-эквиваленты таких кислот могут быть различны.

Так, каждая молекула ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , участвуя в реакции



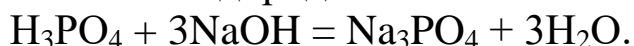
отдает только один ион H^+ и грамм-эквивалент ее равен грамм-молекуле (98,0 г).

В реакции



каждая грамм-молекула кислоты соответствует уже двум грамм-ионам водорода, поэтому грамм-эквивалент ее равен $1/2$ грамм-молекулы, т.е. $98:2 = 49,0$ г.

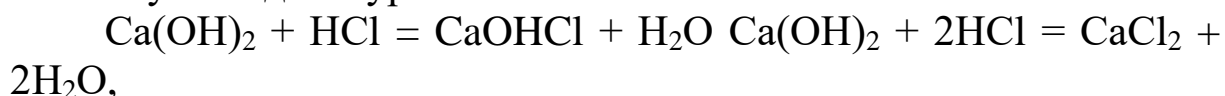
Наконец, молекула H_3PO_4 может участвовать в реакции и тремя ионами водорода:



Понятно, что в этой реакции грамм-молекула H_3PO_4 равноценна трем грамм-ионам H^+ и грамм-эквивалент кислоты равен $98 : 3 = 32,67$ г.

То есть при вычислении грамм-эквивалента кислоты ее молярную массу необходимо делить на число ионов водорода, участвующих в реакции.

Грамм-эквиваленты оснований также зависят от характера реакции. Вычисляя грамм-эквивалент основания, обычно делят грамм-молекулу его на число ионов OH^- , участвующих в реакции, так как один грамм-ион OH^- эквивалентен одному грамм-иону H^+ . Поэтому исходя из уравнений



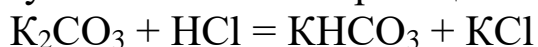
можно заключить, что в первом случае грамм-эквивалент равен

грамм-молекуле, а во втором – $1/2$ грамм-молекулы гидроокиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

При вычислении грамм-эквивалентов солей в реакциях обмена обычно делят грамм-молекулу их на произведение числа ионов металла в молекуле и на его валентность. Однако это правило применяют с учетом поведения соли в реакции. Например, в реакции



молекула карбоната калия K_2CO_3 взаимодействует с двумя ионами H^+ и, следовательно, грамм-эквивалент равен $1/2$ грамм-молекулы поташа. Но в реакции



молекула K_2CO_3 равноценна одному иону H^+ и грамм-эквивалент равен грамм-молекуле K_2CO_3 .

Следовательно, в отличие от грамм-молекулы, грамм-эквивалент кислоты, основания или соли не является постоянным числом, а зависит от реакции, в которой участвует вещество.

Основные расчетные формулы титриметрии. Растворы одинаковой, нормальной концентрации реагируют между собой в одинаковых объемах.

Растворы различной, нормальной концентрации (N_1 и N_2) реагируют в объемах обратно пропорциональных этим концентрациям (V_1 и V_2). Это соотношение является важнейшей формулой объемного анализа.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается сущность титриметрического метода анализа?
2. Основные понятия титриметрии: титрант, титруемое вещество, точка эквивалентности, индикатор.
3. Оборудование титриметрического анализа.
4. Какие реакции применяются в титриметрии, как называются основанные на них титриметрические методы?
5. Стандартные и стандартизированные растворы, способы их приготовления.
6. Вычисления в титриметрии.

7. Задача: какова молярная концентрация эквивалента раствора серной кислоты, если на титрование 10 мл его расходуется 9,5 мл 0,0952 н раствора NaOH?

3.3 Пермарганатометрия

Перманганатометрия – метод титриметрического анализа, основанный на применении реакции окисления веществ раствором перманганата калия KMnO_4 .

Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, щелочной и нейтральной средах.

В кислой среде Mn^{+7} , входящий в состав перманганат-иона MnO_4^- , восстанавливается до Mn^{+2} . Например, если в качестве восстановителя выступает FeSO_4 , то окисление протекает по уравнению

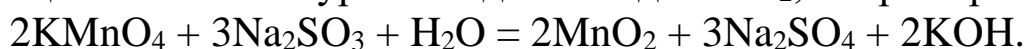


В результате реакции наблюдается обесцвечивание малиновой окраски перманганата.

