

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет»
Институт торговли и сферы услуг

«ОБЩАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
Методические указания и варианты контрольных работ
для студентов заочной формы обучения

Дисциплина Б1.О.12. Общая и аналитическая химия
индекс и наименование дисциплины в соответствии с ФГОС ВПО и учебным планом

Направление 19.03.04 – технология продукции и организация общественного
питания

шифр и наименование направления

Профиль 19.03.04.30 Технология организации ресторанной деятельности
шифр и наименование профиля

Институт торговли и сферы услуг

Кафедра Технологии и организации общественного питания

Красноярск 2023

УДК 546 (075.8)

ББК

Общая и аналитическая химия: метод указания и варианты контрольных работ для студентов заочной формы обучения / Сибирский федеральный университет; институт торговли и сферы услуг; сост. Л.В. Наймушина. - Красноярск, 2023. - 119 с.

Составитель:

к.х.н., доцент кафедры ТООП ИТиСУ СФУ
Л.В. Наймушина

© Сибирский федеральный университет

ОГЛАВЛЕНИЕ

		Стр.
Введение		4
Общие указания		4
ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО РАЗДЕЛАМ КУРСА		6
Тема I	Строение атома и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева	6
	Вопросы для самоконтроля	11
Тема II	Химическая связь. Классификация химических реакций	12
	Вопросы для самоконтроля	22
Тема III	Основные классы химических соединений	23
	Вопросы для самоконтроля	35
Тема IV	Растворы	36
	Вопросы для самоконтроля	43
Тема V	Введение в аналитическую химию: основы идентификации соединений.	44
	Вопросы для самоконтроля	50
Тема VI	Гравиметрические методы анализа соединений	50
	Вопросы для самоконтроля	58
Тема VII	Титриметрические методы анализа соединений	59
	Вопросы для самоконтроля	73
Тема VIII	Физико-химические методы анализа. Хроматографические методы разделения сложных веществ	74
	Вопросы для самоконтроля	82
Тема IX	Спектральные методы анализа соединений	82
	Вопросы для самоконтроля	93
Общие указания «О порядке выполнения контрольной работы»		94
Перечень вопросов и задач к контрольным работам по общей и аналитической химии		95
ПРИЛОЖЕНИЯ	Приложение 1. Относительная электроотрицательность элементов (ОЭО)	111
	Приложение 2. Константы диссоциации слабых электролитов	112
	Приложение 3. Произведение растворимости некоторых малорастворимых электролитов	113
	Приложение 4. Стандартные электродные потенциалы φ° в водных растворах	114
	Приложение 5. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водных растворах при 25 ⁰ С	116
	Приложение 6. Латинские корни некоторых элементов и их звучание в анионном комплексе в качестве комплексообразователя	117
Библиографический список		118

ВВЕДЕНИЕ

Химия - наука о веществах, их свойствах, превращениях друг в друга и явлениях, сопровождающие эти превращения. Относясь к числу фундаментальных наук, химия широко проникает в сферу производственных технологий, в том числе и пищевых. Будущий специалист – инженер-технолог общественного питания - должен владеть знаниями общих законов химии, основ атомно-молекулярного учения, теории химической связи и теории электролитической диссоциации; иметь представления о кинетических закономерностях протекания химических реакций, уметь ориентироваться в сложном мире различных соединений, в том числе являющихся ингредиентами пищевого сырья, полуфабрикатов и готовой продукции питания.

В специальной литературе все большее внимание уделяется микроэлементному составу пищевых рационов, получению продуктов с заранее заданными свойствами, улучшению их качества и сохранению питательных свойств. Знание теоретических основ общей и аналитической химии, а также владение приемами химического лабораторного практикума позволит будущим специалистам осознанно подходить к технологическим аспектам приготовления продуктов питания и составления правильного рациона.

Данное пособие предназначено для оказания методической помощи студентам заочной и ускоренной форм обучения при изучении курса «Общая и аналитическая химия» и выполнении контрольной работы по данной дисциплине.

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

В соответствии с учебными планами заочной и ускоренной форм обучения для изучения дисциплины «Общая и аналитическая химия» студентами бакалавриата по направлению подготовки 19.03.04 – технология продукции и организация общественного питания отводятся лекционные и лабораторные занятия в объеме не более 25% от необходимого. В основном, обучение базируется на самостоятельной работе, которая складывается из следующих этапов:

- изучение материала по учебникам и учебным пособиям;
- заочное выполнение контрольной работы.

Самостоятельная работа с книгой. Самостоятельное изучение химии по книге или учебному пособию следует рассматривать как основную работу при изучении дисциплины. Осваивать материал курса нужно по темам с учетом вопросов в программе. При первом чтении не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнении реакций, но старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также выявить трудные и неясные места. Внимательно читайте текст, выделенный жирным шрифтом. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления химических уравнений. При этом глубже вникайте в сущность вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные явления и факты. Такой подход к изучению вопроса способствует более

глубокому и прочному усвоению материала. Также для лучшего понимания необходимо завести рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий химии, незнакомые химические термины и названия веществ, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы. В случае, когда материал поддается логической систематизации, составляйте схемы, графики, диаграммы, таблицы. Они облегчают запоминание и уменьшают объем конспектируемого материала. При повторении материала (в период подготовки к экзамену) краткий конспект курса будет необходим и полезен. Изучение курса должно сопровождаться выполнением упражнений, тестовых заданий, решением типовых задач по каждому разделу. Решение задач – один из лучших способов самоконтроля прочности усвоения теоретического материала.

Выполнение контрольной работы. Студент заочной и ускоренной форм обучения в процессе изучения курса общей и аналитической химии должен выполнить заочно контрольную работу и пройти по ней устное собеседование с преподавателем-рецензентом. К выполнению контрольной работы приступают в момент, когда изучена нужная часть курса и разобраны решения примеров, приведенных перед задачами к конкретным темам контрольного задания.

В контрольной работе решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть кратко, но четко обоснованы. Исключение составляют случаи, где по существу вопроса такая мотивировка не требуется (к примеру, составление электронных / графических формул атомов или уравнений химических процессов). При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Студент выполняет свой вариант контрольной работы в соответствии с требованиями на стр. 94. В конце работы приводят список использованной литературы.

Контрольная работа должна быть сдана студентом до начала сессии. Если работа рецензентом возвращена, то до сдачи экзамена она должна быть доработана с учетом замечаний.

Во время сессии студенты слушают обзорные лекции, где дается наиболее трудный для понимания материал программы, и выполняют лабораторно-практические работы, предусмотренные учебным планом. Лабораторный практикум считается выполненным, если студент отработал все лабораторные работы, сделал отчет по ним и ответил на вопросы преподавателя при их защите.

Изучение курса завершается экзаменом. Студент считается допущенным к экзамену при выполнении им всех необходимых требований: наличия защиты по лабораторному практикуму и пройденному устному собеседованию по контрольной работе.

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО РАЗДЕЛАМ КУРСА

ТЕМА I. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Понятие химического элемента. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева. Модели строения атома Томсона, Резерфорда, Резерфорда-Бора. Современные квантово-механические представления о строении атома: описание поведения электронов атома с позиций волновой функции и уравнения Шредингера. Строение атома и квантовые числа. Строение атома и Периодическая система элементов. Радиусы атомов. Строение электронной оболочки и свойства элементов. Энергия ионизации атомов. Сродство к электрону

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении данной темы студентам следует ознакомиться с понятием атома химического элемента и формулировками Периодического закона (времен Д.И. Менделеева и современной формулировкой). Необходимо разобраться в построении периодической системы элементов, которая является графическим выражением Периодического закона. Обратите внимание на два основных принципа, заложенных Д.И. Менделеевым в построении периодической системы: закономерного сходства – элементов группы (вертикальные ряды) и закономерного различия – элементов в периодах (горизонтальные ряды). Свойства любого элемента нужно научиться рассматривать по его месту в периодической системе.

Следует усвоить, что основные закономерности периодической системы (периодическое изменение свойств элементов, наличие главной и побочной подгруппы, периодическое изменение атомных и ионных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности) объясняют, исходя из современных представлений о строении атомов. Следует разобраться, что с современных квантово-механических позиций электрон рассматривают и описывают как микрочастицу, одновременно обладающую свойствами частицы и волны и что в этом случае поведение электрона описывают с помощью волновой функции Шредингера. Волновая функция позволяет определить наиболее вероятную область пространства пребывания электрона - орбиталь или атомную орбиталь. Уясните, что орбиталь представляет собой область с повышенной электронной плотностью, а электрон представляется в виде электронного облака. Следует понять, что термин «орбиталь» определяет не только пространственную форму распределения электрона, но и энергию электрона. Разберитесь понятие квантового числа и набора квантовых чисел, применяемых для описания орбиталей и электронов. Самостоятельно сделайте заключение о

принципиальной значимости квантовых чисел в теории атома и в раскрытии физического смысла Периодического закона.

Обратите внимание на правила и принципы, которые определяют порядок заполнения электронами атомных орбиталей: правило Клечковского, Хунда, принцип Паули. Научитесь самостоятельно писать электронные и графические формулы химических элементов и их ионов. Проведите разграничение понятий: радиус атома и радиус иона; потенциал ионизации и сродство к электрону, основное и возбужденное состояние атома.

Краткий теоретический материал

Квантовые числа. Для описания орбиталей и электронов атома используются квантовые числа (для описания орбиталей – три квантовых числа, для описания электронов – четыре). Набор квантовых чисел n , l , m и их вариация характеризуют состояние электронов любого атома периодической системы:

Главное квантовое число – n – определяет энергию электрона в поле его ядра или определяет порядок (номер) электронного слоя (уровня) от ядра в атомах. Главное квантовое число принимает только положительные, целочисленные значения – 1, 2, 3, 4 и т.д. Максимальное число электронов энергетического уровня равно $2n^2$. В соответствии с этим правилом максимальное число электронов первого энергетического уровня равно 2: $1s^2$, второго – 8: $2s^2, 2p^6$, третьего – 18: $3s^2, 3p^6, 3d^{10}$; четвертого – 32: $4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}$ и т.д.

Орбитальное квантовое число – l – характеризует форму электронного облака. l может принимать целочисленные значения от 0 до $n-1$. Принято цифровым значениям орбитального квантового числа присваивать буквенные обозначения, характеризующие форму орбитали: 0 – s, 1 – p, 2 – d, 3 – f, 4 – g (табл.1).

Таблица 1. – Характеристики атомных орбиталей

№ n/n	Обозначение атомной орбитали	Значение орбитального квантового числа	Форма атомной орбитали	Максимальное число электронов
1	s	0	сферическая	2 (s^2)
2	p	1	гантелеобразная	6 (p^6)
3	d	2	четырёхлепестковая	10 (d^{10})
4	f	3	-	14 (f^{14})

Магнитное квантовое число – m – определяет ориентацию электронного облака в пространстве, принимает значения от $-l$ до $+l$. В графической формуле каждая ориентация электронного облака обозначается одной клеточкой. В каждой клеточке в соответствии с принципом Паули (см. ниже) не может быть более двух электронов. Так для 3 p – атомных орбиталей (орбитальное квантовое число $l = 1$) магнитное квантовое число принимает значения: -1, 0, +1, т.е. возможно три ориентации в магнитном поле (по направлениям координатных осей (x, y, z)).

Спиновое квантовое число - m_s . Спин электрона характеризует вращение его вокруг собственной оси (spin – кручение). Спиновое квантовое число может иметь только два значения: $m_s = +1/2$, $m_s = -1/2$. Положительное и отрицательное значения спина связаны с его направлением. В графических формулах элемента принято обозначать вращение электрона по часовой стрелке - \downarrow и значением спинового квантового $m_s = +1/2$; вращение электрона против часовой стрелки - \uparrow и значением спинового квантового $m_s = -1/2$;

Правила заполнения электронами атомных орбиталей. Электроны в атоме распределяются по энергетическим уровням и подуровням не произвольно, а в соответствии с определенными принципами и правилами.

- 1) Правило Клечковского В.Н., которое определяет последовательность распределения электронов: *в многоэлектронных атомах элементов заполнение электронных оболочек происходит в порядке возрастания суммы главного квантового числа и орбитального квантового числа, т.е. в порядке возрастания суммы $n + l$; при равенстве этих сумм для двух подуровней первым заполняется подуровень с меньшим значением n .*

Если расположить орбитали в порядке возрастания энергии, то получим следующий ряд: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$.

- 2) Принцип Паули: *в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.*
- 3) Правило Хунда - *определяет распределение электронов по орбиталям в пределах подуровня: устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спинового числа будет максимальным.* Из этого правила следует, что сначала заполняются все орбитали подуровня по одному электрону, а уже потом идет заполнение вторым электроном с противоположным значением m_s .

Знать распределение электронов в атоме необходимо, т.к. от этого зависят химические свойства элементов, электроны внешнего и незаполненного предвнешнего уровня участвуют в образовании химических связей, и их называют валентными электронами.

Современная формулировка Периодического закона: свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Рассмотрим особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов периодической системы:

1. Номер периода совпадает с максимальным значением главного квантового числа для элементов данного периода, т.е. начало каждого периода совпадает с началом нового электронного слоя.
2. Каждый период начинается с элементов (водорода и щелочных металлов), для которых наружная оболочка состоит из одного электрона ns^1 .

3. Завершается любой период благородным газом с октетной (кроме гелия) внешней электронной оболочкой ns^2, np^6 при $n > 1$.
4. У типических элементов и элементов главных подгрупп, непосредственно следующих за типическими по вертикали, заполняются либо внешние ns – орбитали, либо внешние np – орбитали. Элементы с заселяющимися ns -орбиталями называются s -элементами, а те, для которых характерно заполнение np - орбиталей, именуется p - элементами. У элементов побочных подгрупп, включая побочную подгруппу VIII группы, происходит заполнение внутренних $(n-1) d$ - орбиталей (если не считаться с отдельными провалами электронов). Они называются d -элементами или переходными металлами в отличие от s - и p - металлов, которые называются простыми металлами.
5. Для лантаноидов и актиноидов характерно заполнение глубинных $(n-2) f$ - орбиталей (соответственно $4f$ - и $5f$ - орбиталей). Поэтому лантаноиды и актиноиды относят к f - элементам.
6. Для элементов-аналогов наблюдается одинаковое число электронов на одноименных орбиталях при разных значениях главного квантового числа. Поэтому физический смысл периодического закона заключается в периодическом изменении свойств элементов в результате периодически возобновляющихся сходных электронных оболочек атомов при последовательном возрастании значений главного квантового числа.

Орбитальные радиусы атома – это расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума функции радиального распределения электронной плотности. Для любого атома может быть только один орбитальный радиус в нормальном состоянии и сколько угодно значений орбитального радиуса в возбужденных состояниях. Изменение эффективных радиусов атомов носит периодический характер. В периодах по мере роста заряда ядра эффективные радиусы атомов уменьшаются, т.к. происходит стягивание электронных слоев к ядру (при постоянстве их числа для данного периода). В подгруппах Периодической системы эффективные радиусы атомов увеличиваются из-за роста числа электронных слоев.

Потенциал ионизации атома - энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона из атома в его нормальном состоянии. Это есть потенциал ионизации первого порядка. Для многоэлектронных атомов в принципе существует столько энергий ионизации, сколько электронов в атомах.

Сродство к электрону - энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому.

Примеры решения типовых задач

Задача 1. Записать электронные формулы атомов элементов с зарядом ядра: а) 8; б) 15; в) 23. Составить графические схемы заполнения электронами валентных орбиталей этих атомов. Сколько неспаренных электронов содержат эти атомы в невозбужденном состоянии?

Решение. 1) Заряд ядра атома соответствует номеру этого элемента в Периодической системе. Заряд атома равен числу электронов. В соответствии с правилом Клечковского запишем электронные формулы атомов:

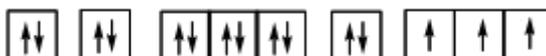
- а) ${}^8\text{O}$: $1s^2 2s^2 2p^4$;
 б) ${}^{15}\text{P}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$;
 в) ${}^{23}\text{V}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$.

2) Графические схемы атомов составим согласно правилу Хунда и принципу Паули:

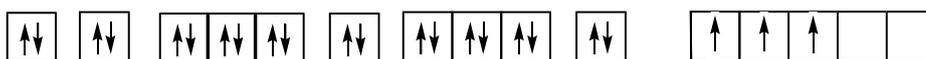
- а) ${}^8\text{O}$: два неспаренных электрона:



- б) ${}^{15}\text{P}$: три неспаренных электрона:



- в) ${}^{23}\text{V}$: три неспаренных электрона:

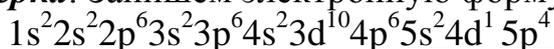


Задача 2. Структура валентного электронного слоя атома элемента выражается формулой: а) $5s^2 5p^4$; б) $3d^5 4s^1$. Определить порядковый номер и название элемента.

Решение.

а) Из структуры валентного слоя $5s^2 5p^4$ видно, что главное квантовое число для него равно пяти ($n=5$), значит, элемент находится в пятом периоде. Сумма валентных электронов равна 6, значит, элемент находится в 6 группе главной подгруппе, т.к. относится к p - элементам. Это - теллур ${}^{52}\text{Te}$.

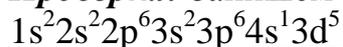
Проверка: Запишем электронную формулу ${}^{52}\text{Te}$:



валентный слой

б) Из структуры валентного слоя $3d^5 4s^1$ главное квантовое число равно четырем ($n=4$), элемент находится в четвертом периоде. Число валентных электронов равно шести, элемент находится в шестой группе и побочной подгруппе, т.к. является d - элементом. Значит, это - хром – ${}^{24}\text{Cr}$.

Проверка: Запишем электронную формулу атома хрома ${}^{24}\text{Cr}$



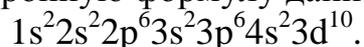
Для хрома характерен проскок электрона.

Задача 3. Найдите в периодической системе элемент, в атоме которого завершается заполнение электронами третьего квантового уровня. Напишите

его полную электронную формулу. Определите четыре квантовых числа последнего электрона атома этого элемента.

Решение.

По периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева находим, что третий квантовый уровень полностью заполнен у цинка – Zn. Запишем электронную формулу данного элемента:



Последним у цинка заполняется 3d – подуровень:



Определяем 4 квантовых числа последнего электрона 3d – подуровня: главное квантовое число = 3 (3 энергетический уровень, начиная от ядра); орбитальное квантовое число $l = 2$ (для d - орбитали $l = 2$); магнитное квантовое число равно 2 (определяется для последней ячейки: $m = -2, -1, 0, 1, +2$); спиновое квантовое число для электрона, вращающего вокруг собственной оси против часовой стрелки (стрелочкой вниз) $m_s = -1/2$.

Вопросы для самоконтроля:

1. Рассмотрите модели атома Томсона, Резерфорда, Бора. Поясните, какую роль сыграли постулаты Бора для квантовой механики.
2. Расскажите о квантово-механических представлениях об электронах в атоме. Дайте понятия квантовым числам.
3. Объясните, каким образом наборы квантовых чисел характеризуют энергетическое состояние орбиталей и электронов в атоме.
4. Опишите, в чем заключается корпускулярно-волновая двойственность поведения электронов. Дайте понятие электронного облака, его возможной формы и ориентации.
5. Рассмотрите порядок заполнения орбиталей в многоэлектронных атомах с позиций правила Клечковского, принципа Паули, правила Хунда.
6. Дайте определения потенциала ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности и их изменения в зависимости от положения элемента в периодической системе.
7. Рассмотрите Периодический закон и периодическую систему как естественную классификацию элементов по строению электронных оболочек атомов.
8. Каков физический смысл порядкового номера элемента в Периодической системе? Какова современная формулировка Периодического закона Д.И. Менделеева?
9. Как изменяются значения атомных радиусов в периодах и подгруппах?
10. Какая величина является мерой металлических свойств элементов?

ТЕМА II. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Химическая связь. Ковалентная связь, способы ее образования. Метод валентных связей. Гибридизация: типы гибридизации орбиталей. Метод молекулярных орбиталей. Ионная связь. Химическая связь в комплексных соединениях. Металлическая связь. Водородная связь: внутри- и межмолекулярная. Строение веществ в конденсированном состоянии. Классификация химических реакций. Окислительно-восстановительные реакции.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении данной темы следует усвоить, что природа всех видов химической связи едина – это электростатическое взаимодействие ядер и электронов атомов. Следует разобраться и усвоить различия между основными видами химической связи: ковалентной, ионной, металлической. Попробуйте объяснить основные свойства химической связи: длину, энергию, насыщенность, направленность, поляризуемость. Разберите гибридизацию орбиталей при образовании химических связей, а также как она отражается на строении молекул. Рассмотрите донорно-акцепторный механизм образования химической связи в комплексных соединениях. Изучите образование водородной химической связи; межмолекулярное взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса). Постарайтесь объяснить, как тип кристаллической решетки вещества в конденсированном состоянии влияет на его свойства. Разберите типы химических реакций по различным критериям. Изучите особенности протекания окислительно-восстановительных процессов. Ознакомьтесь с ионно-электронным методом составления баланса и определения коэффициентов реакции.