При этом перманганат-ион принимает пять электронов нов: $\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$. Молярная масса эквивалента KMnO_4 в этом случае равна

$$M_f(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158,04/5 = 31,61 \text{ г/моль}.$$

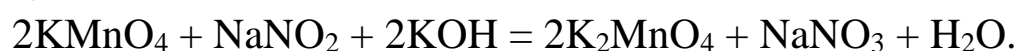
В нейтральной среде Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} , входящего в состав бурого осадка оксида MnO_2 , например:



Марганец (+7) принимает три электрона: $\text{Mn}^{+7} + 3e = \text{Mn}^{+4}$. Молярная масса эквивалента KMnO_4 в этом случае равна:

$$M_f(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/3 = 158,04/3 = 52,681 \text{ г/моль}.$$

В щелочной среде происходит восстановление пермарганат-иона MnO_4^- до пермарганат-иона MnO_4^{+2} , окрашенного в зеленый цвет:



В реакции восстановления участвует один электрон: $\text{Mn}^{+7} + e = \text{Mn}^{+6}$. Молярная масса эквивалента KMnO_4 в этом случае равна

$$M_f(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/1 = 158,03 \text{ г/моль.}$$

Определение восстановителей и окислителей

Являясь вариантом редоксиметрии, перманганатометрия находит применение для определения восстановителей и окислителей. Восстановители определяются прямым титрованием раствором KMnO_4 в сернокислой среде. Так, например, проводится определение железа (II), оксалатов, нитритов, пероксида водорода.

Окислители определяются методом обратного титрования. В этом случае к раствору окислителя прибавляют избыточное количество раствора восстановителя, вступающего с ним в реакцию. Оставшийся после реакции избыток восстановителя титруют раствором перманганата. Например, при анализе минерала пиролюзита (содержит MnO_2) пробу растворяют в сернокислом растворе щавелевой кислоты, избыток которой оттитровывают перманганатом калия.

Вопросы для самоконтроля

1. Перманганатометрия, сущность метода, применение.
2. Как вычисляется молярная масса эквивалента для веществ-участников окислительно-восстановительных реакций? Определите молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя в реакции: $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
3. Условия приготовления рабочего раствора KMnO_4 .
4. Стандартизация рабочего раствора KMnO_4 .
5. Почему перманганатометрию относят к безиндикаторным методам титриметрического анализа?
6. Задача: определите нормальность и титр раствора KMnO_4 , если на титрование 10 мл 0,02н раствора щавелевой кислоты израсходовалось 13,2 мл раствора перманганата.

3.4 Кисотно-основное титрование (метод нейтрализации)

Кислоты и щелочи как рабочие растворы метода

В основе *метода нейтрализации или кислотно-основного титрования* лежит реакция взаимодействия катионов H^+ с анионами OH^- : $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ (реакция нейтрализации).

По этому методу определяют вещества щелочного характера, титруя их кислотами (**ацидиметрия**) или вещества кислотного характера, титруя их щелочами (**алкалиметрия**).

Рабочими растворами метода являются растворы сильных кислот (обычно HCl , H_2SO_4) и щелочей (NaOH , KOH). Эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стандартным растворам, поэтому их растворы нельзя приготовить по точной навеске. Для установления точной концентрации кислот обычно применяют тетраборат натрия (буру) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, карбонат натрия (соду) Na_2CO_3 , а для растворов щелочей – щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, янтарную кислоту.

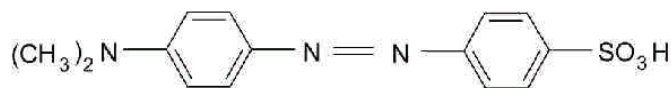
Для приготовления рабочих растворов пользуются также фиксаналями. Это позволяет сразу получить титрованный раствор. Но следует помнить, при долгом хранении фиксаналов возможно взаимодействие щелочей со стеклом ампулы. Кроме этого, при хранении растворов щелочей, они поглощают углекислый газ из воздуха. Растворы кислот, напротив, устойчивы при хранении.

Кислотно-основные индикаторы

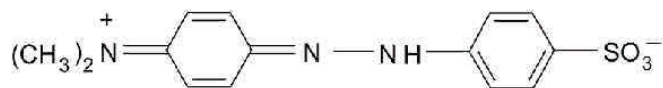
В качестве индикаторов в методе нейтрализации применяются вещества, изменяющие окраску при смене кислотности среды. Наиболее распространенными среди них являются метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Кислотно-основные индикаторы представляют собой органические вещества, существующие в виде таутомерных форм, находящихся в равновесии друг с другом и имеющим разную окраску. Изменение окраски индикатора происходит в результате обратимой внутримолекулярной перегруппировки – таутомерного превращения, происходящего под действием кислотности среды. Окраска кислотно-основного индикатора обусловлена таутомерной формой, преобладающей в растворе при данном значении pH . Например, для индикатора метилового оранжевого

Метиловый оранжевый



желтый цвет



красный цвет

Глаз человека имеет ограниченную способность к восприятию окраски и перестает замечать присутствие одной из окрашенных форм в присутствии с другой, если ее концентрация примерно в 10 раз меньше. Поэтому окраска индикатора изменяется не при определенном значении pH, а в пределах интервала значений pH.

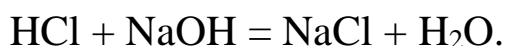
Интервал pH, в пределах которого индикатор меняет свою окраску, называется **интервалом перехода индикатора**. Для метилового оранжевого его значение 3,1–4,4. При pH 3,1 и меньше глаз человека видит красную окраску, при значении 4,4 и выше – желтую. Индикатор фенолфталеин имеет интервал перехода 8,0–10,0. При этом окраска меняется из бесцветной в малиновую. Метиловый красный меняет окраску из красной в желтую в интервале pH 4,2–6,2. Бромтимоловый синий – в интервале 6,0–7,6 (желтая – синяя).

Кривая титрования

Графическая зависимость, выражающая изменение pH титруемого раствора при изменении объема прибавленного титранта, называется **кривой титрования**. Эту кривую можно рассчитать теоретически, используя формулы расчета pH или построить экспериментально, измеряя pH в ходе титрования.

Построим кривую титрования сильной кислоты раствором сильного основания.

Пусть титруется 10 мл 0,1н раствора HCl 0,1н раствором NaOH:



От начала титрования и до точки эквивалентности pH определяется концентрацией в растворе сильной кислоты – HCl . В точке эквивалентности в растворе присутствуют соль $NaCl$ и вода, pH раствора нейтральный. После точки эквивалентности, когда вся кислота оттитрована, pH определяется концентрацией добавленной щелочи $NaOH$.

Выбор индикатора

Построение кривой титрования позволяет решить проблему выбора индикатора. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить до наступления точки эквивалентности или после нее. Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования.

Графический способ выбора индикатора представлен на рисунке 6. На кривую титрования наносят интервал перехода индикатора. Для данного титрования применим тот индикатор, интервал перехода которого лежит в пределах скачка титрования.

Среди индикаторов для титрования можно использовать фенолфталеин и метиловый оранжевый. Это несмотря на то, что интервалы их перехода не совпадают с точкой эквивалентности при $pH = 7$. Так, при титровании с метиловым оранжевым pH 4 достигается в тот момент, когда оттитровано 9,99 мл раствора кислоты, поэтому индикаторная ошибка титрования будет незначительная. Индикатор тропеолин 00 не подходит для данного титрования, интервал его перехода находится за пределами скачка титрования.

Применение кислотно-основного титрования

Кислотно-основное титрование применяется для определения кислотности и щелочности самых разных объектов: воды, почвы, продукции сельского хозяйства.

Титруемая кислотность пищевых продуктов является важным показателем их качества. Кислотность молока и кисломолочных продуктов определяется титрованием пробы продукта раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина до появления розовой окраски. Кислотность выражают в градусах Тернера ($^{\circ}T$). Один градус Тернера ($^{\circ}T$) соответствует объему (мл) 0,1н раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование 100 мл исследуемого продукта. Норма для кислотности молока составляет 17–18 $^{\circ}T$, для кефира

85–120°Т.