Краткий теоретический материал

Учение о химической связи - центральная проблема химии. Не зная природу взаимодействия атомов в веществе, нельзя понять причины многообразия химических соединений, представить механизм их образования, состав, строение и реакционную способность. Создание надежной модели, отражающей строение атомов, молекул и природу сил между ними, позволяет определить свойства вещества, не прибегая к эксперименту.

Совокупность химически связанных атомов (например, молекула, кристалл) представляет собой сложную систему атомов ядер и электронов. Химическая связь осуществляется за счет электростатического взаимодействия электронов и ядер атомов.

Современные методы исследования позволяют экспериментально определить пространственное расположение в веществе атомных ядер. Данному пространственному размещению атомных ядер отвечает определенное распределение электронной плотности. Выяснить, как распределяется электронная

плотность, по сути дела, и означает описать химическую связь в веществе. Для этого необходимо точное решение уравнения Шредингера, что осуществлено только для иона H_2^+ , состоящего из двух протонов и одного электрона. Для систем с двумя и большим числом электронов приходится применять приближенные методы.

В зависимости от характера распределения электронной плотности в веществе различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую. В «чистом» виде перечисленные типы связи проявляются редко. В большинстве соединений имеет место наложение разных типов связи.

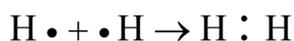
Ковалентная связь. Способы ее образования

В 1916 г. Дж. Льюис высказал предположение, что химическая связь возникает путем образования электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам; эта идея послужила исходным пунктом для разработки современной теории ковалентной связи.

Для описания химической связи широко используются два подхода: теория молекулярных орбиталей (МО) и теория валентных связей (ВС). Метод ВС дал теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи, позволил понять строение большого числа молекул, сыграл большую роль в разработке квантово-механической теории химической связи. В основе метода ВС лежат следующие положения:

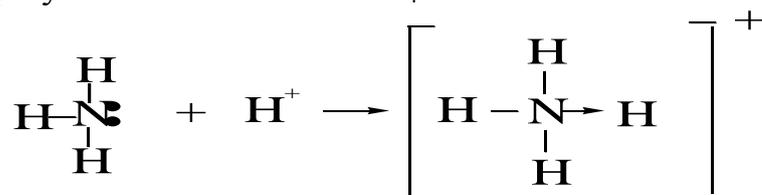
1. Ковалентная связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам. Комбинации таких двухэлектронных двухцентровых связей, отражающие электронную структуру молекулы, получили название валентных схем.
2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

Для наглядного изображения валентных схем обычно пользуются следующим способом. Электроны, находящиеся во внешнем электронном слое, обозначают точками, располагаемыми вокруг химического символа атома. Общие для двух атомов электроны показывают точками, помещаемыми между их химическими символами; двойная или тройная связь обозначается соответственно двумя или тремя парами общих точек. Применяя эти обозначения, образования молекулы водорода можно представить следующим образом:



Механизм образования ковалентной связи, при котором каждый атом предоставляет для создания общей электронной пары один неспаренный электрон, называется обменным. Однако существует и другой механизм образования ковалентной связи за счет неподеленной электронной пары одного атома и свободной орбитали другого называемый донорно-акцепторным. Частица, предоставляющая для связи неподеленную пару электронов, называется донором. Частица со свободной орбиталью, принимающая эту электронную пару, называется акцептором.

Так, в молекуле аммиака из восьми валентных электронов шесть образуют три ковалентные связи и являются общими для атома азота и атомов водорода. Но два электрона принадлежат только азоту и образуют неподеленную электронную пару. Такая пара электронов тоже может участвовать в образовании ковалентной связи с другим атомом, если во внешнем электронном слое этого атома есть свободная орбиталь. Такая вакантная 1s-орбиталь имеется у иона водорода H^+ , вообще лишенного электронов. Поэтому при взаимодействии молекулы аммиака с ионом водорода между ними возникает ковалентная связь; неподеленная пара электронов атома азота становится общей для двух атомов, в результате чего образуется ион аммония NH_4^+ :



Здесь ковалентная связь возникла за счет электронной пары одного и свободной орбитали другого атома по донорно-акцепторному механизму. В рассматриваемом примере донором электронной пары служит атом азота, а акцептором - ион водорода. Опытным путем установлено, что четыре связи N-H в ионе аммония во всех отношениях равноценны. Из этого следует, что в данном случае связь, образованная донорно-акцепторным способом, не отличается по своим свойствам от ковалентной связи, создаваемой за счет неспаренных электронов взаимодействующих атомов. Ковалентную связь, образованную донорно-акцепторным способом, иногда кратко называют донорно-акцепторной связью. Под этим термином следует, однако, понимать не особый вид связи, а лишь определенный способ образования ковалентной связи. Этот способ характерен в основном для комплексных соединений.

Особенности ковалентной связи. Форма молекул

Рассмотрим в рамках теории валентных связей характерные особенности ковалентной связи - насыщенность, направленность и полярность.

Одно из важнейших свойств химической связи - ее насыщенность. В образовании химической связи принимают участие неспаренные электроны, неподеленные пары электронов и свободные орбитали, но количество разорвавшихся связей всегда ограничено. Насыщенность - это способность атомов участвовать в образовании ограниченного числа ковалентных связей. Вследствие насыщенности связи молекулы имеют определенный состав и существуют в виде дискретных частиц с определенной структурой.

Такое свойство ковалентной связи как ее направленность позволяет сделать вывод о геометрической форме молекул. Часто химические связи образуются за счет электронов разных энергетических состояний атома. Так, у атомов бериллия ($2s^2 2p^1$), бора ($2s^1 2p^2$) и углерода ($2s^1 2p^3$) в образовании связей одновременно принимают участие как s-, так и p - электроны. Электронная плотность в таких случаях распределена в пространстве неравномерно, поэтому по-

является некоторое выделенное направление, вдоль которого наиболее вероятно образование ковалентной связи.

Несмотря на различие форм исходных электронных облаков связи, образованные с их участием, оказываются равноценными и расположенными симметрично. В этом случае речь идет о гибридизации валентных орбиталей: химические связи формируются электронами не «чистых», а «смешанных», так называемых гибридных орбиталей. Иначе говоря, при гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей взаимно изменяются и образуются орбитали новой, но уже одинаковой формы и одинаковой энергии. Следует отметить, что как физический процесс, гибридизация орбиталей не существует. Теория гибридизации представляет собой удобную модель наглядного описания молекул. Наиболее важны типы гибридизации орбиталей: sp - смешения одной s - и одной p - орбиталей; sp^2 - смешение одной s - и двух p - орбиталей; sp^3 - смешение одной s - и трех p - орбиталей.

Важной характеристикой ковалентной связи является полярность связи. Полярность связи зависит от электроотрицательности элементов, атомы которых участвуют в образовании связи. Электроотрицательность (ЭО) элемента характеризует способность его атома в молекуле притягивать к себе общую электронную пару (Приложение 1). Если ковалентная связь образуется между атомами с одинаковой ЭО, то общая электронная пара находится на одинаковом расстоянии от ядра обоих атомов. Такая связь называется неполярной связью. Неполярные связи существуют в молекулах простых веществ: H_2 , N_2 , Cl_2 и т.д. Молекулы с неполярными связями называются неполярными молекулами. Если ковалентная связь образуется между атомами с различной ЭО, то общая электронная пара смещается в сторону атома с большей ЭО. В результате смещения электронной пары на атоме с большей ЭО возникает избыточный отрицательный заряд, а на атоме с меньшей ЭО - положительный.

Ионная связь

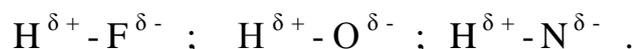
Предельным случаем полярной ковалентной связи является ионная связь. Ионная связь в «чистом» виде не существует. Так как в любой химической связи всегда имеется та или иная доля ковалентного характера. Однако высокая доля ионности связи придает ей ряд характерных свойств, в результате чего ее рассматривают отдельно. Связь такого типа образуется в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Ионы могут быть простыми, т.е. состоящими из одного атома (Na^+ , K^+ , F^- , Cl^-) или сложными, т.е. состоящими из двух или более атомов (NH_4^+ , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Простые ионы, обладающие положительным зарядом, легче всего образуются из атомов элементов с низшей энергией ионизации; к таким элементам относятся металлы главных подгрупп I и II группы. Образование простых отрицательно заряженных ионов, напротив, характерно для атомов типичных неметаллов, обладающих большим сродством к электрону. Поэтому к типичным соединениям с ионным типом связи относятся галогениды щелочных металлов, например $NaCl$, CsF и т. п.

Металлическая связь

Металлическая связь - связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет притяжения электронов, свободно перемещающихся по кристаллу. В соответствии с положением в периодической системе атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов. Эти электроны достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. В результате в кристаллической решетке металла появляются положительно заряженные ионы и свободные электроны («электронный газ»). Поэтому в кристаллической решетке металлов существует большая свобода перемещения электронов: одни из атомов будут терять свои электроны, а образующиеся ионы могут принимать эти электроны из «электронного газа». Как следствие, металл представляет собой ряд положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки большое количество электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров. В этом состоит важное отличие металлических связей от ковалентных, которые имеют строгую направленность в пространстве. В случае металлов невозможно говорить о направленности связей, так как валентные электроны распределены по кристаллу равномерно. Именно этим и объясняется, например, пластичность металла, т.е. возможность смещения ионов и атомов в любом направлении без нарушения связи. Металлическая связь отличается от ковалентной также и по прочности: ее энергия в 3-4 раза меньше энергии ковалентной связи.

Водородная связь.

Водородная связь является особым видом химической связи. В образовании этой связи участвует атом водорода, который в данной молекуле уже связан обычной ковалентной связью с атомом какого-либо элемента, имеющего большую ЭО (например, с фтором, кислородом, азотом). Ковалентные связи H-F, H-O, H-N являются сильнополярными. Поэтому атом водорода имеет избыточный заряд, а на атомах фтора, кислорода и азота находятся избыточные отрицательные заряды:



В результате электрического взаимодействия происходит притяжение положительно заряженного атома водорода одной молекулы к электроотрицательному атому другой молекулы. Определенный вклад в образование водородной связи вносит донорно-акцепторное взаимодействие «полусвободной» 1s-орбитали атома водорода и орбитали с неподеленной парой электронов электроотрицательного атома: чем связь короче, тем перекрытие больше и связь прочнее.

Это примеры образования межмолекулярных водородных связей (водородные связи обозначаются тремя точками). Водородная связь может быть не только межмолекулярной, но и внутримолекулярной. Таким образом, при образовании водородной связи атом водорода находится между двумя атомами с высокой ЭО; с одним из них он связан обычной ковалентной связью, а с другим - водородной связью.

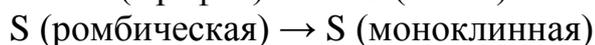
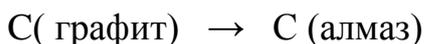
Водородная связь весьма распространена и играет важную роль при ассоциации молекул, в процессах кристаллизации, растворения, образования кристаллогидратов, электролитической диссоциации и других важных физико-химических процессах. Водородная связь играет большую роль в химии органических соединений, полимеров, белков. Вследствие непрочности водородные связи легко возникают и легко разрываются при обычной температуре, что весьма существенно для биологических процессов.

Химические реакции или химические явления – процессы, в результате которых из одних веществ образуются другие, отличающиеся от исходных по составу и (или) строению.

Классификация химических реакций многопланова. Т.е. в ее основу могут быть положены различные признаки. Но под любой из таких признаков могут быть отнесены реакции как между неорганическими, так и между органическими веществами.

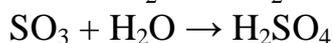
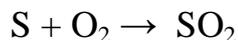
I. По числу и составу реагирующих веществ

1. *Реакции, идущие без изменения состава веществ.* В неорганической химии к таким реакциям можно отнести процессы получения аллотропных модификаций одного химического элемента:

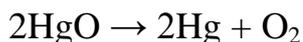


2. *Реакции, идущие с изменением состава вещества.*

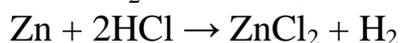
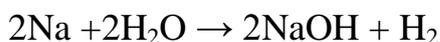
1) *Реакции соединения.* Это такие реакции, при которых из двух и более веществ образуется одно более сложное вещество. Например,



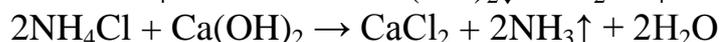
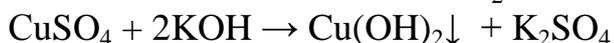
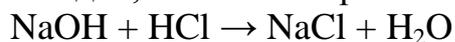
2) *Реакции разложения.* Это такие реакции, при которых из одного сложного вещества образуется несколько новых веществ. Например,



3) *Реакции замещения.* Это такие реакции, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы какого-нибудь элемента в сложном веществе:

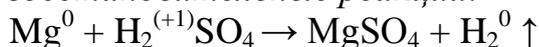


4) *Реакции обмена.* Это такие реакции, при которых два сложных вещества обмениваются своими составными частями. Эти реакции характеризуют свойства электролитов, распадающихся в растворах на ионы/ По правилу Бертолле в результате протекания таких реакций образуется либо малодиссоциирующее вещество, либо осадок, либо газообразное вещество:

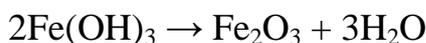


II. По изменению степеней окисления химических элементов, образующих вещества.

1. Реакции, идущие с изменением степеней окисления элементов, или окислительно-восстановительные реакции:



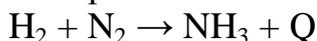
2. Реакции, идущие без изменения степеней окисления химических элементов:



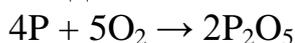
III. По тепловому эффекту

1. Экзотермические реакции – реакции, протекающие с выделением тепловой или световой энергии. К ним относятся почти все реакции соединения:

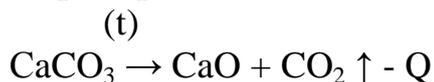
Пример выделения тепловой энергии:



Реакции горения относятся к выделению световой энергии:



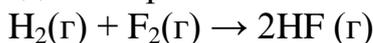
2. Эндотермические реакции – реакции, протекающие с поглощением энергии. Например, обжиг известняка:



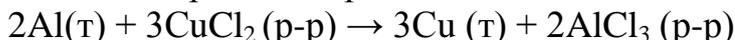
Количество выделенной или поглощенной энергии называют тепловым эффектом реакции, а уравнение химической реакции с указанием этого эффекта называют термохимическим уравнением.

IV. По агрегатному состоянию реагирующих веществ различают:

1. Гомогенные реакции – реакции, в которых реагирующие вещества и продукты реакции находятся в одном агрегатном состоянии.



2. Гетерогенные реакции – реакции, в которых реагирующие вещества и продукты реакции находятся в разных агрегатных состояниях.



V. По участию катализатора реакции делятся на *каталитические* – идущие с участием катализатора и *некаталитические* – идущие без участия катализатора.

VI. По направлению реакции делятся на обратимые и необратимые:

1. *Необратимые реакции* протекают в данных условиях только в одном направлении (как правило, сопровождаются образованием газа, осадка, малодиссоциирующего вещества).

2. *Обратимые реакции* в данных условиях протекают одновременно в двух противоположных направлениях. Таких реакций большинство. В основе обмена веществ в живом организме лежат также обратимые биохимические реакции.

VII. По механизму протекания различают:

1. *Радикальные реакции* – идут между образующимися в ходе реакции радикалами или молекулами. Реакции, представляющие собой цепь последовательных превращений, называют цепными реакциями. По радикальному механизму протекает большинство реакций горения органических и неорганических веществ, синтез воды. Аммиака, полимеризации этилена и др.

2. *Ионные реакции* идут между уже имеющимися или образующимися в ходе реакции ионами. Типичные ионные реакции – взаимодействие между электролитами в растворах.

VIII. По виду энергии, инициирующей реакцию, различают:

1. *Фотохимические реакции*. Их инициирует световая энергия. Примеры: получение озона в тропосфере, фотосинтез в клетках зеленых растениях и проч.

2. *Радиационные реакции*. Они инициируются излучениями большой энергии – рентгеновскими лучами, ядерными излучениями (γ – лучами, α – частицами и др.)

3. *Электрохимические реакции*. Их инициирует электрический ток. Это реакции электролиза, а также реакции, по которым в промышленности получают важнейшие окислители HClO_4 , KClO_3 , KMnO_4 и др.

4. *Термохимические реакции*. Их инициирует тепловая энергия. К ним относятся все эндотермические реакции

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Химические связи между атомами различных элементов несимметричны; в молекулах сложных веществ осуществляются, как правило, полярные ковалентные связи. В ионных соединениях эта неравномерность распределения электронов максимальна - при образовании веществ с ионной связью валентные электроны практически полностью переходят от атома одного элемента к атому другого.

Неравномерность распределения электронов между атомами в соединениях получила название *окисленности*. При этом элемент, электроны которого смещаются к атомам другого элемента (полностью в случае ионной связи или частично в случае полярной), проявляет *положительную окисленность*. Элемент, к атомам которого смещаются электроны атома другого элемента, проявляет *отрицательную окисленность*.

Число электронов, смещенных от одного атома данного элемента (при положительной окисленности) или к одному атому данного элемента (при отрицательной окисленности), называется *степенью окисленности* элемента.

В простых веществах степень окисленности элемента всегда равна нулю. В соединениях некоторые элементы проявляют всегда одну и ту же степень окисленности, но для большинства элементов она в различных элементах различна.

Постоянную степень окисленности имеют щелочные металлы (+1), щелочноземельные металлы (+2), фтор (-1). Для водорода в большинстве соедине-

ний характерна степень окисленности +1, а в гидридах металлов и в некоторых других соединениях она равна -1. Степень окисленности кислорода, как правило, равна -2; к важнейшим исключениям относятся пероксидные соединения, где она равна -1 и фторид кислорода OF₂, в котором степень окисленности кислорода равна +2. Для элементов с непостоянной степенью окисленности ее значение всегда нетрудно подсчитать, зная формулу соединения и учитывая, что сумма степеней окисленности всех атомов в молекуле равна нулю.

Определим в качестве примера степень окисленности углерода в CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₅OH. Обозначим ее через x. Тогда, помня, что степень окисленности водорода равна +1, а кислорода -2, получим:

CO	$x + (-2) = 0$	$x = +2$
CO ₂	$x + 2(-2) = 0$	$x = +4$
CH ₄	$x + 4(+1) = 0$	$x = -4$
C ₂ H ₆	$2x + 6(+1) = 0$	$x = -3$
C ₂ H ₅ OH	$2x + 6(+1) + (-2) = 0$	$x = -2$

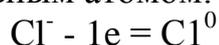
Для установления степени окисленности элементов в соединениях можно пользоваться таблицей электроотрицательностей элементов. При этом следует иметь в виду, что при образовании химической связи электроны смещаются к атому более электроотрицательного элемента. Так, относительная электроотрицательность фосфора равна 2,2, а иода 2,6. Поэтому в соединении PI₃, общие электроны смещены к атомам иода и степени окисленности фосфора и иода равны соответственно +3 и -1. Однако, в нитриде иода NI₃, степени окисленности азота и иода равны -3 и +1, поскольку электроотрицательность азота (3,07) выше электроотрицательности иода.

Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются *окислительно-восстановительными*.

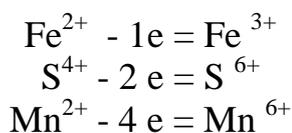
Окисление - это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Если атом отдает свои электроны, то он приобретает положительный заряд, например,



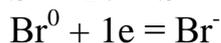
Если отрицательно заряженный ион (заряд -1), например, Cl⁻, отдает 1 электрон, то он становится нейтральным атомом:



Если положительно заряженный ион или атом отдает электроны, то величина его положительного заряда увеличивается соответственно числу отданных электронов:



Восстановление - это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Если атом присоединяет электроны, то он превращается в отрицательно заряженный ион:



Если положительно заряженный ион принимает электроны, то величина его заряда уменьшается, например:



или он может перейти в нейтральный атом:



Окислителем является атом, молекула или ион, принимающий электроны. *Восстановителем* является атом, молекула или ион, отдающий электроны. Окислитель в процессе реакции восстанавливается, а восстановитель - окисляется.

Следует помнить, что рассмотрение окисления (восстановления) как процесса отдачи (и принятия) электронов атомами или ионами не всегда отражает истинное положение, так как во многих случаях происходит не полный перенос электронов, а только смещение электронного облака от одного атома к другому.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций Ионно-электронный метод (метод полуреакции)

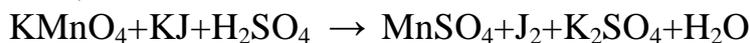
По этому методу окисление и восстановление необходимо рассматривать как самостоятельные процессы, каждый из которых отражает половину уравнений реакций. Отсюда и название «полуреакция». Для составления уравнения придерживаются следующих правил:

1. Следует составить схему реакции с указанием исходных и образующих веществ; отметить элементы, изменяющие в результате реакции степень окисленности, найти окислитель и восстановитель.
2. Далее следует составить схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся реально существующих в условиях реакции ионов или молекул.
3. Уравнять число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; при этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы H_2O , ионы H^+ или OH^- .
4. Уравнять суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавить к левой или правой части полуреакции необходимое число электронов.
5. Подобрать множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.
6. Сложить уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов.
7. Расставить коэффициенты в уравнении реакций.