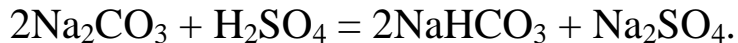
Подобный метод применяется и для определения кислотности хлебобулочных и мучных кондитерских изделий. Под градусом кислотности понимают объем 0,1н раствора гидроксида натрия, необходимый для нейтрализации кислот, содержащихся в 100 г изделия. Измельченный образец смешивают с дистиллированной водой, растирают до однородного состояния, выдерживают определенное время, периодически встряхивая, затем фильтруют через марлю и полученный фильтрат подвергают титриметрическому анализу.

Кислотность фруктовых соков также определяется методом титрованием всех содержащихся в пробе фруктовых кислот 0,1 н раствором гидроксида натрия с применением индикатора фенолфталеина. Кислотность выражают в процентах с пересчетом на ту кислоту, которая преобладает в исследуемом продукте. Для соков из семечковых и косточковых плодов пересчет ведут на яблочную кислоту, для ягодных соков – на лимонную, для винограда – на винную. Метод применим для светлоокрашенных соков. Для титрования красных соков используют лакмусовую бумагу. По ходу титрования на нее наносят капли жидкости стеклянной палочкой. Титрование заканчивают, когда лакмусовая бумажка от нанесенной капли перестанет краснеть. Тот же метод используется для определения кислотности плодов. Различие лишь в пробоподготовке, которая требует измельчения образца, смешивания с дистиллированной водой, выдерживания при нагревании на водяной бане и отфильтровывания жидкой фазы, аликвота которой и подвергается титрованию.

В агрохимических исследованиях метод кислотно-основного титрования используется, например, для определения гидролитической кислотности почвы. Это форма потенциальной кислотности, которая проявляется при обработке почвы раствором гидролитически щелочной соли – ацетата натрия. Метод основан на том, что при взаимодействии раствора CH_3COONa с почвой образуется уксусная кислота (в результате реакции $\text{ППК-H}^+ + \text{CH}_3\text{COONa} = \text{ППК-Na}^+ + \text{CH}_3\text{COOH}$), которая оттитровывается щелочью. При проведении анализа почву смешивают с 1н раствором CH_3COONa , выдерживают для

протекания обменной реакции, отфильтровывают жидкую фазу и титруют аликвоту фильтрата 0,1 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. По результатам титрования рассчитывают гидролитическую кислотность в мг-экв./100 г почвы.

Другим примером применения кислотно-основного титрования в анализе почв является определение щелочности почвы (общей, карбонатной и бикарбонатной). Метод заключается в последовательном титровании водной вытяжки из почвы 0,02н раствором серной кислоты сначала до pH 8,3 (индикатор фенолфталеин), а затем до pH 4,4 (индикатор – метиловый оранжевый). Карбонатная щелочность вызвана наличием в почве карбоната натрия и обнаруживается в водных вытяжках солончаков и солонцов, имеющих содовое засоление. Бикарбонатная щелочность обусловлена содержанием гидрокарбонатов. Титрование в присутствии фенолфталеина проводят до исчезновения розовой окраски. Это соответствует моменту, когда карбонат переходит в гидрокарбонат, т.е. оттитровывается наполовину:



Поэтому при вычислении объем затраченной на титрование кислоты нужно умножить на 2. Содержания ионов CO_3^{2-} выражают в мг-экв./100 г почвы.

Дальнейшее титрование проводят, прибавив индикатор метиловый оранжевый, до смены окраски из желтой в розовую. При этом происходит нейтрализация гидрокарбонат-ионов:



Объем кислоты, затраченный на титрование гидрокарбонатов, определяют по разности титрований с метиловым оранжевым и фенолфталеином. Эту величину используют при расчете содержания HCO_3^- в анализируемой почве (бикарбонатная щелочность, мг-экв./100 г почвы).

Общую щелочность рассчитывают, используя суммарный объем серной кислоты, затраченный на оба титрования.

Вопросы для самоконтроля

1. Сущность кислотно-основного титрования, область

применения.

2. Рабочие растворы метода нейтрализации, их приготовления, установление концентрации.

3. Кисотно-основные индикаторы, механизм смены окраски. Интервал перехода индикатора.

4. Кривые титрования. Выбор индикатора по кривой титрования.

5. **Задача:** некоторое количество образца калийной щелочи растворили в мерной колбе емкостью 500 мл; на титрование 20 мл полученного раствора расходуется 21,8 мл 0,2078 М раствора HCl . Сколько г KOH содержал образец?

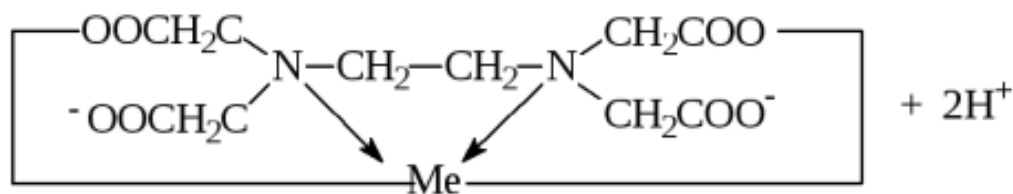
6. *Задача:* сколько процентов HNO_3 содержит концентрированная азотная кислота, если после растворения 9,7770 г ее в мерной колбе на 1 л на титрование 25 мл 0,1040 н раствора NaOH израсходовано 25,4 мл полученного раствора HNO_3 ?

3.5 Комплексонометрия

Комплексонометрия – метод титриметрического анализа, в основе которого лежит реакция образования внутрикомплексных соединений с органическими веществами, называемыми комплексоном.

Среди этих веществ в титровании наибольшее распространение получил так называемый комплексон III – двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (кратко ЭДТА), известный также под торговым названием трилон Б.

ЭДТА образует прочные растворимые внутрикомплексные соединения со многими катионами металлов. При этом металл замещает атомы водорода карбоксильных групп, а также связывается с атомами азота посредством координационной связи:



Раствор ЭДТА всегда является титрантом, т.е. помещается в

бюретку.

На протекание реакции существенно влияет кислотность среды. Так, при определении катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} титрование проводится в щелочной среде, которая создается аммиачным буферным раствором (смесь $NH_4OH + NH_4Cl$). Катионы Fe^{3+} титруются в кислом растворе.

Индикаторы в комплексонометрии

Комплексонометрическое титрование проводится в присутствии специальных индикаторов – органических красителей. Их называют металлоиндикаторами, т.к. они образуют интенсивно окрашенные комплексные соединения с металлами. Наиболее распространенные из них: эриохром черный Т и мурексид.

При добавлении индикатора эриохрома черного Т к анализируемому раствору, например раствору соли кальция в щелочной среде, образуется металлоиндикаторный комплекс винно-красного цвета. При титровании раствором ЭДТА металлоиндикаторный комплекс разрушается и образуется более прочный комплекс металла с комплексоном. Индикатор, выделяясь в свободном виде, сообщает раствору синюю окраску. Схематично эти процессы можно изобразить:

$Ca^{2+} + Ind \rightarrow CaInd$ (металлоиндикаторный комплекс, винно-красный)

$CaInd + ЭДТА \rightarrow CaЭДТА + Ind$ (индикатор, синий)

Индикатор мурексид также образует окрашенные комплексы с металлами. Так, с катионами Ca^{2+} образуется соединение красного цвета, с катионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} – желтого. Окраска индикатора в точке эквивалентности фиолетовая (щелочная среда).

Рабочий раствор комплексонометрии

Рабочий раствор ЭДТА готовят растворением $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2$ в воде. Точную концентрацию раствора устанавливают по раствору сульфата магния из фиксанала или хлорида цинка, полученного растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте. Часто растворы ЭДТА готовят из фиксанала. Растворы устойчивы при хранении.

Применение комплексонометрии

Метод комплексонометрического титрования наиболее известен как метод определения общей жесткости воды (сумма Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг-экв./л). По этому методу пробу воды титруют раствором ЭДТА в щелочной среде, создаваемой аммиачным буферным раствором, с индикатором эриохромом черным Т до перехода окраски из винно-красной в синюю. Обнаружение кальция проводят в сильнощелочной среде, создаваемой раствором NaOH , в присутствии индикатора мурексида, меняющего окраску из красного в фиолетовую. Содержание магния рассчитывают по результатам разности объемов ЭДТА, затраченного на титрование суммы кальция и магния (с индикатором эриохромом черным Т) и титрования кальция (с индикатором мурексидом).