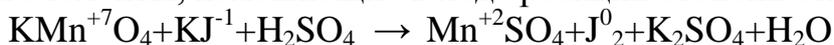
Следует иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходит по-

разному в кислой, нейтральной и щелочной средах. В кислых растворах избыток кислорода связывается ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральных и щелочных - молекулами воды с образованием гидроксид-ионов.

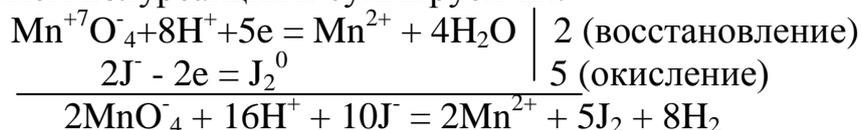
Пример: Составьте ионно-электронные уравнения и подберите коэффициенты для следующей реакции:



1) Отметим элементы, изменяющие в ходе реакции степени окисления:



2) Составляем полуреакции и суммируем их:

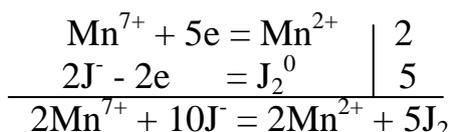


3) Полученные коэффициенты записываются в основное уравнение перед соответствующими веществами:



Метод электронного баланса

Это метод несколько проще для понимания. Уравняем данную реакцию методом электронного баланса. Процессы окисления и восстановления описываются просто:



Найденные коэффициенты подставляем в уравнение реакции перед соответствующими формулами веществ в левой и правой части.

Для серной кислоты (в левой части), сульфата калия и воды (в правой части) подсчет коэффициентов проводят сравнением числа атомов или ионов в левой и правой частях уравнения.

В результате получаем уравнение:



Из двух методов ионно-электронный более универсален и имеет неоспоримое преимущество при подборе коэффициентов во многих окислительно-восстановительных реакциях.

Вопросы для самоконтроля:

1. Назовите основные типы химических связей.
2. Между атомами каких элементов образуется: а) ковалентная связь; б) ионная связь?
3. Ковалентная связь. Механизм образования, характерные особенности ковалентной связи.
4. Привести примеры образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.
5. Ионная связь, ее характерные особенности. Поляризация ионов.

6. Строение молекул. Направленность валентных связей. Полярность молекул, дипольный момент, межмолекулярное взаимодействие.
7. Межмолекулярное взаимодействие: ориентационное, индукционное, дисперсное. Водородная связь.
8. Какие из двух элементов образует соединение с преобладанием ионной или с преобладанием ковалентной связей: а) калий с фтором; б) бром с фтором; в) водород с углеродом?
9. Как объяснить случаи, когда молекулы, имеющие полярные связи, сами неполярны?
10. Как возникает водородная связь? Как она влияет на температуру кипения воды?
11. Какие силы получили название Ван-дер-Ваальсовых сил?
12. Кристаллическое и аморфное состояние вещества. Кристаллические решетки и их типы. Зависимость свойств соединений от типа кристаллической решетки.
13. Какие физические свойства характерны для веществ со следующими кристаллическими решетками: а) атомной; б) молекулярной; в) ионной; г) металлической?
14. Что такое электроотрицательность элемента? Как она влияет на полярность химической связи?
15. Указать важнейшие характеристики ковалентной связи.
16. Перечислите основные типы химических реакций.
17. Определите особенности протекания окислительно-восстановительных процессов
18. Дайте определение степени окисления.
19. Приведите пример определения коэффициентов уравнения химической окислительно-восстановительной реакции, где окислителем является перманганат калия в разных средах: кислой, нейтральной и щелочной.

ТЕМА III. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Классы неорганических соединений. Общие свойства металлов. Общие свойства неметаллов. Классификация и общие свойства оксидов. Классификация и общие свойства кислот. Классификация и общие свойства оснований. Классификация и общие свойства солей. Комплексные соединения. Структура комплексного соединения.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении темы студентам следует рассмотреть подробно как классификацию неорганических соединений, так и генетическую связь между ними и потенциальную возможность превращения одного класса соединений в другой.

Ознакомьтесь с определениями «простое вещество» и «сложное вещество». В случае простых веществ выявите существенную разницу свойств металлов и неметаллов, их расположение в периодической системе. Изучите общие химические свойства металлов и неметаллов, их специфические химические взаимодействия.

Дайте определения оксидам, проведите внутреннюю классификацию оксидов. Изучите различие химических свойств соле- и несолеобразующих, а также кислых, амфотерных и основных оксидов. Рассмотрите характерные реакции различных оксидов.

Изучение сложных соединений начните с классов кислот и оснований. Обратите внимание на различие в степени электролитической диссоциации этих соединений и, соответственно, появления терминов «сильная»/ «слабая» кислота или основание. Рассмотрите основные химические свойства кислот и оснований. Не забывайте записывать уравнения химических реакций для аргументации этих свойств.

Дайте определение класса «соли» и проведите внутреннюю классификацию солей. Научитесь правильно произносить названия средних, кислых и основных солей. Рассмотрите их химические свойства.

Особым классом сложных соединений являются комплексные соединения. Изучите структуру комплексного соединения, определите такие понятия как металл-комплексобразователь, лиганды, координационное число. Разберите внутреннюю классификацию комплексных соединений. Научитесь правильно называть комплексные соединения.

Краткий теоретический материал

Давайте представим известные нам классы соединений в виде единой схемы:

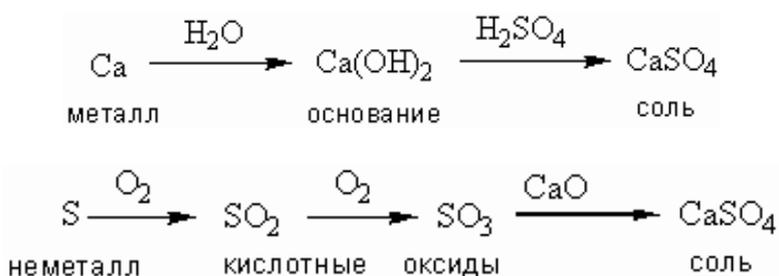


Деление веществ на классы достаточно условно. Например, мы знаем, что кислоты подразделяются на одно-, двух- и трехосновные, но их обычно не выделяют в отдельные классы соединений. Точно также не являются отдельными классами сильные и слабые кислоты. Это же справедливо и для оснований.

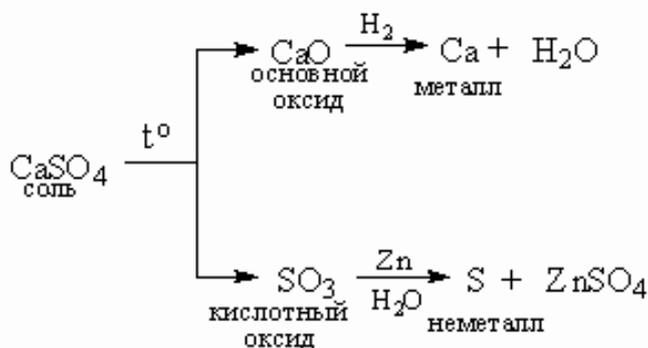
Между классами существует важная связь, которую называют *генетической* ("генезис" по-гречески обозначает "происхождение"). Эта связь заключается в том, что из веществ одного класса можно получить вещества других классов.

Существует два основных пути генетических связей между веществами: один из них начинается металлами, другой – неметаллами.

Например, сульфат кальция CaSO_4 можно получить либо из металла кальция, либо другим путем – из неметалла серы:



С другой стороны, из соли можно опять прийти к металлу и неметаллу:



Одновременно существуют и другие пути взаимопревращений соединений разных классов. Таким образом, генетические связи между разными классами соединений очень многообразны.

Общие свойства металлов

К металлам относят 80 элементов. В химических реакциях металлы способны только отдавать электроны и проявляют восстановительные свойства. Окислителями при этом могут выступать простые вещества-неметаллы (кислород, галогены, сера и др.) и сложные вещества (вода, кислоты, соли металлов, оксиды металлов и др.).

Химические свойства металлов проявляются согласно положению металлов в ряду напряжений, который характеризует окислительно-восстановительную способность электрохимической системы «металл - ион металла».

Исходя из этого, все металлы удобно разделить на три условные группы:

Активные	Средней активности	Малоактивные
Li K Ca Mg Al	Ti Cr Zn Fe Ni Sn Pb	Cu Ag Au

Наиболее активны щелочные металлы.

Общие свойства неметаллов

Количество неметаллов - 22. Неметаллы отличаются по своим химическим свойствам, однако обладают и рядом общих свойств. Так, элементы-неметаллы, кроме фтора, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Атомы самого электроотрицательного элемента — фтора — не способны отдавать электроны, поэтому он всегда проявляет только окислительные свойства. Наиболее сильными окислителями являются фтор, кислород и хлор, преимущественно восстановительные свойства проявляют водород, бор, углерод, кремний, фосфор, мышьяк и теллур. Окислительные и восстановительные свойства примерно в одинаковой мере проявляют азот, сера, иод.

Оксиды

Оксиды — это неорганические соединения, состоящие из двух химических элементов, одним из которых является кислород в степени окисления -2. Единственным элементом, не образующим оксид, является фтор, который в соединении с кислородом образует фторид кислорода. Это связано с тем, что фтор является более электроотрицательным элементом, чем кислород. Данный класс соединений является очень распространенным. Все оксиды, по способности образовать соли, можно разделить на две группы:

Солеобразующие оксиды (CO_2 , N_2O_5 , Na_2O , SO_3 и т. д.)

Несолеобразующие оксиды (CO , N_2O , SiO , NO и т. д.)

В свою очередь, солеобразующие оксиды подразделяют на 3 группы:

- Основные оксиды - (Оксиды металлов - Na_2O , CaO , CuO и т. д.)
- Кислотные оксиды — (Оксиды неметаллов CO_2 , N_2O_5 , SO_2 , SO_3 , а так же оксиды металлов в высшей степени окисления — Mn_2O_7)

Амфотерные оксиды (Оксиды металлов со степенью окисления III-IV а так же ZnO , BeO , SnO , PbO).

Данная классификация основана на проявлении оксидами определенных химических свойств. Так, основным оксидам соответствуют основания, а кислотным оксидам – кислоты. Химические элементы, проявляющие разную степень окисления, могут образовывать различные оксиды. Чтобы как то различать оксиды таких элементов, после названия оксиды, в скобках указывается валентность. CO_2 – оксид углерода (IV) N_2O_3 – оксид азота (III).

Физические свойства оксидов Оксиды весьма разнообразны по своим физическим свойствам. Они могут быть как жидкостями (H_2O), так и газами

(CO₂, SO₃) или твёрдыми веществами (Al₂O₃, Fe₂O₃). Основные оксиды, как правило, твёрдые вещества.

Химические свойства оксидов

Основные оксиды. Некоторые оксиды реагируют с водой с образованием соответствующих гидроксидов (оснований):



Основные оксиды реагируют с кислотными оксидами с образованием солей:



Аналогично реагируют и с кислотами, но с выделением воды:



Оксиды металлов, менее активных, чем алюминий, могут восстанавливаться до металлов.



Кислотные оксиды. Кислотные оксиды в реакции с водой образуют кислоты:



Некоторые оксиды (например, оксид кремния SiO₂) не взаимодействуют с водой, поэтому кислоты получают другими путями. Кислотные оксиды взаимодействуют с основными оксидами, образуя соли:



Таким же образом, с образованием солей, кислотные оксиды реагируют с основаниями:



Если данному оксиду соответствует многоосновная кислота, то так же может образоваться кислая соль:



Нелетучие кислотные оксиды могут замещать в солях летучие оксиды:



Амфотерные оксид. Амфотерные оксиды, в зависимости от условий, могут проявлять как кислотные, так и основные свойства. Так они выступают в

качестве основных оксидов в реакциях с кислотами или кислотными оксидами, с образованием солей.



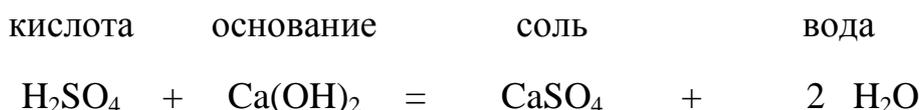
Классификация и общие свойства кислот и оснований

Кислоты классифицируют по таким признакам: а) по наличию или отсутствию кислорода в молекуле и б) по числу атомов водорода, в) по степени электролитической диссоциации.

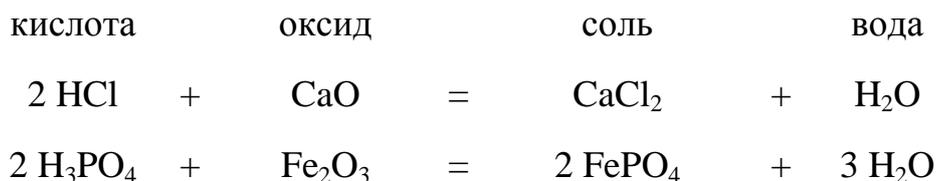
По первому признаку кислоты делятся на *кислородсодержащие* и *бескислородные*. По количеству атомов водорода, способных замещаться на металл, все кислоты делятся на *одноосновные* (с одним атомом водорода), *двухосновные* (с 2 атомами Н) и *трехосновные* (с 3 атомами Н). По степени электролитической диссоциации кислоты бывают сильные и слабые.

Рассмотрим важнейшие химические свойства кислот.

1. Взаимодействие кислот с основаниями - реакция нейтрализации. Кислоты реагируют с основанием с образованием соли, в которой всегда в неизменном виде обнаруживается кислотный остаток. Вторым продуктом реакции нейтрализации обязательно является вода. Например:



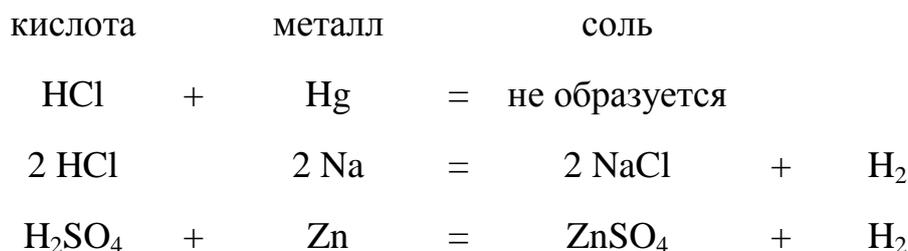
2. Взаимодействие кислот с основными оксидами. Поскольку основные оксиды – ближайшие родственники оснований – с ними кислоты также вступают в реакции нейтрализации:



Как и в случае реакций с основаниями, с основными оксидами кислоты образуют соль и воду. Соль содержит кислотный остаток той кислоты, которая использовалась в реакции нейтрализации.

3. Взаимодействие кислот с металлами. Как мы видим из предыдущего примера, для взаимодействия кислот с металлом должны выполняться некоторые условия (в отличие от реакций кислот с основаниями и основными оксидами, которые идут практически всегда).

Во-первых, металл должен быть достаточно активным (реакционноспособным) по отношению к кислотам. Например, золото, серебро, медь, ртуть и некоторые другие металлы с выделением водорода с кислотами не реагируют. Такие металлы как натрий, кальций, цинк – напротив – реагируют очень активно с выделением газообразного водорода и большого количества тепла.

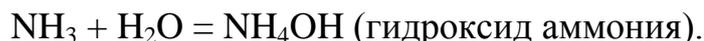


По реакционной способности в отношении кислот все металлы располагаются в *ряд активности металлов*. Слева находятся наиболее активные металлы, справа – неактивные. Чем левее находится металл в ряду активности, тем интенсивнее он взаимодействует с кислотами.

Во-вторых, кислота должна быть достаточно *сильной*, чтобы реагировать даже с металлом из левой части ряда напряжений. Под силой кислоты понимают ее способность отдавать ионы водорода H⁺. Например, кислоты растений (яблочная, лимонная, щавелевая и т.д.) являются *слабыми* кислотами и очень медленно реагируют с такими металлами как цинк, хром, железо, никель, олово, свинец (хотя с основаниями и оксидами металлов они способны реагировать). Есть металлы, которые реагируют с *разбавленными* кислотами, но не реагируют с концентрированными (т.е. *безводными*) кислотами – серной кислотой и азотной кислотой. Эти металлы – Al, Fe, Cr, Ni и некоторые другие – при контакте с безводными кислотами сразу же покрываются продуктами окисления (пассивируются). Продукты окисления, образующие прочные пленки, могут растворяться в водных растворах кислот, но нерастворимы в кислотах концентрированных.

Основания. Свойства и классификация оснований. Щелочи

Основаниями называются вещества, в которых атомы металла связаны с гидроксигруппами. Существует много оснований, которые состоят из атома какого-либо металла и присоединенных к нему гидроксигрупп. Гидроксигруппы одновалентны, поэтому формулу основания легко составить по валентности металла. К химическому символу металла надо приписать столько гидроксигрупп, какова валентность металла. Большинство оснований – ионные соединения. Существует также основание, в котором гидроксигруппа присоединена не к металлу, а к иону NH₄⁺ (катиону аммония). Это основание называется гидроксидом аммония и имеет формулу NH₄OH. Гидроксид аммония образуется в реакции присоединения воды к аммиаку, когда аммиак растворяют в воде:



Основания бывают растворимыми и нерастворимыми. Растворимые основания называются *щелочами*. Растворы щелочей скользкие на ощупь ("мыльные") и довольно едкие. Лишь небольшую часть всех оснований называют щелочами. Это, например, KOH – гидроксид калия (едкое кали), NaOH – гидроксид натрия (едкий натр), LiOH – гидроксид лития, Ca(OH)₂ – гидроксид кальция

(его раствор называется известковой водой), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – гидроксид бария. Большинство других оснований в воде нерастворимы и щелочами их не называют.

Разные основания имеют разную способность отщеплять гидроксигруппы, поэтому их, подобно кислотам, подразделяют на *сильные* и *слабые* основания. Сильные основания в водных растворах склонны легко отдавать свои гидроксигруппы, а слабые – нет.

Не следует путать силу основания и его растворимость. Например, гидроксид кальция – сильное основание, хотя его растворимость в воде не велика. В данном случае сильным основанием (щелочью) мы называем ту часть гидроксида кальция, которая растворена в воде.

Еще одно важное химическое свойство оснований – способность разлагаться при нагревании на воду и основной оксид.



Амфотерными называются такие гидроксиды, которые способны отдавать в реакциях с другими соединениями как атомы (ионы) водорода, так и гидроксигруппы (анионы гидроксила).

Амфотерными свойствами обладают гидроксиды некоторых других металлов: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Объяснение проявления амфотерности у одних металлов и отсутствие ее у других следует искать в теории химической связи. Амфотерные свойства проявляют те металлы, которые в Периодической таблице находятся наиболее близко к неметаллам. Как известно, неметаллы обладают большей электроотрицательностью (по сравнению с металлами), поэтому их связь с кислородом носит ковалентный характер и отличается значительной прочностью. Связи между металлами и кислородом, как правило, ионные (из-за низкой электроотрицательности металлов). Такие связи часто менее прочны, чем ковалентные (вспомните атомные кристаллы).

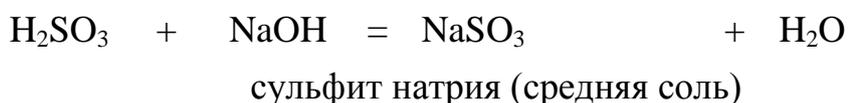
Классификация и общие свойства солей

Солями называются вещества, в которых атомы металла связаны с кислотными остатками. Исключением являются соли аммония, в которых с кислотными остатками связаны не атомы металла, а частицы NH_4^+ .

Формула соли строится с учетом валентностей металла и кислотного остатка. Практически все соли – ионные соединения, поэтому можно говорить, что в солях связаны между собой ионы металла и ионы кислотных остатков:

Все соли разделяются на *средние*, *кислые* и *основные*.

Средние соли содержат только атомы металла и кислотного остатка. Любую соль можно получить соответствующей реакцией нейтрализации. Например, сульфит натрия образуется в реакции между сернистой кислотой и основанием (едким натром). При этом на 1 моль кислоты требуется взять 2 моля основания:



Если взять только 1 моль основания – то есть меньше, чем требуется для *полной* нейтрализации, то образуется *кислая* соль – гидросульфит натрия:



гидросульфит
натрия (кислая
соль)

Кислые соли образуются многоосновными кислотами. Одноосновные кислоты кислых солей не образуют. *Кислые соли, помимо ионов металла и кислотного остатка, содержат ионы водорода.*

Названия кислых солей содержат приставку "гидро" (от слова hydrogenium – водород). Например:

NaHCO₃ – гидрокарбонат натрия,

K₂HPO₄ – гидрофосфат калия,

KH₂PO₄ – дигидрофосфат калия.

Основные соли образуются при неполной нейтрализации основания. Названия основных солей образуют с помощью приставки "гидроксо". Ниже приведен пример, показывающий отличие основных солей от обычных (средних):



хлорид маг-
ния (средняя
соль)



гидрок-
сохлорид маг-
ния (основная
соль)

Основные соли, помимо ионов металла и кислотного остатка, содержат гидроксильные группы.