Обнаружение этих элементов как в сумме, так и отдельно, проводят также в почвенной водной вытяжке. При анализе минералов (известняка, доломита, магнезита) комплексонометрическое определение кальция и магния выполняют после отделения кремниевой кислоты и полуторных оксидов.

Жесткость воды

Жесткостью воды называется совокупность свойств, обусловленных концентрацией в ней щелочноземельных элементов, преимущественно ионов кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}).

С 1 января 2014 года в России введен Национальный стандарт ГОСТ 31865-2012. «Вода. Единица жесткости», согласно которому жесткость воды выражается в градусах жесткости ($^{\circ}\text{Ж}$). Градус жесткости соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной $1/2$ его моля, выраженной в мг/дм³ (или мг/л) ($1^{\circ}\text{Ж} = 1 \text{ мг-экв./л} = 1/2 \text{ моль/м}^3$). Таким образом, 1 мг-экв./л жесткости соответствует 1 ммоль/л.

Жесткость воды оценивают суммой мг-эквивалентов ионов кальция и магния. Зная, что эквивалентная масса ионов кальция равна 20,04 г/моль (масса $1/2$ моля кальция), а ионов магния 12,16 г/моль (масса $1/2$ моля магния), легко рассчитать жесткость (Ж) данной воды по концентрациям этих ионов.

Жесткость воды колеблется в широких пределах в зависимости от источника воды, его географического положения, глубины и расположения водоносного слоя, годового объема осадков, времени года.

По значению жесткости природные воды подразделяют на следующие группы:

мягкие – с жесткостью до 4 мг-экв./л;

умеренно жесткие (среднежесткие) – с жесткостью от 4 до 6 мг- экв./л;

жесткие – с жесткостью до 12 мг-экв./л;

очень жесткие – с жесткостью выше 12 мг-экв./л.

В общем виде жесткость воды рассчитывают по формуле:

$$Ж = \frac{m}{M_{\Sigma} \cdot V}, \text{ мг - экв / л } , \quad (28)$$

где m – масса соли или иона, мг;

M_{Σ} – молярная масса эквивасолиентов или иона, г/моль;

V – объем воды, л.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие вещества называются комплексонами? В чем сущность реакции взаимодействия комплексона III с катионами металлов?

2. Что такое металлоиндикаторы? Принцип их работы при комплексонометрическом титровании.

3. Применение комплексонометрии для определения общей жесткости воды.

4. *Задача:* рассчитайте жесткость воды, если на титрование 100 мл её в присутствии эриохрома черного Т затрачено 9,5 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л.

5. *Задача:* на титрование 100 мл воды в присутствии индикатора эриохрома черного Т израсходовано 12,1 мл раствора ЭДТА, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,01 моль/л. Вычислите массу кальция в 1 л воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия: учебник/ Под ред. А.А.Ищенко – Москва: Academia, 2017. – 512 с.
2. Александрова, Э.А. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Химические методы анализа: учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. – Люберцы: Юрайт, 2016. – 551 с.
3. Алов, Н.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х т. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник / Н.В. Алов. – Москва: Академия, 2012. – 768 с.
4. Булатов, М.И. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ: учебник / М.И. Булатов, А.А. Ганеев и др. – Санкт-Петербург: Лань, 2019. – 584 с.
5. Валова В.Д. (Копылова), Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: практикум / В.Д. Валова (Копылова). – Москва: Дашков и К, 2013.– 200 с.
6. Вершинин, В.И. Аналитическая химия: учебник/ В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – СПб.: Лань, 2017. – 428 с.
7. Вершинин, В.И. Аналитическая химия: учебник/ В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – Санкт-Петербург: Лань, 2019. – 428 с.
8. Грибанова, О.В. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / О.В. Грибанова. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2019. – 416 с.
9. Дунаев, С.Ф. Общая химия: учебник / С.Ф. Дунаев. – Москва: Академия, 2018. – 160 с.
10. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / Под ред. В.В. Денисова, В.М.Таланова – Ростов-на-Дону: Феникс, 2018. – 144 с.
11. Глинка, Н.Л. Общая химия. В 2 ч. Часть 2: учебник для академического бакалавриата / Н.Л. Глинка. – Люберцы: Юрайт, 2016. – 380 с.
12. Нараев, В.Н. Общая химия: учебное пособие /В.Н. Нараев, Е.А. Александрова, Т.Б. Пахомова. – Санкт-Петербург: Лань, 2018. – 164 с.