Основные соли образуются только из многокислотных оснований. Одно-окислотные основания таких солей образовать не могут.

Комплексные соединения

В конце XIX века были известны уже многочисленные примеры сложных соединений, которые невозможно было понять с позиций существовавших представлений о валентности. Было известно, что соль CoCl₃, в которой все валентности иона кобальта насыщены, способна присоединять от одной до шести молекул аммиака с образованием прочных и характерных соединений CoCl₃·6NH₃. В сложную молекулу способны объединяться соли Fe(CN)₃·3KCN. Эти соединения стали называть *комплексными*. Основопо-

лагающие представления о комплексных соединениях ввел в науку швейцарский ученый Альфред Вернер (1898).

Вернер разработал теорию строения комплексных соединений металлов, главным образом, для d-элементов. Согласно его теории, центральное положение в комплексном соединении занимает ион металла. В соединении $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ - это ион кобальта (III). Его называют *центральным атомом (ионом) или комплексообразователем*. Вокруг центрального иона координируются молекулы или отрицательно заряженные ионы - *лиганды*. Число лигандов, расположенных вокруг центрального иона, называют *координационным числом*. Центральный ион и окружающие его лиганды составляют *внутреннюю координационную сферу, которую называют комплексным ионом*.

При изображении комплексного иона его ограничивают квадратными скобками, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Остальные составляющие соединения расположены во внешней сфере. Таким образом, формулы комплексов $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ и $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ изображают так: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Анализируя координационные числа многих комплексных соединений, А. Вернер пришел к выводу, что заряд центрального иона является основным фактором, влияющим на координационное число. Приведем наиболее характерные координационные числа в растворах и заряд центрального иона:

Заряд центрального иона	Координационное число
+1	2
+2	<u>4,6</u>
+3	<u>6,4</u>
+4	8

Подчеркнутые цифры встречаются чаще. Приведенные координационные числа соответствуют максимальному насыщению координационной сферы и относятся к координационно-насыщенным состояниям. Координационное число не является неизменной величиной для данного комплексообразователя, зависит от свойств лигандов, а также от условий: агрегатного состояния, концентрации компонентов и температуры растворов.

Лиганды, занимающие во внутренней сфере одно место, называются *монодентантными*. Существуют лиганды, занимающие во внутренней сфере два или несколько мест. Такие лиганды называются *би- и полидентантными*. Примерами бидентантных лигандов могут служить оксалатный ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и молекула этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов.

Основные типы и номенклатура комплексных соединений

Аммиакаты - комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Аквакомплексы – комплексы, в которых лигандом выступает вода: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и др.

Ацидокомплексы - в этих комплексах лигандами являются анионы. К ним относятся: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

Гидроксикомплексы - $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

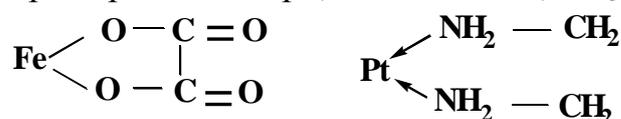
Между этими классами существуют переходные ряды, которые включают комплексы с различными лигандами. Нейтральные молекулы или анионы, находящиеся во внутренней сфере комплексного соединения, могут быть последовательно замещены другими молекулами или анионами, например, путем замещения молекул аммиака в соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ионами NO_2^- получают следующие соединения: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]\text{Cl}_2$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Циклические или *хелатные* (клещевидные) комплексные соединения. Они содержат би- или полидентантный лиганд, который как бы захватывает центральный ион подобно клешням рака:

Хелатные соединения отличаются особой прочностью, так как центральный атом в них как бы "блокирован" циклическим лигандом. Большое применение они находят в аналитической химии.

Название комплексных соединений основано на рекомендациях Международного союза теоретической и прикладной химии.

Название комплексного *аниона* начинают с указания состава внутренней сферы. Прежде всего, называют анионы, прибавляя к их латинскому названию окончание "о". Например: Cl^- - хлоро, CN^- - циано, SO_3^{2-} - сульфито, OH^- - гид-



роксо и т.д. Далее называют нейтральные молекулы: аммиак - аммин, вода - аква. Число лигандов указывается греческим числительным. Затем называется центральный атом с окончанием "ат" и указывается степень окисления комплексобразователя. В конце называют внешнесферные катионы.

Таблица 2. – Названия лигандов (ионов и нейтральных соединений в составе внутренней сферы комплексного соединения)

Названия лигандов			
Отрицательно заряженные		(нейтральные)	
		Положительно заряженные)	
O^{2-} оксо	единительная гласная О (исключение: анионы углеводородов, их называют без соединительной о, например CH_3^- метил)	Имеют специальные названия (исключения из правила): H_2O аква NH_3 аммин NO нитрозил CO карбонил по правилу:	Правило: называют так же, как молекулы (т.е. без изменения)
OH^- гидроксо			
S^{2-} тио			
NO^- нитрозо			
NO_2^- нитро (связь через N)			
NO_2^- нитрито (связь через O)			
F^- фторо			

Cl ⁻ хлоро				
Br ⁻ бром		C ₂ H ₄ этилен		
SO ₄ ²⁻ сульфато		N ₂ H ₄ гидразин		
CN ⁻ циано		C ₆ H ₆ бензол		
SCN ⁻ родано (тиоцианато)		O ₂ дикислород		
CO ₃ ²⁻ карбонато		N ₂ диазот		
S ₂ O ₃ ²⁻ тиосульфато		CS тиокарбонил		
C ₂ H ₄ ²⁻ оксалато				

Примеры.

K[BiI₄] - тетраiodовисмутат (III) калия

K₃[Fe(CN)₅NH₃] - пентацианоамминферрат (III) калия

K[Co(NO₃)₄(NH₃)₂] - тетранитродиаамминкобальтат (III) калия.

Катионные комплексы. Примеры их названия:

[Al(OH₂)₆]Cl₃ - хлорид гексаакваалюминия (III)

[Zn(NH₃)₄]Cl₂ - хлорид тетраамминцинка (II)

Нейтральные комплексы. Примеры:

[Pt(NH₃)₂Cl₂] – дихлородиаамминплатина

[Cr(H₂O)₃F₃] - трифтортриаквахром

Устойчивость комплексных соединений в растворах

Внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения сильно различаются по устойчивости; частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами и легко отщепляются в водном растворе. Эта диссоциация называется первичной и протекает по типу сильных электролитов. Лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее и диссоциируют по типу слабого электролита. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения называется вторичной диссоциацией. Например:

[Ag(NH₃)₂]Cl → [Ag(NH₃)₂]⁺ + Cl⁻ - первичная диссоциация

[Ag(NH₃)₂]⁺ ↔ Ag⁺ + 2NH₃ - вторичная диссоциация

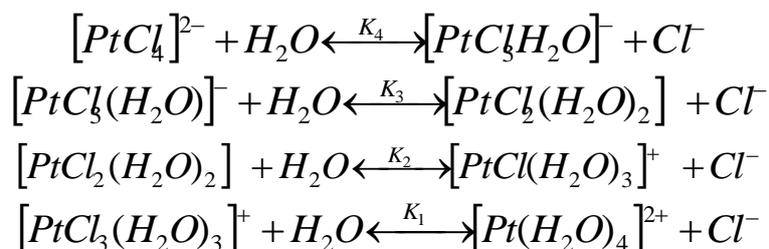
Вторичная диссоциация характеризуется соответствующей константой равновесия, называемой константой нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Константы нестойкости для разных ионов весьма различны и могут служить мерой устойчивости комплекса. Значения констант нестойкости приведены в справочниках по химии. Величина, обратная константе нестойкости, называется константой устойчивости.

$$K_{\text{уст.}} = 1 / K_{\text{нест.}}$$

В действительности в растворах имеет место ступенчатая диссоциация комплекса, аналогично ступенчатой диссоциации слабых электролитов. Так, в водном растворе K₂[PtCl₄] существует равновесие:



Каждое из этих равновесий характеризуется своей ступенчатой константой нестойкости K_4 , K_3 и т.д., где $K_4 > K_3 > K_2 > K_1$. А величина общей константы нестойкости равна $K_{\text{общ.}} = K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1$.

Процессы комплексообразования широко используются в аналитической химии. При выборе условий наиболее эффективного разделения ионов исходят из соотношения констант устойчивости образуемых ими комплексных соединений.

Вопросы для самоконтроля:

1. Проведите различие между сложными и простыми веществами.
2. Определите разницу по положению в периодической системе, основных физических и химических свойств между металлами и неметаллами.
3. Перечислите основные классы сложных неорганических соединений.
4. Что такое оксиды? Проведите внутреннюю классификацию оксидов. Различие их химических свойств.
5. Дайте понятие кислоты. Перечислите сильные и слабые кислоты.
6. Напишите уравнения химических реакций, характерные для взаимодействия кислот с другими простыми и сложными соединениями.
7. Определите понятие «основание». Перечислите химические свойства оснований.
8. Что такое средние, кислые, основные соли? Приведите примеры солей, а также уравнения характерных взаимодействий солей.
9. Дайте характеристику комплексным соединениям.
10. На примере комплексного соединения $[Ag(NH_3)_2]Cl$ назовите основные структурные элементы такого соединения.
11. Охарактеризуйте устойчивость комплексных соединений в растворах, их ступенчатую диссоциацию внешней и внутренней сфер комплексного соединения.
12. Назовите комплексные соли:
 - 1) $K_2[Cu(CN)_4]$;
 - 2) $K_2[PtCl(OH)_5]$;
 - 3) $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$;
 - 4) $Na_2[PdI_4]$;
 - 5) $K_4[Fe(CN)_6]$;
 - 6) $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$.

ТЕМА IV. РАСТВОРЫ ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Понятие раствора. Виды растворов. Растворение как физико-химический процесс. Способы выражения содержания растворенного вещества в растворе. Теория электролитической диссоциации. Понятие электролита и неэлектролита. Сильные и слабые электролиты. Константа и степень диссоциации слабых электролитов. Закон Оствальда. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Среды водных растворов электролитов. Произведение растворимости. Обменные реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей. Растворимость. Произведение растворимости малорастворимых электролитов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении темы студентам следует подробно изучить химический термин «раствор», который представляет собой систему «растворенное вещество – растворитель». Ознакомьтесь со способами выражения содержания растворенного вещества в растворе: долями, процентами или размерными величинами - концентрациями (молярной, нормальной, моляльной). Разберитесь, в чем отличие насыщенного раствора от ненасыщенного и пересыщенного его видов. Необходимо изучить механизм растворения как физико-химического процесса взаимодействия молекул растворенного вещества и полярных молекул растворителя: процесса гидратации - если растворителем являются дипольные молекулы воды и сольватации – в случае других растворителей. Следует отметить, что процесс растворения, как правило, сопровождается тепловым эффектом.

Обратите внимание, что в случае распада растворяемого вещества на заряженные частицы – ионы - говорят о процессе электролитической диссоциации. Ознакомьтесь с теорией электролитической диссоциации С. Аррениуса. Разграничьте понятия электролита и неэлектролита, сильного и слабого электролита с введением нового термина: степень электролитической диссоциации. Выведите закон Оствальда - математическое выражение, связывающее константу диссоциации слабого электролита и его степень диссоциации.

Рассмотрение раздела о средах водных растворов электролитов, следует начинать с изучения понятия ионного произведения воды. Следует разобраться, что вода является слабым амфотерным электролитом, диссоциирующим на ионы H^+ и OH^- , концентрации которых в воде одинаковы и при $25^{\circ}C$ составляют $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид - ионов называется ионным произведением воды и является константой: $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$. Рассмотрите примеры, когда ионное произведение воды дает возможность для любого водного раствора вычислить концентрацию ионов OH^- , если известна концентрация ионов водорода H^+ , и наоборот. Взяв отрицательный логарифм концентрации ионов водорода в растворе, вы определите так называемый показатель кислотности среды – рН раствора:

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

Изучите три типа сред водных растворов электролитов: нейтральную ($\text{pH} \approx 7$), щелочную ($\text{pH} > 7$) и кислую среды ($\text{pH} < 7$).

Следует обратить внимание, что при растворении в воде некоторых солей протекает обменное взаимодействие, называемое гидролизом и сопровождающееся изменением значения pH раствора. При этом водные растворы солей имеют разные значения pH и показывают различную реакцию среды - кислую, щелочную, нейтральную. Обратите внимание, что процесс характеризуется степенью гидролиза, которая зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры. Внимательно разберите, какие типы солей подвергаются гидролизу, и каким образом природа соли определяет значение pH водного раствора данной соли. Научитесь записывать математическое выражение для константы равновесия процесса гидролиза – константы гидролиза, а также сами молекулярно-ионные уравнения протекающих обменных взаимодействий, при этом расписывая на ионы только сильные электролиты.

Уясните, что понимают под термином растворимость вещества; является ли это понятие размерной величиной. Следует разобраться, что равновесие, установившееся в гетерофазной системе: малорастворимое соединение – растворитель, характеризуется константой, называемой произведением растворимости (ПР). Следует понять, что в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Научитесь правильно записывать математическое выражение произведения растворимости малорастворимого электролита в соответствии со стехиометрией его диссоциации в растворе. Выведите взаимосвязь понятий растворимости и произведения растворимости для индивидуального вещества: зная растворимость электролита, нетрудно найти его ПР. Разберитесь, что основным условием малорастворимого электролита - осадка является превышение произведения концентраций ионов, составляющих данный электролит над его табличным значением произведения растворимости.

Краткий теоретический материал

Раствор – однородная многокомпонентная система, состоящая из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия. По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими (морская вода), газообразными (воздух) или твердыми (многие сплавы металлов). Размеры частиц в истинных растворах - менее 10^{-9} м (порядка размеров молекул). Любой раствор состоит из растворителя и растворенного вещества. Из двух или нескольких компонентов раствора растворителем является тот, который взят в большем количестве и имеет то же агрегатное состояние, что и в раствор в целом.

Насыщенным называется раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества. *Ненасыщенный раствор* – раствор, содержащий меньше вещества, чем в насыщенном. *Перенасыщенный раствор* – раствор, содержащий больше вещества, чем в насыщенном.

Процесс взаимодействия вещества с растворителем называется *сольватацией* (если растворителем является вода – *гидратацией*). Растворение протекает

с образованием различных по форме и прочности продуктов – гидратов. При этом участвуют силы как физической, так и химической природы. Процесс растворения вследствие такого рода взаимодействий компонентов сопровождается различными тепловыми явлениями. Энергетической характеристикой растворения является *теплота образования раствора*, рассматриваемая как алгебраическая сумма тепловых эффектов всех эндо- и экзотермических стадий процесса.

Концентрация растворов **Способы выражения концентрации растворов**

Концентрация растворов определяется количеством растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя. В зависимости от способа измерения этих количеств (масса, объем, число молей) концентрация может быть выражена различными способами (табл. 3).

Таблица 3. – Способы выражения концентрации веществ

Название	Обозначение	Определения, способ расчета	Размерность
Массовая доля	ω	$\frac{m_{\text{растворенного вещества}}}{m_{\text{раствора}}} = \frac{m_i}{\sum m_i}$	безразмерная величина
Процентная концентрация	$\omega, \%$	массовая доля, выраженная в процентах – число граммов растворенного вещества, находящееся в 100 г раствора	%
Молярная доля (n – число молей соответствующего вещества)	X	$\frac{n_{\text{растворенного вещества}}}{n_{\text{общ}}} = \frac{n_i}{\sum n_i}$	безразмерная величина
Молярная концентрация (молярность)	C_M	$\frac{n_{\text{растворенного вещества}}}{V_{\text{раствора}}}$ число молей растворенного вещества в 1 л раствора	моль/л
Нормальная концентрация (нормальность)	C_N	$\frac{z_{\text{растворенного вещества}}}{V_{\text{раствора}}}$ число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора	г-экв/л

Электролитическая диссоциация

Понятие электролита и неэлектролита. Водные растворы солей, кислот и оснований обладают способностью проводить электрический ток. Эта способность обусловлена диссоциацией веществ на ионы, которые и служат переносчиками электрического тока. В соответствии с их электропроводностью все

соединения разделяют на электролиты – вещества, проводящие электрический ток и неэлектролиты – вещества, не обладающие такой способностью. По своей природе все электролиты условно можно разделить на три группы: сильные, средней силы и слабые электролиты. Отнесение электролита к той или иной группе основано на экспериментально определяемом по электропроводности его 0,1 н раствора при температуре 25°C значении степени электрической диссоциации: электролиты средней силы диссоциируют частично, они имеют степень электролитической диссоциации от 3% до 30%. Слабые электролиты диссоциируют на ионы в очень малой степени, в растворах они находятся, в основном, в недиссоциированном состоянии (в молекулярной форме); для них степень электролитической диссоциации меньше 3%.

Электролитическая диссоциация - это процесс распада молекул вещества на ионы под действием полярных молекул растворителя, а также при их расплавлении.

Процесс в электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями. Например, диссоциация HCl выразится уравнением:



Распадаться на ионы могут только те молекулы, химическая связь в которых имеет достаточно высокую степень ионности. В зависимости от структуры растворяющегося вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Наиболее типичны при этом два случая. Один из них - это диссоциация растворяющихся солей, т.е. кристаллов с ионной структурой, второй - диссоциация при растворении кислот, т.е. веществ, состоящих из полярных молекул.

Главной причиной диссоциации в водных растворах является гидратация ионов. В растворах электролитов все ионы находятся в гидратированном состоянии.

Слабые электролиты характеризуются степенью диссоциации – λ (Приложение 2). *Закон Оствальда* выводит зависимость константы диссоциации слабого электролита от его степени диссоциации:

$$K_d = \frac{\lambda^2 C^2}{C(1-\lambda)} = \frac{\lambda^2 C}{1-\lambda},$$

где λ - степень диссоциации;

K_d - константа диссоциации;

C – концентрация электролита в растворе.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда упрощается. Поскольку в таких случаях $\lambda \ll 1$, то величиной λ в знаменателе уравнения для K_d можно пренебречь. При этом уравнение принимает вид:

$$K_d = \lambda^2 C.$$

Это уравнение наглядно показывает связь, существующую между концентрацией слабого электролита и степенью его диссоциации: степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.

Среды водных растворов электролитов

Вода - слабый амфотерный электролит. Без учета гидратации ионов H^+ уравнение диссоциации воды имеет вид:



Как видно из уравнения, концентрации ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- в воде одинаковы. При $25^\circ C$ $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид - ионов называется ионным произведением воды (K_{H_2O}):

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

где K_{H_2O} - величина постоянная, и при температуре $25^\circ C$:

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

В разбавленных водных растворах электролитов, как и в воде, произведение концентраций ионов водорода H^+ и гидроксид - ионов OH^- - величина постоянная при данной температуре. Ионное произведение воды дает возможность для любого водного раствора вычислить концентрацию гидроксид - ионов OH^- , если известна концентрация ионов водорода H^+ , и наоборот.

Среду любого водного раствора можно охарактеризовать концентрацией ионов водорода H^+ или гидроксид - ионов OH^- .

В водных растворах различают три типа сред: нейтральную, щелочную и кислую.

1. Нейтральная среда - это среда, в которой концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид - ионов;

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

2. Кислая среда - это среда, в которой концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксид - ионов:

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

3. Щелочная среда - это среда, в которой концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксид - ионов:

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

Для характеристики сред растворов удобно использовать так называемый водородный показатель $pH = -\lg [H^+]$.

Для слабых электролитов: $[H^+] = \lambda \cdot C = K_d / \lambda = \sqrt{KC}$

Гидролиз солей

Гидролизом называют процесс обменного взаимодействия соли с молекулами воды в результате которого образуются слабые электролиты. Следствием такого взаимодействия является изменение значения pH водных растворов солей. Сущность гидролиза сводится к химическому взаимодействию катионов или анионов соли с гидроксид-ионами OH^- или ионами водорода H^+ из молекул воды. В результате этого взаимодействия образуется малодиссоциирующее соединение (слабый электролит). Химическое равновесие процесса диссоциации воды смещается вправо:



Поэтому в водном растворе соли появляется избыток свободных ионов H^+ или OH^- , и раствор соли показывает кислую или щелочную среду.

Гидролиз - процесс обратимый для большинства солей. В состоянии равновесия только небольшая часть ионов соли гидролизуется. Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза. Степень гидролиза равна соотношению числа гидролизованных молекул соли к общему числу растворенных молекул:

$$\lambda = n/N \cdot 100\%,$$

где n - число молекул соли, подвергшихся гидролизу;

N - общее число растворенных молекул соли.

Степень гидролиза зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры. При разбавлении раствора, повышении его температуры степень гидролиза увеличивается.

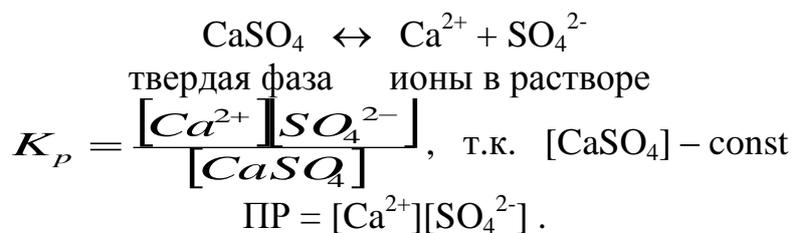
Гидролизу подвергаются только три типа солей в зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания:

- Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой: (K_3PO_4 , $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , Na_2SO_3) подвергаются гидролизу по аниону. Анионы соли связывают ионы H^+ , образуя слабый электролит (кислоту); в растворе увеличивается концентрация свободных гидроксид-ионов OH^- . Поэтому раствор соли имеет щелочную реакцию $pH > 7$.
- Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием ($CuCl_2$, $ZnSO_4$, CoI_2 , $Mn(NO_3)_2$, $Al_2(SO_4)_3$) подвергаются гидролизу по катиону. Катион соли связывает гидроксид-ион OH^- воды, образуя слабый электролит (основание); в растворе появляется избыток ионов водорода H^+ . Среда раствора соли - кислая, $pH < 7$.
- Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой: (NH_4CO_3 , NH_4CN) гидролизуются одновременно по катиону и аниону. Эти соли образованы катионом слабого основания, который связывает ионы OH^- из молекул воды и образует слабое основание, и анионом слабой кислоты, который связывает ионы H^+ из молекулы воды и образует слабую кислоту. Реакция растворов этих солей может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной. Это зависит от констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания, которые образуются в результате гидролиза.

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием гидролизу не подвергаются ($NaCl$, KI , HBr , $CsBr$, $Ca(NO_3)_2$, K_2SO_4).

Растворимость. Произведение растворимости

Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе. При растворении твердого тела в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т.е. устанавливается равновесие. При растворении электролита в раствор переходят не молекулы, а ионы, т.е. равновесие устанавливается между твердой солью и перешедшими в раствор ионами. Например,



Т.е. в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Зная растворимость электролита, нетрудно найти ПР (Приложение 3).

Условием выпадения осадков является превышение произведение концентраций ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости. Например: $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \geq \text{ПР}_{\text{BaSO}_4}$

Примеры решения типовых задач

Задача 1. Найти нормальную и молярную концентрацию 15% раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ г/мл).

Решение. Найдем массу серной кислоты, содержащуюся в 1000 мл (т.е. в $1000 \cdot 1,10 = 1100$ г) раствора:

в 100 г раствора	содержится	15 г	кислоты
в 1100 г	-//-	x г	

$$x = \frac{1100 \cdot 15}{100} = 165 \text{ г}$$

Эквивалентная масса серной кислоты равна $M/2 = 49$ г/моль. Следовательно:

$$C_n = 165/49 = 3,37 \text{ н}$$

$$C_m = 165/98 = 1,68 \text{ м}$$

Задача 2. Определить λ (степень диссоциации) 0,1 М раствора уксусной кислоты при 18°C $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

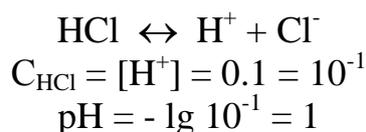
Решение:

$$\lambda = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 10^{-2} \sqrt{1,8} = 0,013 \text{ или } 1,3 \%$$

Задача 3. Определить рН растворов 0,1 М раствора соляной кислоты и 0,1 М раствора уксусной кислоты.

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

а) Запишем диссоциацию сильной кислоты HCl :



б) Запишем уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Но уксусная кислота - кислота слабая, характеризуется константой диссоциации:

$$K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

С учетом константы диссоциации концентрация ионов водорода равна:

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-6}} = 1.3 \cdot 10^{-3} \approx 10^{-3}$$
$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-3} \sim 3$$

Задача 4. Составьте ионное уравнение гидролиза сульфида натрия и определите значение pH водного раствора этой соли (>7 ; $<7, \approx 7$).

Решение: Na_2S – соль, образованная сильным основанием ($NaOH$) и слабой кислотой (H_2S). Следовательно, гидролиз пойдет по аниону с образованием слабой кислоты, но в основном по первой ступени. Запишем уравнение протекающего взаимодействия:



Или в молекулярно-ионном виде, расписывая на ионы только молекулы сильных электролитов:



После сокращения одинаковых ионов в левой и правой частях уравнения получаем:



В процессе обменного взаимодействия с молекулами воды происходит накопление гидроксид-ионов – OH^- , следовательно реакция среды – щелочная, $pH > 7$.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое растворы? Поясните механизм растворения веществ и факторы, влияющие на его растворимость.
2. Какие существуют способы выражения концентрации растворов?
3. В чем сущность теории электролитической диссоциации. Напишите математическое выражение для степени и константы диссоциации слабых электролитов.
4. Выведите математические закон разбавления Оствальда.
5. Объясните с точки зрения электролитической диссоциации воды, почему ионное произведение воды является константой. Поясните термин водородный показатель - pH. Чем объясняются его различные значения в водных растворах электролитов? Какие бывают среды водных растворов электролитов?
6. Поясните, что такое гидролиз, ступенчатый гидролиз. Какие соли подвергаются гидролизу. Почему возможно изменение pH водного раствора гидролизующей соли? Выведите математические выражения для степени и константы гидролиза. Назовите способы усиления и подавления гидролиза.
7. Как Вы понимаете гетерогенное равновесие в растворах. Почему произведение растворимости имеет постоянное значение для каждого малорастворимого соединения? Назовите условие образования и растворения осадков.

ТЕМА V. ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ: ОСНОВЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ.

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Предмет и задачи аналитической химии. Значение аналитической химии в санитарно-токсикологической и гигиенической оценке сырья, материалов и пищевых продуктов. Основные разделы аналитической химии – качественный и количественный анализ. Анализ неорганических и органических веществ. Виды анализа: элементный, молекулярный, фазовый, структурно-групповой или функциональный.

Классификация методов качественного химического анализа. Подготовка пробы к анализу. Макро-, микро- и полумикроанализ. Аналитические реакции. Внешние признаки аналитических реакций. Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Анализ «мокрым» и «сухим» путём. Открываемый минимум и предельное разбавление. Специфичность и чувствительность аналитических реакций. Деление ионов на аналитические группы. Групповые реагенты. Основы различных схем классификации катионов. Сероводородный метод анализа катионов. Кислотно-щелочной метод. Особенности классификации и обнаружения анионов. Систематический и дробный ход анализа.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении данной темы необходимо понять, что главной задачей аналитической химии, в отличие от других химических дисциплин, является установление химического состава вещества. Установить химический состав означает ответить на вопрос, какие элементы или их соединения и в каких именно количественных соотношениях содержатся в анализируемом материале. Основу аналитической химии составляют методы анализа, разнообразные по назначению, выполнению и использованию реактивов и приборов. Следует разобраться, почему произошло классическое разделение методов анализа на качественный и количественный анализ, а также анализ неорганических и органических веществ. Необходимо также рассмотреть и выявить отличия между видами анализа: элементным, молекулярным, фазовым, структурно-групповым (функциональным).

Изучение предмета аналитической химии начинается с изучения методов качественного анализа. Далее следует уяснить, что цель качественного анализа – обнаружение и идентификация компонентов в анализируемой пробе. Следует обратить внимание, что все химические методы анализа основаны на применении аналитических реакций, а именно реакций, сопровождающихся характерными внешними признаками. Изучите эти признаки. Разберите и запомните новые термины: реагент, групповой реагент; общие, частные, селективные (избирательные), специфические реакции; открываемый минимум, предельное раз-

бавление; дробный анализ, систематический анализ; анализ «мокрым» и «сухим» путем.

При изучении основных схем классификации катионов и анионов в качественном анализе следует понять, что общим в приводимых схемах является разделение катионов и анионов на аналитические группы по их отношению (взаимодействию) к групповым реагентам (систематический анализ). В качестве примера разберите разделение катионов на 6 аналитических групп в кислотно-щелочном методе анализа. Далее проанализируйте специфические реакции определения индивидуального катиона в каждой аналитической группе (дробный анализ). Обратите внимание на особенности анализа анионов, где в основном используется дробный метод анализа.

Краткий теоретический материал

Аналитическая химия – это наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения. Так как основной задачей аналитической химии является разработка методов качественного и количественного исследования состава веществ (или их смесей), ее подразделяют на два крупных раздела - качественный и количественный анализ.

Качественный анализ заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество.

Количественный анализ заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества. Результаты количественного анализа обычно выражают в процентах.

В зависимости от характера поставленной задачи различают следующие виды анализа:

1. *Элементный анализ* – установление наличия и содержания отдельных элементов в данном веществе, т.е. установление элементного состава. Например, анализ мясопродуктов на содержание ртути.
2. *Молекулярный анализ* (вещественный анализ) – установление наличия и содержания молекул в сложном материале, другими словами установление числа и природы компонентов сложной системы. Например, анализ атмосферного воздуха: определение количества углекислого и угарного газов, сероводорода, кислорода, возможных ядовитых веществ.
3. *Фазовый анализ* – установление наличия и содержания отдельных фаз исследуемого вещества. Так, углерод в исследуемом образце стали может находиться в виде карбидов, графита, иногда в виде аморфного углерода.
4. *Функциональный анализ* (преимущественно органических соединений) – установление наличия и содержания функциональных групп в молекулах, например аминогрупп, нитрогрупп, гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и т.д.

Исследуя какое-нибудь новое соединение, прежде всего, определяют, из каких элементов (ионов) оно состоит, а затем уже количественные отношения,

в которых они содержатся. Поэтому качественный анализ вещества, как правило, предшествует количественному.

Требования, предъявляемые практикой к аналитической химии, постоянно возрастают, что обусловлено решением все более сложных проблем, прежде всего экологического характера. Динамика и огромные масштабы современного производства заставляют разрабатывать быстрые экспресс-методы анализа, методы дистанционного анализа. Актуальность приобретает автоматизация методов химического анализа и своевременного контроля при определении ПДК отдельных соединений. Для того, чтобы удовлетворить все требования аналитическая химия в своем арсенале использует богатый спектр методов анализа.

Задачи аналитической химии могут быть решены с помощью различных методов: 1) химических, 2) физико-химических, 3) физических.

Химические методы анализа основаны на применении характерных химических реакций для открытия составных частей вещества. Происходящие при этом химические превращения называют *аналитической реакцией*, а вещество, их вызывающее – *реагентом*.

Аналитические реакции сопровождаются *характерными внешними признаками*:

- а) образованием труднорастворимого осадка;
- б) изменением окраски раствора;
- в) выделением газообразного вещества.

Аналитические реакции могут выполняться «сухим» путем (исследуемое вещество и реагенты в кристаллическом состоянии) и «мокрым» путем – наблюдают взаимодействие анализируемого вещества и реагентов в растворе. Реакции, выполняемые сухим путем – вспомогательный анализ - подразделяют на пирохимический анализ и анализ растиранием. Пирохимический анализ – нагрев анализируемых веществ в пламени горелки до высокой температуры. При этом пламя горелки окрашивается в определенный цвет.

Существуют также аналитические реакции, осуществляемые «капельным путем» - несколькими каплями вещества и реагента на фильтровальной бумаге – образуются окрашенные ореолы. В отдельных случаях капельный метод позволяет определить ряд катионов при их совместном присутствии.

Аналитические реакции бывают общие, частные, избирательные (селективные) и специфические:

- *Общие* реакции – реакции, при которых реагент взаимодействует с целой группой ионов. Такой реагент называют групповым.
- *Частные* реакции – реакции, при которых различные реагенты образуют характерные соединения с определенными ионами.
- *Селективные* реакции – реакции, которые дают сходные эффекты лишь с ограниченным числом ионов (избирательность).
- *Специфические* реакции – позволяют обнаружить ион в смеси с другими ионами.

В зависимости от того, с каким количеством вещества оперируют при выполнении аналитических реакций, различают:

а) *Макрометод* - берется проба вещества 100-1000 мг, объем раствора при этом от 1 до 100 мл.

б) *Микрометод* – масса анализируемого вещества от 1 до 10 мг, объем раствора – 0,01-0,1 мл.

в) *Полумикрометод* – промежуточное положение; вещества – от 10 до 100 мг, раствора 0,1–3 мл. Это самый распространенный метод.

Для проведения той или иной аналитической реакции необходимо создавать определенные условия: рН, температуру, концентрацию. Если проведение аналитической реакции возможно при очень малой концентрации обнаруживаемого иона, то говорят, что реакция *чувствительна*. Количественно чувствительность реакции характеризуется двумя взаимосвязанными показателями - *открываемым минимумом и минимальной концентрацией*.

Открываемый минимум – наименьшее количество вещества или ионов, которое может быть открыто данным реагентом при определенных условиях; его выражают в микрограммах.

Минимальная концентрация показывает, при какой концентрации раствора реакция дает результат.

Наряду с чувствительностью большое значение для анализа имеет специфичность реакции. *Специфической реакцией* на данный ион называется такая реакция, которая в условиях опыта позволяет открывать его в присутствии других ионов.

Существуют два вида качественного анализа:

1. *Дробный анализ* – ионы обнаруживаются специфическими реакциями в отдельных порциях исследуемого раствора и в произвольной последовательности.
2. *Систематический анализ* – выделяют ионы в осадок группами при помощи групповых реагентов, а затем обнаруживают ионы в каждой группе в определенной последовательности, используя специфические реакции.

Реагенты, позволяющие выделить из сложной смеси группу ионов, называются *групповыми*. Например, катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} образуют с анионами Cl^- малорастворимые хлориды AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 , тогда как хлориды всех других распространенных катионов хорошо растворимы в воде, что позволяет отделить их от остальных катионов.

При систематическом методе анализа наряду с реакциями открытия отдельных ионов приходится прибегать также к реакциям отделения их друг от друга. Для разделения пользуются различиями в растворимости аналогичных соединений разделяемых ионов или различиями в летучести соответствующих соединений (выпаривают растворы). В зависимости от того, какой групповой реагент используют для разделения групп ионов, в аналитической химии различают следующие основные *методы классификации катионов*:

1. *Сероводородный метод анализа катионов*, основанный на образовании сульфидов или сернистых соединений при взаимодействии солей с серо-

- водородом. В качестве группового реагента используется H_2S . В сероводородном методе катионы объединены в пять аналитических групп.
2. *Аммиачно-фосфатный метод анализа* основан на использовании различной растворимости фосфатов в воде, кислотах, щелочах и водном растворе аммиака. Принято разделение катионов на пять аналитических групп.
 3. *Кислотно-основной метод анализа* - основан на взаимодействии катионов с некоторыми кислотами и основаниями. По этой классификации катионы делятся на шесть групп.
 4. *Сульфидно-щелочной метод анализа*. Основным реагентом в этом методе является сульфид аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Катионы делятся на пять групп (табл.4).

Из перечисленных методов наиболее распространенным и наименее токсичным является кислотно-основной метод классификации катионов (табл. 4). С данным методом систематического анализа, а также основными качественными реакциями определения (открытия) катионов и анионов студенты знакомятся на лабораторно-практических занятиях.

Таблица 4. – Аналитические группы, выделяемые при кислотно-основной классификации катионов

Номер и название аналитической группы	Катионы, входящие в состав группы	Групповой реагент Характеристика группы
I	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	Группового реагента нет. Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
II <i>Хлоридная группа</i>	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	Разбавленная HCl . В осадок выпадают хлориды, нерастворимые в воде
III <i>Сульфатная группа</i>	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, (\text{Pb}^{2+})$	Разбавленная H_2SO_4 . Выпадают в осадок сульфаты, нерастворимые в воде и кислотах.
IV <i>Амфолитная группа</i>	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	Избыток NaOH или KOH . В фильтрате: $\text{AlO}_2^-, \text{CrO}_2^-, \text{ZnO}_2^{2-}, \text{SnO}_3^{2-}, \text{SnO}_2^{2-}, \text{AsO}_3^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}$
V <i>Гидроксидная группа</i>	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	Избыток NH_4OH . В осадок выпадают гидроксиды. $\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Bi}(\text{OH})_3$ и т.д. – нерастворимы в растворах щелочей и NH_4OH .
VI <i>группа</i>	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	Избыток NH_4OH . В фильтрате – комплексные аммиакаты: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Hg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и т.д.

В основу классификации анионов положено их различное отношение к растворам AgNO_3 и BaCl_2 . Все анионы делятся на три группы:

I группа: CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} и др. Групповой реагент BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде.

II группа: Cl^- , Br^- , S^{2-} и др. Групповой реагент – AgNO_3 в присутствии HNO_3 .

III группа: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- и др. Группового реагента нет. Соли бария и серебра растворимы в воде.

В отличие от катионов, большинство анионов можно обнаружить дробным путем из отдельных порций исследуемого раствора.

Решение типовых задач

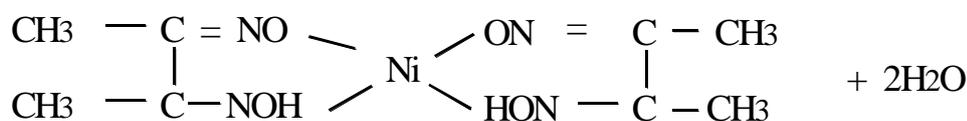
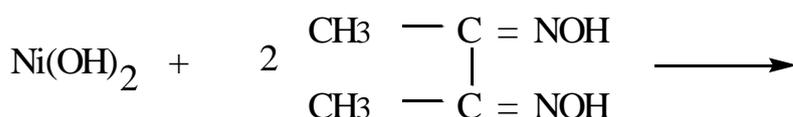
Задача 1: Как определить присутствие токсичных катионов свинца и никеля в растворе? Напишите уравнения реакций.

Решение: 1. К 3-4 каплям исследуемого раствора осторожно по каплям прибавить раствор иодида калия KI до образования осадка. К осадку прилить 4-5 капель воды и столько же 2н раствора CH_3COOH . Раствор нагреть, а затем охладить под струей холодной воды. Протекает реакция:



При нагревании осадок переходит в раствор, а при охлаждении снова выпадает в осадок в виде мелких пластинок золотистого цвета. Эта реакция на катион свинца является наиболее характерной и достаточно чувствительной и используется как основная реакция для обнаружения свинца в растворе.

2. Одной из наиболее характерных и чувствительных реакций на ион Ni^{2+} является реактив Чугаева – диметилглиоксим. В аммиачной среде он дает с катионом никеля красный осадок внутрикомплексной соли:

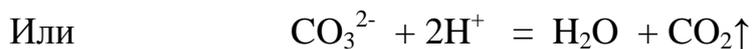


Задача 2. Каким образом определить в растворе присутствие анионов: CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} ? Запишите уравнения реакций определения этих ионов в растворе.

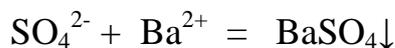
Решение: В отличие от катионов анионы в большинстве случаев не мешают друг другу при открытии и поэтому их можно открывать дробными реакциями.

1. Определить анион CO_3^{2-} можно кислотой, которая разлагает карбонаты с образованием пузырьков CO_2 по уравнению:

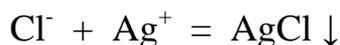




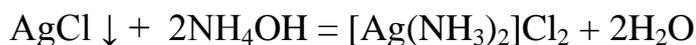
2. Определяем ион SO_4^{2-} : Раствор BaCl_2 при действии на растворы, содержащие анион SO_4^{2-} образует белый осадок BaSO_4 , нерастворимый в кислотах. Ионное уравнение:



3. Определяем ион Cl^- : Нитрат серебра образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок AgCl по реакции:



Осадок легко растворим в избытке NH_4OH с образованием аммиаката серебра по реакции:



При подкислении раствора аммиаката серебра разбавленной HNO_3 комплексной ион разрушается и вновь выпадает в осадок AgCl .

Вопросы для самоконтроля

1. Цели и задачи аналитической химии.
2. Задачи качественного и количественного анализа.
3. Виды анализа: элементный, молекулярный, фазовый, структурно-групповой.
4. Аналитические реакции. Дробный и систематический анализ.
5. Основные схемы классификации катионов и анионов. Деление ионов на аналитические группы.
6. Что такое анализ «сухим» и «мокрым» путем? Приведите примеры таких аналитических определений.

ТЕМА VI. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Сущность метода. Осаждаемая и весовая формы; требования, предъявляемые к ним. Определения по методу отгонки и методу осаждения. Метод осаждения. Механизм осаждения; факторы, влияющие на полноту осаждения. Осадитель; требования, предъявляемые к осадителю. Произведение растворимости. Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора. Произведение активности. Условия образования осадка. Механизм образования кристаллических и аморфных осадков. Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков. Растворимость малорастворимых электролитов. Факторы, влияющие на растворимость: влияние одноименного иона, температура, pH среды, солевой эффект, комплексообразование. Загрязнение осадков, соосаждение. Вычисления в гравиметрическом анализе.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Следует уяснить, что гравиметрический метод анализа является классическим методом количественного анализа и основан на определении количества вещества путём его выделения и последующего взвешивания на аналитических весах. В основе метода лежит точное измерение массы. Следует разобрать, чем отличаются методы отгонки от методов осаждения, а также разобрать последовательность выполнения операций в каждом из этих методов.