13. Росин, И.В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Т. 1. Общая химия: учебник для академического бакалавриата / И.В. Росин, Л.Д. Томина. – Люберцы: Юрайт, 2016. – 426 с.

Приложение 1

Названия кислот и их кислотных остатков

Кислота		Анион кислотного остатка	
формула	название	формула	название
HCl	хлороводородная (соляная)	Cl^{-1}	хлорид
HI	йодоводородная	I^{-1}	йодид
HBr	бромоводородная	Br^{-1}	бромид
HF	фтороводородная (плавиковая)	F^{-1}	фторид
HClO_4	хлорная	ClO_4^{-1}	перхлорат
HClO_3	хлористая	ClO_3^{-1}	хлорат
HClO_2	хлорноватая	ClO_2^{-1}	хлорит
HClO	хлорноватистая	ClO^{-1}	гипохлорит
Аналогично для Br и I			
HMnO_4	марганцевая	MnO_4^{-1}	перманганат
H_2SO_4	серная	SO_4^{-2}	сульфат
H_2SO_3	сернистая	SO_3^{-2}	сульфит
H_2S	сероводородная	S^{-2}	сульфид
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	тиосерная	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	тиосульфат
H_2CrO_4	хромовая	CrO_4^{-2}	хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	двухромовая	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	бихромат
HNO_3	азотная	NO_3^{-1}	нитрат
HNO_2	азотистая	NO_2^{-1}	нитрит
H_3PO_4	ортофосфорная	PO_4^{-3}	ортофосфат
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	двуфосфорная	$\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$	дифосфат
H_3AsO_4	мышьяковая	AsO_4^{-3}	арсенат
H_2CO_3	угольная	CO_3^{-2}	карбонат
H_2SiO_3	кремневая	SiO_3^{-2}	силикат
H_3BO_3	ортоборная	BO_3^{-3}	ортоборат
HCN	циановодородная	CN^{-1}	цианид

Приложение 2

Тривиальные и технические названия некоторых веществ

Na_2CO_3	Сода кальцинированная
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	сода кристаллическая
NaHCO_3	сода пищевая (питьевая, двууглекислая)
NaOH	едкий натр, каустическая сода, каустик
Na_2SiO_3	жидкое стекло
$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	криолит
NaCl	поваренная соль (каменная, пищевая)
K_2CO_3	поташ
KOH	едкое кали
KClO_3	бертолетова соль (хлорат калия)
CaCO_3	мел, известняк, мрамор
CaO	негашеная известь
Ca(OH)_2	гашеная известь, известковая вода
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	гипс
Fe_3O_4	железная окалина
FeCl_3	хлорное железо
FeCl_2	хлористое железо
FeS_2	пирит, железный колчедан
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	медный купорос
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	малахит
NH_3	аммиак
NH_4Cl	нашатырь
$\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	нашатырный спирт
NH_4NO_3	аммиачная селитра
NaNO_3	натриевая селитра
KNO_3	калиевая селитра
CO	угарный газ
CO_2	углекислый газ, угольный ангидрид
SO_3	серный ангидрид
SO_2	сернистый ангидрид, сернистый газ
SiO_2	кварц, песок, кремнезем, силикагель

Учебное издание

**Блинохватова Юлия Владимировна,
Нуштаева Алла Владимировна,
Кузнецов Александр Юрьевич,
Чекаев Николай Петрович**

ХИМИЯ

Часть 1

Неорганическая и аналитическая химия

Учебное пособие

**Компьютерная верстка – Ю.В. Блинохватовой
Корректор – Л.А. Артамонова**

**Дата подписания к использованию 11.04.2022 Уч. Изд. л. 6,03
№ 1 в реестре электронных ресурсов ПГАУ.
Объем издания 1,82 Мб**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Пензенский государственный
аграрный университет» 440014, г. Пенза, ул. Ботаническая, 30,
www.pgau.ru**