Следует обратить внимание на то, что процесс осаждения имеет сложный характер и в зависимости от условий осаждения может сопровождаться образованием осадков различной формы (кристаллические, аморфные), а образующиеся осадки могут содержать примеси. Разберите требования к реакциям осаждения. Важно понять и запомнить новые термины: осадитель, осаждаемая и весовая формы, а также разобрать требования, предъявляемые к ним. Следует учесть, что все осадки в той или иной степени растворимы и на полноту осаждения определяемого иона будут влиять следующие факторы: температура раствора, pH раствора, наличие комплексообразователей.

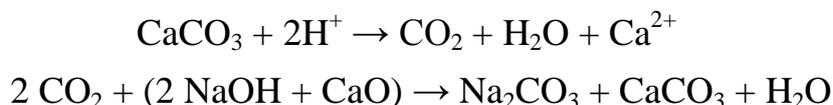
Следует изучить механизмы образования кристаллических и аморфных осадков и условия правильного осаждения в каждом случае. Разберите явление соосаждения, часто мешающее получению чистых осадков.

Краткий теоретический материал

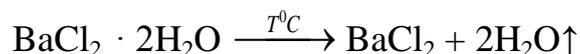
Гравиметрический метод анализа основан на количественном определении вещества путём его выделения и последующего взвешивания на аналитических весах. В основе метода – точное измерение массы. Выделение определяемого вещества из анализируемой пробы можно проводить путём его отгонки или осаждения. *Отгонка – метод, при котором определяемый компонент количественно отгоняют в виде летучего соединения.* Отделение компонента осуществляется нагреванием анализируемого вещества или действием соответствующего реагента:



Прямой метод отгонки. Летучий компонент поглощается специфическим поглотителем. По увеличению массы поглотителя количественно определяют этот компонент. Так, определение диоксида углерода в карбонатных породах осуществляют методом прямой отгонки; при этом в качестве поглотителя используется натровая известь (NaOH + CaO):



Косвенный метод. Определяют массу вещества после полного удаления определяемого вещества. Точность определения до 0,01%. Так можно определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах:



Осаждение - наиболее часто применяемый метод. Общая схема гравиметрического анализа по данному методу довольно проста. Навеску растворяют и добавляют избыток реагента – осадителя. Осадок фильтруют, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают. Зная массу и состав осадка можно вычислить количество осажденного иона. Полученный результат и масса взятой пробы позволяют рассчитать процентное содержание определяемого вещества в исходном образце.

Из всех перечисленных операций наиболее важной является осаждение. Точность результатов анализа в значительной степени зависит от удачного выбора осадителя и правильного проведения операции осаждения. Процесс осаждения имеет сложный характер и может сопровождаться рядом побочных явлений:

- в зависимости от природы, а также условий осаждения осадки могут быть различной формы;
- осадки при осаждении могут захватывать примеси;
- практически все осадки, хотя бы в небольшой степени, растворимы в воде или других растворителях.

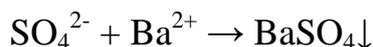
Всё это должно учитываться при выборе условий осаждения.

Реакции осаждения должны отвечать следующим требованиям:

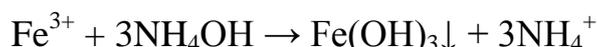
- должна быть достигнута полнота осаждения определяемого элемента;
- осадок должен иметь высокую степень чистоты;
- осадок должен иметь постоянный состав;
- осадок должен иметь определенную агрегатную форму.

В весовом анализе различают *осаждаемую* и *весовую* формы.

Осаждаемой формой называют то соединение, которое выделяют из анализируемого раствора при действии реактива-осадителя. Например, при определении SO_4^{2-} – иона при помощи осадителя BaCl_2 :



осаждаемая форма – BaSO_4 , белый кристаллический осадок. При определении Fe^{3+} – иона осаждаемой формой является $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – красно-бурый осадок:



Весовая форма – соединение, в виде которого взвешивают осадок определяемого вещества после прокаливания.

Осаждаемая и весовая формы могут отличаться по составу, а иногда они совпадают. Например, в случае определения Fe^{3+} – иона:

осаждаемая форма – $\text{Fe}(\text{OH})_3$;

весовая форма – Fe₂O₃.

При определении SO₄²⁻-иона:

осаждаемая форма – BaSO₄;

весовая форма – BaSO₄ (данная соль устойчива при прокаливании до 900°C).

Осаждаемая и весовая формы должны отвечать ряду требований.

Требования к осаждаемой форме:

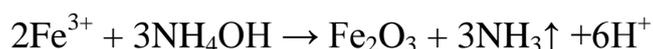
- осаждаемая форма должна обладать достаточно малой растворимостью для обеспечения практически полного выделения определяемого вещества из раствора. Пример: SO₄²⁻ – ион. Осадитель: BaCl₂, CaCl₂. Выбираем BaCl₂, так как растворимость BaSO₄ меньше, чем CaSO₄. Растворимость труднорастворимого электролита характеризуется величиной ПР. Обычно в качестве осаждаемой формы применяются соединения с ПР < 10⁻⁸ (Приложение 1);
- осадок должен получаться в форме, удобной для отделения его от раствора фильтрованием. Удобны для работы крупнокристаллические осадки, так как они не забивают поры фильтра, легко отмываются от примесей;
- осаждаемая форма должна легко и нацело переходить в весовую форму.

Требования к весовой форме:

- состав весовой формы должен точно соответствовать химической формуле;
- весовая форма должна быть химически устойчива. Не должна изменять свой состав при поглощении паров воды или углекислого газа из воздуха, разлагаться при высоких температурах и т.д.;
- содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть возможно меньшим. Это уменьшает погрешность определения, т.к. минимизирует потери при растворении осадка и ошибки взвешивания.

Выбор осадителя проводят с учетом следующих требований:

- осадитель должен быть специфическим, т.е. не должен осаждать другие присутствующие в растворе ионы;
- желательно, чтобы осадитель был веществом летучим. В этом случае неудаленная при промывании его часть улетучивается при прокаливании, например:

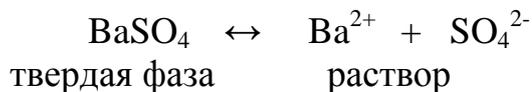


Осадитель употребляют обычно в полуторократном избытке, чем вычислено по уравнению реакции.

На растворимость осадков влияет температура раствора, рН, наличие комплексообразователей. Все эти факторы оказывают влияние на полноту осаждения определяемого иона.

Произведение растворимости

В процессах осаждения, отделения, растворения осадков мы сталкиваемся с равновесием в гетерогенных системах. В состоянии динамического равновесия скорость растворения осадка равняется скорости его осаждения. На примере реакции:



запишем выражение константы равновесия процесса растворения:

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]},$$

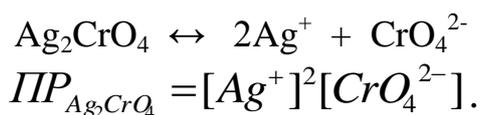
где $[\text{Ba}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ - концентрации соответствующих ионов в растворе; $[\text{BaSO}_4]$ - величина, характеризующая концентрацию вещества в твердой фазе.

Очевидно, величина $[\text{BaSO}_4]$ при данных физических условиях является величиной постоянной, т.к. по физическому смыслу она соответствует плотности твердого вещества. Поэтому постоянной величиной является также произведение концентрации ионов в насыщенном растворе:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] &= K_{\text{BaSO}_4} \cdot [\text{BaSO}_4] = \text{const} \\ [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] &= \text{const} \end{aligned}$$

Эта постоянная величина называется произведением растворимости и обозначается ПР (Приложение 1). Произведение растворимости определенного осадка обозначается через ПР с индексом, соответствующим составу осадка: $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}$; ПР_{AgCl} .

Для осадков, состоящих из ионов, имеющих различный по величине заряд, зависимость несколько усложняется. Например, для хромата серебра:



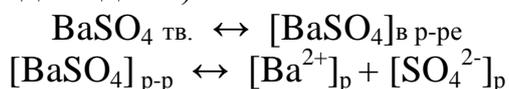
В общем виде выражение ПР для осадка B_yA_x можно записать:

$$\text{ПР}_{\text{B}_y\text{A}_x} = [\text{B}^{x+}]^y[\text{A}^{y-}]^x.$$

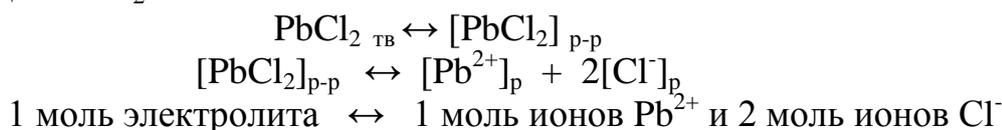
Условие образования осадков: Образование осадка происходит тогда, когда произведение концентраций ионов, входящих в состав осаждаемого вещества превышает табличное значение ПР для этого соединения. Пример: $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \geq \text{ПР}_{\text{BaSO}_4}$.

Растворимость малорастворимых электролитов

Растворимость осадка - S - численно равна концентрации насыщенного раствора (т.е. раствора над осадком):



В случае осадка $PbCl_2$:



Таким образом, растворимость осадка равна концентрации насыщенного раствора малорастворимого электролита над осадком; концентрация электролита пропорциональна концентрации входящих в его состав ионов.

В общем случае, растворимость – S - малорастворимого электролита (осадка) общей формулы A_xB_y можно рассчитать по формуле:

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{IP_{A_xB_y}}{X^x \cdot Y^y}}$$

Факторы, влияющие на растворимость:

1. *Влияние одноименного иона.* Избыток одноименного иона приводит к понижению растворимости малорастворимого электролита, т.к. приводит к сдвигу гетерогенного равновесия вправо. Но более чем полуторократный избыток вводить нецелесообразно, т.к. это приведет к увеличению ионной силы раствора и, как следствие, может привести к увеличению растворимости осадка.
2. *Влияние температуры.* Растворимость многих осадков, используемых в гравиметрическом анализе, увеличивается с повышением температуры. В одних случаях это увеличение незначительно, в других – довольно сильное, как, например, для хлорида серебра. Заметно возрастает растворимость с повышением температуры у осадков $MgNH_4PO_4$, CaC_2O_4 , $PbSO_4$. Реже встречаются случаи, когда растворимость падает с повышением температуры. Растворимость некоторых веществ сначала возрастает, а затем начинает падать, например, у сульфата кальция.
3. *Влияние среды - концентрации H^+ -ионов.* Это влияние определяется природой осадков. Например, осаждение гидроксида железа (III) будет практически полным при $pH = 3,5$, а наиболее полное осаждение алюминия достигается при $4,7$ при применении NH_4OH , в то время как осаждение его в виде фосфатов необходимо вести при $pH = 3,7 - 3,9$. В отличие от солей слабых кислот осаждение малорастворимых солей одноосновных кислот ($AgCl$, $AgBr$, AgI) мало зависит от pH раствора. Малорастворимые сульфаты из кислых растворов осаждаются менее полно, чем из нейтральных или щелочных.
4. *Солевой эффект.* Различные сильные электролиты, присутствующие в растворе, увеличивают ионную силу раствора и, как следствие, их присутствие может способствовать увеличению растворимости осадка.

5. *Влияние образования комплексных ионов.* Ряд осадков характеризуется способностью реагировать с избытком осадителя, образуя растворимые комплексные соединения.

Решение типовых задач

Задача 1: Вычислить произведение растворимости сульфата бария, если в литре насыщенного раствора содержится 0,0025 г BaSO_4 .

Решение: В растворе происходит частичное растворение и диссоциация соли на ионы:



Произведение растворимости определяется соотношением:

$$\text{ПР BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Чтобы вычислить произведение растворимости BaSO_4 , необходимо определить молярную концентрацию ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} :

1 моль BaSO_4 составляет: $M \text{ BaSO}_4 = 137 + 32 + 16 \cdot 4 = 233$ г.

Молярное содержание соли и соответственного каждого из ионов составляет:

$$\frac{0,0025}{233} = 1,073 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

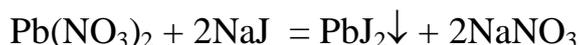
Т.о.: $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,073 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Следовательно,

$$\text{ПР BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (1,073 \cdot 10^{-5})^2 = 1,15 \cdot 10^{-10}.$$

Задача 2. Образуется ли осадок при смешивании 100 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 200 мл NaJ с концентрацией 0,15 г/л? Произведение растворимости иодида свинца равно $1,1 \cdot 10^{-9}$.

Решение: При смешивании этих растворов возможно образование осадка по уравнению:



Объем после смешения двух растворов становится равным:

$$V_{\text{р-ра}} = 100 + 200 = 300 \text{ мл}$$

Рассчитаем молярные концентрации ионов, образующих осадок:

Концентрация $[\text{Pb}^{2+}]$ после смешения станет равной:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{100 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{300} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Т.к. концентрация NaJ дана в г/л, необходимо ее перевести в молярную концентрацию: 1 моль NaJ составляет $23 + 127 = 150$ г. Из пропорции определяем молярную концентрацию NaJ и соответственно $[\text{J}^-]$ до смешения:

$$1 \text{ моль} \quad - \quad 150 \text{ г}$$

$$x \text{ моль} \quad - \quad 0,15 \text{ г}$$

отсюда $C_{\text{м}} = x = 0,15/150 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

После смешения растворов концентрация $[\text{J}^-]$ становится равной:

$$[J^-] = \frac{200 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{300} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ моль /л.}$$

Рассчитываем произведение концентраций ионов, образующих осадок с учетом уравнения диссоциации данной соли в растворе:



$$\text{ПР } \text{PbJ}_2 = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{J}^-]^2 = 3,33 \cdot 10^{-4} \cdot (6,67 \cdot 10^{-4})^2 = 1,48 \cdot 10^{-10}$$

и сравниваем результаты расчета с табличным значением произведения растворимости PbJ_2 :

$$1,48 \cdot 10^{-10} < 1,1 \cdot 10^{-9}.$$

Расчеты показывают, что произведение концентраций ионов Pb^{2+} и J^- в полученном после смешивания растворе меньше величины табличного значения произведения растворимости иодида свинца. Следовательно, по отношению к иодиду свинца раствор будет ненасыщенным и осадка не получится.

Задача 3: Рассчитать растворимость оксалата серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и концентрацию каждого из ионов в насыщенном растворе. Произведение растворимости данной соли равно $4,99 \cdot 10^{-15}$.

Решение: 1 способ: $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ диссоциирует в растворе на ионы Ag^+ и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:
 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Так как из каждой молекулы $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ получается два иона серебра и один оксалат-ион, то концентрация оксалат-ионов равна общей концентрации растворенной соли, а концентрация ионов серебра в два раза больше. Обозначим молярную концентрацию насыщенного раствора $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ через x . Тогда:

$$[\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4] = x; \quad [\text{Ag}^+] = 2x; \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x;$$

$$\text{ПР } \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4,99 \cdot 10^{-15}.$$

Подставляя сюда концентрации ионов, выраженные через x , получаем:

$$4x^3 = 4,99 \cdot 10^{-15};$$

$$x^3 = 1,25 \cdot 10^{-15};$$

$$x = \sqrt[3]{1,25 \cdot 10^{-15}} = 1,0785 \cdot 10^{-5}$$

Растворимость вещества при данной температуре измеряется концентрацией его насыщенного раствора. Следовательно, растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равняется $1,0785 \cdot 10^{-5}$ моль/л, содержание ионов составляет $[\text{Ag}^+] = 2,157 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,0785 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2 способ: При расчете растворимости соли $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно воспользоваться формулой:

$$S = \sqrt[x+Y]{\frac{\text{ПР}_{\text{A}_x\text{B}_y}}{X^x \cdot Y^y}}$$

Здесь (с учетом диссоциации данной соли в растворе) $X = 2$, $Y = 1$ получим значение растворимости:

$$S = \sqrt[2+1]{\frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{2^2 \cdot 1^1}},$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{4,99 \cdot 10^{-15}}{4}} = 1,0785 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Далее аналогично выше приведенным рассуждениям: растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равна $1,0785 \cdot 10^{-5}$ моль/л; содержание ионов $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,0785 \cdot 10^{-5}$ моль/л; содержание ионов серебра составляет $[\text{Ag}^+] = 2,157 \cdot 10^{-5}$.

Задача 4: Осадок, содержащий 0,3 г CaCO_3 , промыт 300 мл воды. Вычислить сколько граммов CaCO_3 будет при этом растворено и какова будет потеря осадка (в процентах) вследствие растворимости соли.

Решение: 1. В приложении 1 находим величину $\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

2. По уравнению диссоциации соли CaCO_3 можно принять концентрации ионов Ca^{2+} и ионов CO_3^{2-} равными x и определить растворимость CaCO_3 в моль/л:

$$\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = x \cdot x = 4,8 \cdot 10^{-9};$$

$$x = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CaCO}_3] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

В 300 мл воды растворится $6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 0,3 = 2,07 \cdot 10^{-5}$ моль CaCO_3 .

3. Определим, сколько граммов CaCO_3 растворится в 300 мл воды:

$$\text{М.м. CaCO}_3 = 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 100 \text{ г,}$$

тогда: $2,07 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 0,00207 \text{ г CaCO}_3$ перейдет в раствор.

4. Найдем, сколько процентов это составит от навески:

$$0,3 \text{ г CaCO}_3 \text{ составляет } 100\%$$

$$0,00207 \text{ г CaCO}_3 \text{ составит } x \text{ \%}.$$

$$x = \frac{0,00207 \cdot 100}{0,3} = 0,7\%.$$

Таким образом, потеря от промывания осадка водой составит 0,7%.

Вопросы для самоконтроля

1. Сущность гравиметрического метода анализа.
2. Отличие весовой формы от осаждаемой.
3. Сущность метода отгонки.
4. Механизмы образования кристаллических и аморфных осадков.
5. Условия правильного осаждения разных по природе осадков.
6. Произведение растворимости, растворимость осадков.
7. Явление соосаждения, позитивные и негативные моменты данного явления.
8. Выбор осадителя в гравиметрическом анализе; требования, предъявляемые к осадителю.

ТЕМА VII. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Сущность титриметрического анализа и классификация его методов. Основные понятия в объемном анализе: стандартные растворы, эквивалентная масса, титр, титрование, точка эквивалентности, индикаторы. Способы выражения концентраций растворов. Установочные вещества и требования, предъявляемые к ним. Способы титрования. Буферные растворы. Кривые титрования. Вычисления результатов определений в объемном анализе. Кислотно-основное титрование. Изменение рН раствора в процессе титрования. Буферные растворы. Расчет рН значений среды для сильных и слабых кислот и оснований, гидролизующихся солей. Индикаторы метода кислотно-основного титрования. Методы окислительно-восстановительного титрования. Общая характеристика и применение при количественных определениях в аналитической химии. Окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста. Влияние различных факторов на величину окислительно-восстановительных потенциалов. Определение момента эквивалентности. Индикаторы метода окисления-восстановления.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

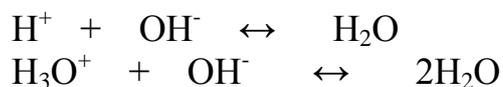
Титриметрическим (объемным) анализом называют метод, в котором количественное измерение определяемого вещества проводят путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих в реакцию. Следует обратить внимание, что в титриметрическом методе анализ вещества основан на применении закона эквивалентов. Момент окончания реакции, когда взаимодействующие вещества полностью прореагируют между собой, называют точкой эквивалентности, т.к. в этот момент количества взаимодействующих веществ строго эквивалентны. Момент эквивалентности может быть установлен по изменению окраски реагирующих веществ (например, в методе перманганатометрии) или по изменению окраски индикаторов (метод нейтрализации). Следует разобраться, почему не все аналитические реакции применимы в титриметрическом методе и каким требованиям должны удовлетворять реакции, используемые в данном методе.

Ознакомьтесь и запомните новые термины титриметрии: титрант, установочное вещество, стандартное вещество, рабочий раствор, титр раствора, нормальность раствора, точка эквивалентности, кривая титрования. Изучите требования, предъявляемые к титрантам. Необходимо научиться правильно рассчитывать эквивалентную массу (эквивалент) кислот, щелочей и солей.

Также ознакомьтесь с классификацией методов титриметрии: методом кислотно-основного титрования (нейтрализации), методами осаждения и ком-

плексообразования, методами окисления-восстановления и разберите, что лежит в основе деления.

Следует запомнить, что к методу кислотно-основного титрования (нейтрализации) относят все аналитические определения, в основе которых лежит реакция:



По этому методу можно, пользуясь титрованным раствором какой-либо кислоты, проводить количественное определение щелочей (ацидиметрия) или, пользуясь титрованным раствором щелочи, количественно определять кислоты (алкалиметрия). Кроме того, данным методом возможно определение некоторых солей, имеющих сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза, жесткости воды и т.д. Следует разобраться, растворы каких веществ применяются в методе нейтрализации в качестве установочных и рабочих.

Обратите внимание, что в процессе титрования происходит изменение рН раствора (это можно проследить при построении кривой титрования). В момент эквивалентности величина рН раствора зависит от природы реагирующих веществ и их концентрации. В случае реагирования сильных кислот и оснований рН раствора в точке эквивалентности равен 7. Но если в реакции участвует слабый электролит (т.е. вещество, диссоциирующее на ионы в растворе в малой степени), то за счет гидролиза образующихся солей, рН в момент эквивалентности может быть больше или меньше 7.

Разберите, что представляют собой буферные растворы, их практическое значение и применение.

Ознакомьтесь с новыми терминами: индикаторы реакции, кислотно-основные индикаторы, интервал (область) перехода окраски индикатора, рК индикатора, индикаторная ошибка титрования. Разберите, почему важен правильный выбор индикатора для каждой аналитической реакции по данному методу и почему в этом случае необходим правильный расчет значений рН в процессе титрования и построение кривых титрования. Разберите примеры расчета рН значений среды в случае сильных и слабых кислот и оснований, а также гидролизующихся солей.

Следует запомнить главное отличие методов редоксиметрии: при данных аналитических определениях используются окислительно-восстановительные реакции – реакции с переносом электронов. Если определяемое вещество способно отдавать электроны (восстановитель), т.е. окисляться, то его можно определять титрованием стандартным раствором окислителя и наоборот. Следует научиться определять направление реакции, используя уравнение Нернста.

В редоксиметрии важно понять, что чем больше окислительно-восстановительный потенциал данной пары, тем более сильным окислителем является её окисленная форма и тем более слабым восстановителем её восстановительная форма (Приложение 3). Следует разобраться, каким образом величина окислительно-восстановительного потенциала реакции зависит от следующих факторов: величины стандартного окислительно-восстановительного потенциала, концентраций окисленной и восстановленной форм, числа электронов,

участвующих в реакции, концентрации водородных ионов. Рассмотрите классификацию методов редоксиметрии; классические методы титрования: перманганатометрию, иодометрию, бихроматометрию. Разберите возможности использования индикаторов в методах окислительно-восстановительного титрования.

Краткий теоретический материал

Титриметрическим анализом называют метод, в котором количественное определение вещества проводят путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих в реакцию.

По сравнению с гравиметрическим методом титриметрический метод имеет преимущество по скорости выполнения анализа. Ускорение определения достигается благодаря тому, что вместо взвешивания продукта (а также трудоемких операций фильтрования, промывания, сушки, прокаливания) измеряют объемы растворов реагирующих веществ, концентрация одного из которых – титранта - известна.

Титриметрические методы анализа основаны на законе эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом прямо пропорционально их эквивалентам

$$m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2 ,$$

где m_1 и m_2 - массы реагирующих веществ;

\mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 – их эквиваленты (эквивалентные массы).

При переходе к растворам закон принимает форму

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 ,$$

где V_1 и V_2 – объемы реагирующих веществ

N_1 и N_2 – нормальность (нормальная концентрация) растворов реагирующих веществ.

Нормальность раствора – способ выражения концентрации, выражающий число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора.

Грамм – эквивалентом вещества или его эквивалентной массой называют количество его граммов, химически равноценное 1 грамм – атому (или грамм-иону) водорода в данной реакции. Расчет 1 г-эquiv. вещества:

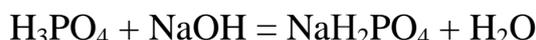
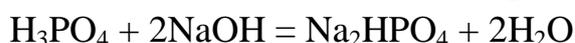
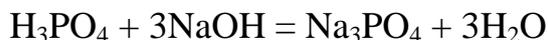
Для кислот: молярная масса / число протонов.

Для оснований: молярная масса / число гидроксо-групп.

Для солей: молярная масса / (число атомов металла соли · валентность катиона).

Однако грамм-эквивалент не является величиной постоянной, а зависит от реакции, что особенно важно для многоосновных кислот.

Рассмотрим 3 реакции:



В первом случае 1 г-экв. фосфорной кислоты отвечает 1/3 молярной массы – 32,66 г. Во втором случае только 1/2 молярной массы (49 г). В третьей реакции 1 грамм – эквивалент фосфорной кислоты равен молярной массе кислоты – 97,99 г.

В случае окислительно-восстановительных реакций грамм-эквивалент вещества рассчитывается как отношение молярной массы к числу принимаемых или отдаваемых электронов. Например, для реакции:



$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$: грамм-эквивалент KMnO_4 равен 1/5 молярной массы;

$\text{Fe}^{2+} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$: грамм-эквивалент FeSO_4 равен молярной массе.

Из понятия об эквиваленте как о химически равноценном количестве следует, что грамм-эквиваленты представляют собой как раз те весовые количества веществ, которыми они вступают в реакцию друг с другом. Например, на нейтрализацию 1 г-экв. любой кислоты пойдет 1 г-экв. любой щелочи.

Очевидно, что и при титровании в реакции затрачиваются одинаковые количества грамм-эквивалентов титруемого и титрующего веществ до момента окончания реакции.

Растворы, содержащие 1 г-экв. вещества в 1 л, называют нормальными (или однонормальными). Так однонормальный раствор серной кислоты содержит $98,08 : 2 = 49,04$ г H_2SO_4 в 1 литре раствора. Чаще для уменьшения ошибки в титриметрии используют 0,1 н растворы или даже 0,01 н.

Титрование происходит от слова титр. *Под титром понимают число граммов или миллиграммов вещества, содержащееся в 1 мл раствора.*

Титрование – процесс постепенного приливания (небольшими порциями) титранта – раствора с известной концентрацией вещества – к раствору определяемого вещества до момента достижения точки эквивалентности.

Точка эквивалентности – окончание реакции, в этот момент взаимодействующие вещества полностью прореагируют друг с другом. В этот момент количества прореагировавших веществ строго эквивалентны. Точка эквивалентности может быть установлена по изменению либо окраски реагирующих веществ (например, в перманганатометрии) или по изменению окраски индикаторов.

Реакции, применяемые в титриметрическом методе, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Реакция должна быть практически необратимой. Это условие в титриметрическом методе еще важнее, чем в гравиметрическом, т.к. здесь нет возможности смещать равновесие реакции, вводя избыток реактива.
2. Момент окончания реакции (точка эквивалентности) должен быть хорошо заметен. В точке эквивалентности должна изменяться окраска или самих веществ, участвующих в реакции, или посторонних веществ – инди-

каторов, которые предварительно в очень небольших количествах вводят в анализируемый раствор.

3. Реакция должна протекать быстро, практически моментально.
4. Изменение внешних условий, при которых выполняют реакцию, не должно влиять на ее ход и на свойства конечных продуктов.

Титрант или раствор с точно известным титром можно приготовить путем взятия точной навески вещества на аналитических весах и растворении ее в мерной колбе (в точном объеме). Тогда титр раствора рассчитывают по формуле:

$$T = g/V, \text{ мл/г,}$$

где g – навеска вещества, г; V – объем раствора, л.

Для приготовления титрантов по навеске можно брать не любые вещества, а удовлетворяющие следующим требованиям:

1. Вещество должно быть химически чистым (не должно содержать примесей не более 0,1 – 0,05%).
2. Состав вещества должен строго соответствовать его химической формуле (например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
3. Вещество должно быть устойчивым как в твердом состоянии, так и в растворе.
4. Желательна возможно большая величина грамм-эквивалента титранта, что меньше скажется на ошибке измерения.

Вещества, удовлетворяющие вышеперечисленным требованиям, называют *исходными или стандартными* (установочными), т.к., пользуясь ими, устанавливают титры всех остальных веществ.

Если вещества не удовлетворяют перечисленным требованиям, то из них готовят растворы приблизительной концентрации и устанавливают их титр с помощью титрования растворами, приготовленными из исходных установочных веществ (NaOH , HCl , H_2SO_4 и т. д.).

Классификация титриметрических методов анализа

I. По характеру протекаемой химической реакции различают:

1. *Метод кислотно-основного титрования* (метод нейтрализации). Этим методом определяют количество кислот (алкалиметрия) или оснований (ацидометрия), количество солей слабых кислот и слабых оснований, а также веществ, которые реагируют с этими солями. Применение неводных растворителей (спирты, ацетон) позволило расширить круг веществ, которые можно определить этим методом.
2. *Методы осаждения и комплексообразования*. Сюда относятся титриметрические определения, основанные на осаждении того или иного иона в виде малорастворимого соединения или связывания его в малодиссоциированный комплекс.



3. *Методы окисления-восстановления (редоксиметрия).* Эти методы основаны на реакциях окисления-восстановления. Их называют обычно по применяемому титрованному раствору реагента: перманганатометрия (реакция окисления перманганат-ионом), броматометрия (реакция окисления броматом калия – KBrO_3), титанометрия (реакция восстановления ионами титана – Ti^{3+}) и т. д.

II. По способу титрования различают следующие титриметрические методы:

1. *Метод прямого титрования.* В этом случае определяемый ион титруют раствором реагента (или наоборот).
2. *Метод обратного титрования (титрование по остатку).* Этот метод применяют когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает медленно. Например, для определения CaCO_3 навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора HCl :



Оставшуюся непрореагировавшую кислоту HCl оттитровывают раствором щелочи и тем самым определяют количество соляной кислоты, не вошедшее в реакцию с CaCO_3 . Зная прилитое к CaCO_3 количество HCl , рассчитывают содержание CaCO_3 в пробе.

3. *Метод замещения.* Этот метод применяют тогда, когда затруднено определение точки эквивалентности, например при работе с неустойчивыми веществами. Например, в реакции:



ионы Cr^{2+} заменяют на ионы Fe^{2+} , которые затем оттитровывают (например, KMnO_4) и, тем самым, определяют содержание Cr^{2+} .

III. По технике выполнения анализа различают два метода:

1. *Метод пипетирования.* Навеска анализируемого вещества растворяется в точном объеме (например, 5,0765 г растворяют в воде так, чтобы общий объем раствора составлял 100 мл). Далее пипеткой из этого раствора отбирают аликвоты – точно измеренные объемы раствора - для проведения n параллельных измерений (например, по 10 мл в 3 колбы). Проводят n параллельных титрований растворов определяемого вещества раствором титранта. Расчет объема титранта, пошедшего на титрование анализируемого раствора, производят как среднее арифметическое из n параллелей.
2. *Метод отдельных навесок.* 3 разных навески анализируемого вещества растворяют в разных небольших объемах растворителя. Проводят титрование титрантом каждого раствора. Рассчитывают титр каждого анализируемого раствора и далее общий титр как среднее арифметическое трех параллельно измеренных и рассчитанных титров.

Каким бы из методов титрования не проводилось определение, всегда предполагается:

- наличие титранта, при помощи которого проводят титрование;
- точное измерение объемов одного или обоих растворов реагирующих веществ;
- вычисление результатов анализа.

Расчеты в титриметрических методах анализа

Вычисления проводят с использованием следующих формул:

Закон эквивалентов:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 .$$

Вычисление титра раствора:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000} .$$

Вычисление массы определяемого вещества:

$$M_{B-BA} = N \cdot \mathcal{E} \cdot V \text{ p-ра.}$$

Вычисления при выражении концентраций через титр по определяемому веществу. При массовых анализах очень удобно выражать концентрации рабочих растворов не через нормальность или титр, а через так называемый титр по определяемому веществу, т.к. это значительно упрощает вычисления. Например, титр рабочего раствора $AgNO_3$, употребляемого при массовых определениях иона Cl^- , обычно выражают по хлору, т.е. указывают со сколькими граммами Cl^- реагирует 1 мл раствора $AgNO_3$. Вычисления проводят по формулам:

$$T_{AgNO_3/Cl^-} = \frac{N_{AgNO_3} \cdot \mathcal{E}_{Cl^-}}{1000} \quad ;$$

$$m_{Cl^-} = T_{AgNO_3/Cl^-} \cdot V_{AgNO_3} .$$

Кисотно-основное титрование (метод нейтрализации)

В основе кислотно-основного титрования - метода нейтрализации - лежит реакция:



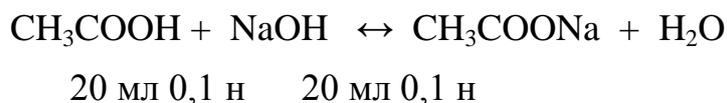
Техника кислотно-основного титрования проста и состоит в том, что к определенному объему раствора анализируемого соединения (кислоты, соли, основания) постепенно приливают из бюретки титрованный раствор (основания или кислоты) до наступления точки эквивалентности. Количество вещества в растворе, т.е. его концентрацию вычисляют по количеству реагента, пошедшего на титрование.

Точку эквивалентности в кислотно-основном методе устанавливают с помощью индикаторов, т.к. растворы почти всегда бесцветны.

При кислотно-основном титровании в зависимости от природы реагирующих веществ точку эквивалентности устанавливают либо в нейтральной, но

чаще в щелочной или кислой среде. Для того, чтобы правильно подобрать индикатор, надо уметь правильно рассчитывать значения рН раствора, при котором наступает точка эквивалентности, поскольку индикаторы изменяют свою окраску достаточно в узком интервале значений рН.

Так, если будут реагировать сильная кислота и сильное основание, то точка эквивалентности наступит при $pH = 7$, если же мы будем титровать NH_4OH сильной кислотой, то точка эквивалентности наступит в кислой среде, т.к. NH_4OH - это слабый электролит. В случае применения слабых электролитов для расчета рН следует пользоваться табличными значениями их констант диссоциации (прил.2). Если мы будем титровать слабую кислоту CH_3COOH сильным основанием - $NaOH$, то титрование надо закончить в щелочной среде. Рассмотрим последний случай:



По закону эквивалентов $N_1V_1 = N_2V_2$.

До начала титрования среда слабокислая, т.к. уксусная кислота – слабый электролит. По мере добавления $NaOH$ среда будет становиться все менее кислой и, наконец, станет нейтральной. Но к этому моменту израсходовано не 20 мл щелочи, а значительно меньше. Следовательно, раствор недотитрован, т.к. количество щелочи не эквивалентно количеству кислоты. Когда же к раствору кислоты будут прилиты все 20 мл щелочи, т.е. когда наступит точка эквивалентности, среда уже будет иметь щелочную реакцию.

Из вышесказанного следует, что при кислотно-основном титровании, нужно правильно рассчитать значение рН среды в точке эквивалентности, чтобы правильно выбрать индикатор.

Расчет значений рН в водных растворах электролитов

В данном разделе приведем основные формулы и примеры для определения рН растворов сильных кислот и оснований, слабых кислот и оснований, а также растворов гидролизующихся солей и буферных растворов.

$$pH = -\lg [H^+] \quad pH + pOH = 14$$

$$pOH = -\lg [OH^-] \quad pH = 14 - pOH$$

1. Для сильных кислот:

$$[H^+] = C_{к-ты}$$

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

$$pH = pC_{к-ты}$$

Пример: определим рН 0,02 М HCl :

$$pH = -\lg 0,02 = \lg (2 \cdot 10^{-2}) = 2 - \lg 2 = 2 - 0,3 = 1,7$$

2. Для сильных оснований:

$$pH = 14 - pOH \quad pH = 14 - (-\lg [OH^-]) \quad \text{или}$$

$$pH = 14 - pC_{\text{осн.}}$$

Пример: определим pH 0,03 М NaOH:

$$pH = 14 - (-\lg [OH^-])$$

$$pH = 14 - (-\lg 3 \cdot 10^{-2}) = 14 - (2 - \lg 3) = 14 - 2 + 0,48 = 12,48$$

3. Для слабых кислот:

$[H^+]$ будет определяться значением K_d кислоты (Приложение 2).

Например, для уксусной кислоты:

$$K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,85 \cdot 10^{-5}.$$

По уравнению диссоциации: $[H^+] = [CH_3COO^-]$.

Пусть $x = [H^+]$, а концентрацию кислоты $[CH_3COOH]$ запишем как $C_{\text{к-ты}}$;

Следовательно, $x^2 = K_d \cdot C_{\text{к-ты}}$.

$$[H^+] = \sqrt{K_d \cdot C_{\text{к-ты}}}$$

$$pH = -\lg(\sqrt{K_d \cdot C_{\text{к-ты}}}) \quad \text{или}$$

$$pH = \frac{pK_{\text{к-ты}} + pC_{\text{соли}}}{2}$$

Пример: Вычислим значение pH 0,04 М раствора CH_3COOH . Из Приложения 2 находим значение K_d $CH_3COOH = 1,86 \cdot 10^{-5}$; $pK = 4,75$. Проводим расчет:

$$pH = \frac{4,75 + (-\lg 4 \cdot 10^{-2})}{2} = \frac{4,75 + 2 - \lg 4}{2} = \frac{6,75 - 0,6}{2} = 3,075$$

4. Для слабых оснований:

$$pH = 14 - \frac{pK_{\text{осн}} + pC_{\text{осн}}}{2}$$

Пример: Рассчитаем значение pH 0,05 М раствора NH_4Cl (Приложение 2: K_d $NH_4Cl = 1,79 \cdot 10^{-5}$; $pK = 4,75$):

$$pH = 14 - \frac{4,75 + (-\lg 5 \cdot 10^{-2})}{2} = 14 - \frac{4,75 + (2 - \lg 5)}{2} = 14 - \frac{4,75 + (2 - 0,7)}{2} = 10,98$$

5. Вычисление pH растворов гидролизующихся солей:

5.1. Соль, образована слабой кислотой и сильным основанием (например, CH_3COONa):

$$pH = 7 + \frac{pK_{\text{к-ты}} - pC_{\text{соли}}}{2}$$

5.2. Соль, образована слабым основанием и сильной кислотой (например, NH_4Cl):

$$pH = 7 + \frac{pC_{\text{соли}} - pK_{\text{осн}}}{2}$$

5.3. Соль, образована слабой кислотой и слабым основанием (например, $(NH_4)_2CO_3$):

$$pH = 7 + \frac{pK_{к-ты} - pK_{осн}}{2}$$

6. Вычисление pH буферных растворов. Буферными называют растворы, поддерживающие постоянное значение pH среды при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи. Как правило, это смеси слабых кислот и их солей (например, $CH_3COOH + CH_3COONa$) или смеси слабых оснований и их солей ($NH_4OH + NH_4Cl$). Расчет pH буферных систем ведется по формулам:

6.1. Слабая кислота и ее соль:

$$pH = pK_{к-ты} + pC_{к-ты} - pC_{соли}$$

6.2. Слабое основание и его соль:

$$pH = 14 - (pK_{осн} + pC_{осн} - pC_{соли})$$

Решение типовых задач

Задача 1: Навеска соды (Na_2CO_3) 2,500 г растворена в мерной колбе емкостью 500 мл. Вычислить: а) нормальность раствора; б) молярную концентрацию растворов; в) титр по HCl.

Решение:

1. Находим нормальную концентрацию раствора:

1 г-эquiv. Na_2CO_3 (эквивалентная масса - Э) составляет:

$$\text{Э } Na_2CO_3 = M/2 = \frac{23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г}$$

В 2,500 г Na_2CO_3 содержится $2,500/53 = 0,047$ г-эquiv. Na_2CO_3 .

Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ll} 0,047 \text{ г-эquiv.} & \text{в } 500 \text{ мл раствора} \\ x \text{ г-эquiv.} & \text{в } 1000 \text{ мл (1 л) раствора.} \end{array}$$

Отсюда: нормальность раствора (число г-эquiv. в 1 л раствора) равна:

$$N = \frac{0,047 \cdot 1000}{500} = 0,0943$$

2. Для соли Na_2CO_3 фактор эквивалентности составляет $1/2$. Рассчитываем молярную концентрацию раствора, если известна нормальность раствора:

$$C_M = N \cdot 1/2 = 0,0943 \cdot 1/2 = 0,047 \text{ моль/л.}$$

3. Рассчитываем титр раствора Na_2CO_3 по определяемому веществу – по HCl:

$$T_{Na_2CO_3/HCl} = \frac{N_{Na_2CO_3} \cdot \text{Э}_{HCl}}{1000},$$

где $\text{Э}_{HCl} = M/1 = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ г}$.

Тогда $T_{Na_2CO_3/HCl} = \frac{0,0943 \cdot 36,5}{1000} = 0,003448 \text{ г/мл.}$

Задача 2. Сколько миллилитров H_2SO_4 (плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо

взять для приготовления 500 мл приблизительно 0,1 н раствора кислоты. Установить точную нормальность H_2SO_4 , если на 10 мл 0,1234 н раствора NaOH израсходовали в среднем 11,25 мл H_2SO_4 .

Решение: При полной нейтрализации серной кислоты величина её эквивалента равна $98,04 : 2 = 49,02$. Количество граммов чистой H_2SO_4 , необходимое для приготовления 0,5 л приблизительно 0,1 н раствора, можно вычислить так:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \text{Э} \cdot \text{N} \cdot \text{V} = 49,02 \cdot 0,1 \cdot 0,5 = 2,45 \text{ г.}$$

Из справочника находим, что H_2SO_4 плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ имеет концентрацию 96%. Вычислим, в каком количестве этой кислоты содержится 2,45 г чистой H_2SO_4 :

100 г 96 %-ной кислоты содержат 96 г H_2SO_4

x г 96 %-ной кислоты содержат 2,45 г H_2SO_4

$$x = \frac{100 \cdot 2,45}{96} = 2,55$$

Чтобы перейти от массы к объёму воспользуемся формулой:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$V = \frac{2,55}{1,84} = 1,39 \text{ мл}$$

Таким образом, для приготовления 500 мл приблизительно 0,1 н раствора серной кислоты нужно отмерить мерным цилиндром 1,39 мл концентрированной H_2SO_4 , растворить и довести водой до объема 500 мл.

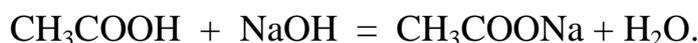
Установим точную нормальную концентрацию полученного раствора серной кислоты по формуле:

$$\text{N}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \text{N}_{\text{NaOH}} \cdot \text{V}_{\text{NaOH}} / \text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{N}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10 \cdot 0,1234 / 11,25 = 0,1097 \text{ г-экв./л.}$$

Задача 3. При каком значении pH следует закончить титрование 0,2 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH и какой индикатор следует при этом использовать?

Решение. Уравнение реакции:



Согласно закону эквивалентов и с учетом данных задачи вытекает, что на титрование 1 объема 0,2 м раствора CH_3COOH будет затрачено 2 объема 0,1М раствора NaOH . Тогда в точке эквивалентности мы имеем 3 объема. В точке эквивалентности кислота и щелочь полностью израсходованы, а pH среды будет определяться концентрацией образовавшейся соли ацетата натрия и степенью ее гидролиза. Концентрация соли будет равна:

$$C_{\text{м}} = 0,2 / 3 = 0,07 \text{ моль/л.}$$

CH_3COONa – соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой. В Приложении 2 находим константу диссоциации слабой уксусной кислоты $K_{\text{д}} =$

$1,85 \cdot 10^{-5}$. Расчет pH раствора соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой:

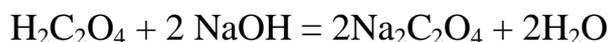
$$pH = 7 + \frac{pK_{к-ты} - pC_{соли}}{2}$$

$$pH = 7 + \frac{-\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) - \lg 0,07}{2} = 7 + \frac{4,74 - 1,15}{2} = 8,8$$

Ответ: Чтобы правильно зафиксировать точку эквивалентности следует взять индикатор тимоловый синий (интервал pH перехода: 8,0 – 9,6; изменение окраски: желтая - синяя) или более доступный фенолфталеин (8,2-9,8; бесцветная – малиновая).

Задача 4. Чему равны нормальность и титр раствора NaOH, если при титровании им навески 0,159 г щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (растворенной в произвольном объеме воды) затрачено 24,60 мл раствора NaOH?

Решение. Реакция протекает согласно уравнению:



Т.к. на 1 моль $H_2C_2O_4$ требуется 2 моль NaOH, то эквивалент $H_2C_2O_4$ составляет половину его молекулярной массы

$$\Theta = \frac{M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{2} = 126/2 = 63 \text{ г.}$$

Рассчитаем число эквивалентов в навеске щавелевой кислоты:

$$0,159/63 = 0,0025 \text{ г-экв.}$$

Следовательно, такое же число эквивалентов содержалось в затраченных для титрования 24,60 мл NaOH. Отсюда составляем пропорцию для расчета нормальной концентрации раствора (число г-экв. в 1 л раствора):

$$0,0025 \text{ г-экв. содержится в } 24,60 \text{ мл}$$

$$x \text{ г-экв.} \quad - \quad \text{в } 1000 \text{ мл.}$$

$$x = \frac{0,0025 \cdot 1000}{24,60} = 0,1026 \text{ г-экв.,}$$

т.е. нормальность раствора NaOH: $N_{NaOH} = 0,1026 \text{ г-экв./л.}$

Определим титр раствора NaOH, предварительно рассчитав эквивалент NaOH:

$$\Theta_{NaOH} = M/1 = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ г.}$$

$$T = \frac{N \cdot \Theta}{1000}; \quad T = \frac{0,1026 \cdot 40}{1000} = 0,004104 \text{ г/мл.}$$

Методы окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрия)

Методы окисления-восстановления основаны на использовании реакций окисления-восстановления. В качестве стандартных растворов в этих методах применяют растворы самых разнообразных окислителей и восстановителей.

Как правило, восстановители титруют растворами окислителей, а окислители – растворами восстановителей. Посредством стандартных растворов окислителей и восстановителей можно определять вещества, не обладающие окислительными и восстановительными свойствами, но осаждающиеся в виде нерастворимых соединений при действии окислителей или восстановителей. Определение такого рода веществ основано на предварительном их осаждении и последующем титровании ионов, связанных в осадок, или избытка окислителя или восстановителя, не вошедшего в реакцию.

В процессе титрования по методу окисления-восстановления наблюдается изменение окислительно-восстановительных потенциалов взаимодействующих друг с другом систем. Потенциал окислительно-восстановительной пары вычисляют по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Окисл}]}{[\text{Восст}]},$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал данной пары, В;

E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В (Приложение 3);

R – универсальная газовая постоянная (равная 8,313 Дж/моль·град);

T – абсолютная температура, °К;

n – число электронов, приобретаемых окислительной формой или теряемых восстановительной формой;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/г-экв.;

[Окисл.] – концентрация окисленной формы электролита;

[Восст.] – концентрация восстановленной формы электролита.

Уравнение Нернста часто упрощают, подставляя в него численные значения известных констант и переходя от натурального логарифма к десятичному:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}]}{[\text{Восст}]},$$

Если в реакции принимают участие ионы водорода, то величина E зависит и от концентрации ионов водорода:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл}][\text{H}^+]^m}{[\text{Восст}]},$$

где $[\text{H}^+]$ – концентрация водородных ионов;

m – коэффициент при водородном ионе в уравнении реакции.

Исследуя это уравнение, можно сделать следующие выводы:

1. Потенциал системы E зависит от величины нормального потенциала ($E^0_{\text{окисл./восстан}}$), от концентраций окислителя и восстановителя, от температуры (Приложение 3).
2. С увеличением температуры потенциал системы увеличивается

$$E \sim f(RT/F).$$
3. В реакциях, в которых участвуют $[H^+]$, потенциал системы увеличивается с ростом активности ионов водорода

$$E \sim f(C_{H^+}).$$
4. Потенциал системы можно изменить введением в систему осадителя, который осаждает окислитель или восстановитель.

Момент эквивалентности в методах окисления-восстановления определяется либо по изменению окраски реагирующих веществ (например, в перманганатометрии), либо добавлением индикаторов, которые меняют свою окраску в зависимости от потенциала системы. Поэтому строят кривые титрования в зависимости E от V и по ним подбирают индикатор так, чтобы его показатель титрования вошел в скачок на кривой титрования. Индикаторы в этом случае называют редокс-индикаторами в отличие от кислотно-основных, применяемых в методе нейтрализации. Редокс-индикаторы представляют собой вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться, причем окисленная и восстановленная формы их имеют различную окраску:

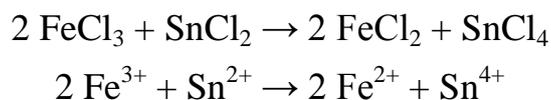


Если к раствору какого-либо восстановителя (или окислителя) прибавить 1-2 капли того или иного редокс-индикатора, то установится соответствующее потенциалу раствора отношение между концентрациями окисленной и восстановленной форм индикатора. При этом раствор приобретает соответствующую данному отношению окраску. Если такой раствор титровать каким-либо окислителем (или восстановителем), то величина потенциала E раствора будет изменяться. Соответственно будет меняться также и отношение $[Ind_{ок}]/[Ind_{восст}]$. По достижению точки эквивалентности произойдет резкое изменение окраски раствора.

Решение типовых задач

Задача 1: В каком направлении пойдет реакция при смешении двух окислительно-восстановительных пар растворов $FeCl_3/FeCl_2$ и $SnCl_4/SnCl_2$ с концентрациями окисленной и восстановленной форм, равными 1 моль/л?

Решение: Составляем уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярном и ионном виде:

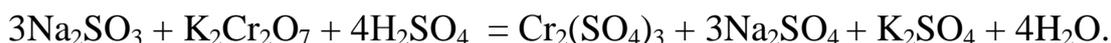


Находим по таблице (прил.3), что для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_0 = +0,78$ В, для пары Sn^{4+}/Sn^{2+} величина $E_0 = +0,15$ В.

Роль окислителя должна выполнять окисленная форма пары с большим окислительно-восстановительным потенциалом, т.е. в данном случае Fe^{3+} . Следовательно, реакция пойдет слева направо, и ионы Fe^{3+} будут окислять ионы Sn^{2+} , а не наоборот.

Задача 2. Запишите формулы для расчета окислительно-восстановительного потенциала системы при титровании сульфита натрия Na_2SO_3 бихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде.

Решение: Записываем уравнение реакции



Общий потенциал системы будет определяться суммой потенциалов протекающих полуреакций:

1. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}.$
2. $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+.$

В справочнике (прил. 3) находим величины стандартных потенциалов для пар $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ и $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$:

$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1,33 \text{ В} \quad \text{и} \quad E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = +0,17 \text{ В}.$$

Записываем уравнения Нернста для расчета окислительно-восстановительного потенциала каждой пары:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]}$$

Общий потенциал системы будет определяться суммой:

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}.$$

Вопросы для самоконтроля

1. Сущность титриметрии - объемных методов анализа.
2. Классификация титриметрических методов анализа.
3. Требования к реакциям, применяемым в титриметрии.
4. Сущность кислотно-основного метода (метода нейтрализации).
5. Установочные вещества, применяемые для приготовления рабочих растворов в кислотно-основном методе анализа.
6. Буферные растворы, практическое применение.
7. Кривые титрования, скачок титрования, точка эквивалентности. Построение кривых титрования.
8. Индикаторы кислотно-основного титрования. Интервал перехода окраски индикаторов.
9. Сущность методов редоксиметрии.
10. Определение направления протекания реакции.

11. Расчет окислительно-восстановительного потенциала системы, уравнение
12. Нернста.
13. Факторы, влияющие на значение окислительно-восстановительного потенциала.
14. Редокс-индикаторы.
15. Расчет грамм-эквивалента вещества в окислительно-восстановительной реакции.

ТЕМА VIII. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Классификация физико-химических методов анализа. Хроматография – как физический метод разделения и концентрирования веществ. Процессы, лежащие в основе хроматографии. Классификация хроматографических методов анализа. Понятие подвижной и неподвижной фазы в хроматографии. Колоночная хроматография. Тонкослойная хроматография. Ионообменная хроматография. Газо-адсорбционная и газо-жидкостная виды хроматографии. Основные узлы и детекторы современного хроматографа. Практическое применение хроматографии.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Следует разобраться, что в отличие от классических (химических) методов анализа главной особенностью физико-химических методов является возможность анализа химического состава веществ путем измерения их физических или физико-химических характеристик. При таком анализе используется не просто взаимодействие вещества с реактивом, но и взаимодействие с различного вида полями, электрическим током, электромагнитными излучениями. При изучении классификации физико-химических методов, следует понять, какие физические свойства веществ положены в основу деления методов.

Изучение физико-химических методов анализа начните с изучения хроматографического метода – в настоящее время являющегося наиболее эффективным методом разделения и анализа сложных многокомпонентных смесей. Рассмотрите, какие физические свойства вещества положены в основу хроматографии.

Разберитесь с понятиями подвижной и неподвижной фаз, их возможные агрегатные состояния. Обратите внимание на многообразие применяемых на практике подвижных фаз - элюентов и неподвижных фаз - сорбентов (модифицированных, привитых и т.д.).

Изучите отличия колоночной хроматографии от тонкослойной, а также особенности и применение на практике ионообменной хроматографии.

На примере газо-жидкостной хроматографии разберитесь, как с помощью хроматографии можно сделать качественный и количественный анализ вещества, как эти задачи решаются при определении основных газо-хроматографических параметров разделения. Попробуйте разобраться в устройстве современного газового хроматографа.

Приведите примеры применения на практике хроматографических методов для анализа многокомпонентных смесей, а также анализа качества выпускаемой продукции.

Краткий теоретический материал

В основе физико-химических (инструментальных) методов анализа лежит изучение изменений физических или физико-химических характеристик анализируемой системы, происходящих в результате определенных химических реакций. Методы могут быть основаны на изучении взаимодействия анализируемого вещества с различного вида полями, электрическим током, инфракрасным, видимым и ультрафиолетовым излучением.

Классификация физико-химических методов проведена с учетом протекающих в анализируемой системе процессов, которые в свою очередь зависят от индивидуальных свойств веществ. Каждое вещество отличается от других веществ своим составом, строением и обладает некоторыми индивидуальными, только одному ему присущими свойствами-признаками. Многообразие методов вытекает из многообразия свойств веществ, поскольку любое относительно легко измеряемое свойство может быть положено в основу физико-химического метода анализа. В зависимости от исследуемых свойств различают следующие группы методов: хроматографические и экстракционные, спектральные, масс-спектрометрические, радиометрические, электрохимические и др.

Хроматографические и экстракционные методы относятся к методам разделения и концентрирования компонентов сложных смесей и основаны на таких физических свойствах веществ как адсорбция и растворение, а также способность компонентов смеси к распределению между двумя несмешивающимися фазами.

Спектральные (оптические) методы основаны на взаимодействии с исследуемым веществом излучения в различных областях шкалы электромагнитного спектра: в области рентгеновских лучей, УФ-, видимой и ИК- областях. Различают атомную спектроскопию (элементный анализ) и молекулярную спектроскопию (молекулярный анализ). К атомной спектроскопии относят атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный методы, а также рентгеновские методы анализа: рентгенофлуоресцентный, рентгенофотоэлектронный и др. К молекулярной спектроскопии относят инфракрасную (ИК), ультрафиолетовую (УФ) спектроскопию, фотокolorиметрию, люминесцентный анализ и др.

К оптическим методам анализа относят также рефрактометрию – в основе лежит измерение показателя преломления вещества, поляриметрию – измерение угла вращения плоскости поляризованного светового луча, нефелометрию –

измерение интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами суспензии или эмульсии и др.

Масс-спектрометрические методы анализа помогают осуществить идентификацию анализируемого вещества путем ионизации его молекул, последующего разделения ионов в магнитном поле с определением их массы. Синтез хроматографических и масс-спектрометрических методов представлен в одном из самых современных методов – хромато-масс-спектрометрии, с помощью которого специалисты проводят идентификацию компонентов очень сложных смесей.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР) - методы исследования, применимые только к соединениям, атомы которых при помещении их в магнитное поле поглощают кванты света определенной частоты, соответствующей энергии перехода на более высокий энергетический уровень, и при этом меняют знак спина – момента количества движения.

Электрохимические методы анализа основаны на изучении явлений, которые происходят на электродах, находящихся в контакте с испытуемыми растворами, а также в межэлектродном пространстве. Все методы можно разделить на две группы:

1. Методы, основанные на протекании электродной реакции: *потенциометрия, кулонометрия, вольтамперометрия и др.*
2. Методы, связанные с протеканием реакции в межэлектродном пространстве: *кондуктометрия, диэлектрометрия и др.*

Хроматографические методы анализа

Хроматография – один из наиболее эффективных методов разделения и анализа сложных многокомпонентных смесей. В основе хроматографических методов лежит такое физическое свойство поверхности твердого или жидкого вещества как адсорбция - способность поглощать молекулы других газообразных или жидких веществ. На этом свойстве основано разделение сложных смесей веществ на составляющие компоненты, концентрирование микроколичеств соединений, очистка химических соединений от загрязняющих примесей.

Любая хроматографическая система состоит из трех составных частей:

1. Неподвижная фаза – сорбент: фаза, на которой происходит разделение.
2. Подвижная фаза – элюент: продвигает компоненты смеси вдоль неподвижной фазы.
3. Анализируемая многокомпонентная смесь.

Классификация хроматографических методов анализа

1. По природе явлений различают:

Адсорбционную хроматографию – в основе лежит явление адсорбции. Описывается уравнениями Ленгмюра, Гибса, Фрейндлиха.

Распределительную хроматографию - в основе лежит растворимость различных веществ в жидкости. Разделение смеси происходит на границе раздела подвижной и неподвижной фаз.

Осадочную хроматографию - в основе лежит образование нерастворимых соединений – осадков в результате химических реакций разделяемых компонентов с подвижной фазой – осадителем.

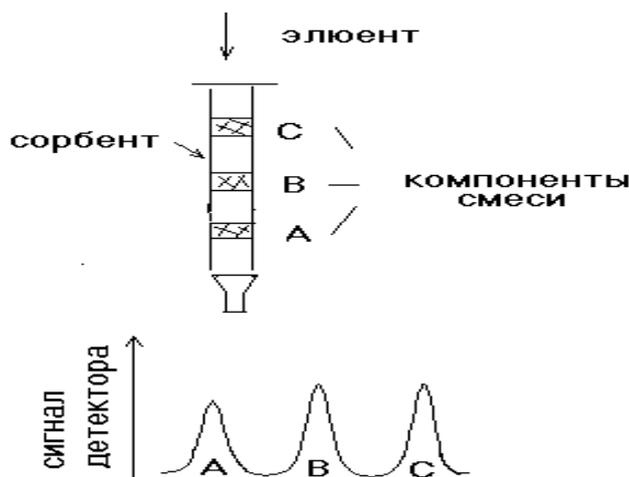


Рис. 1. Общая схема разделения смеси на индивидуальные компоненты методом колоночной хроматографии.

2. По агрегатному состоянию подвижной – неподвижной фаз различают жидкостно-адсорбционную, жидкостно-жидкостную, газо-адсорбционную, газо-жидкостную хроматографию.

3. По технике выполнения различают колоночную, тонкослойную, бумажную, капиллярно-колоночную виды хроматографии.

В простейшем случае разделения методом хроматографии исследуемую смесь, содержащую окрашенные компоненты, фильтруют под небольшим разрежением через стеклянную колонку, заполненную бесцветным адсорбентом – неподвижной фазой (рис.2.1.). Разделяемую многокомпонентную смесь помещают вверху колонки. Сверху приливают чистый растворитель или смесь растворителей – подвижную фазу (элюент). По мере продвижения подвижной фазы и захваченной ею анализируемой смеси компоненты смеси вследствие их различной сорбируемости на неподвижной фазе – сорбенте будут продвигаться по колонке с разной скоростью и тем самым разделяться.

При правильно поставленном эксперименте вдоль колонки появляется ряд окрашенных полос, содержащих индивидуальные компоненты смеси (рис.2.1).

Разделенные компоненты вымывают растворителем и собирают отдельные порции – элюаты. Такой вид хроматографии – где разделение происходит в колонке – называют колоночной хроматографией.

Следует отметить, что эффективность разделения зависит от правильного подбора системы сорбент – элюент – разделяемая смесь. Наилучшим вариантом является применение тонкослойной хроматографии для экспресс-анализа пригодности системы сорбент-элюент с последующей оптимизацией условий применительно к разделению на колонке.

Тонкослойная хроматография

Среди современных хроматографических методов в значительной мере способствовавших развитию анализа органических и биоорганических соединений и совершенствованию способов препаративного разделения, заметное место занимает тонкослойная хроматография – ТСХ. Методом ТСХ разделяют вещества, строение которых различается природой, числом и характером полярных и неполярных групп или их заместителей, а также структурные и пространственные изомеры.

Одним из основных преимуществ ТСХ является простота используемого оборудования: специальные, выпускаемые промышленным способом, металлические или стеклянные пластинки с нанесенным тонким слоем сорбента, герметичные стеклянные камеры и элюенты, используемые в колоночной хроматографии. Чем больше полярность элюента, тем выше скорость передвижения элюента по тонкому слою сорбента.

Техника выполнения разделения методом ТСХ: В 2-3 см от края пластинки на стартовую линию в виде пятен вносят пробы анализируемой смеси и метчиков-свидетелей – ожидаемых компонентов для надежности идентификации (рис.2.2.). На расстоянии 1 см от верхнего края отмечают линию финиша – линию фронта растворителя.

Нижний край пластинки погружают в растворитель – элюент. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению.

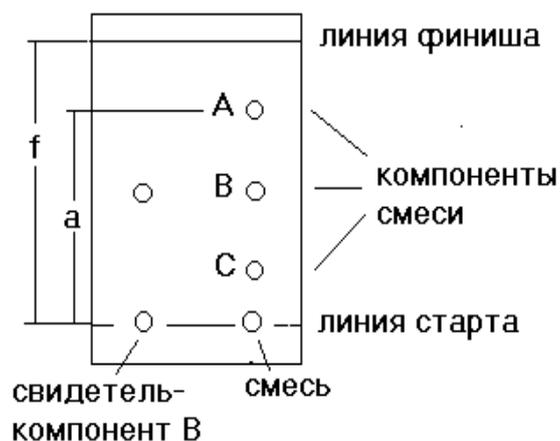


Рис. 2. Разделение компонентов сложной смеси методом ТСХ

Сорбционные и разделительные свойства системы характеризуются коэффициентом движения – R_f . Для определенной хроматографической системы сорбент - элюент значения R_f являются константами.

Если на хроматограмме образуются окрашенные зоны, то проводят визуальные наблюдения. Невидимые хроматограммы (содержащие бесцветные компоненты) проявляют соответствующими химическими реагентами. Так, например, для обнаружения аминокислот и пептидов применяют нингидрон.

Несколько реже для целей разделения используют бумажную хроматографию (БХ), где в качестве неподвижной фазы используется целлюлозное волокно бумаги. Бумажная и тонкослойная хроматографии сходны по технике выполнения. Таким образом, БХ и ТСХ – методы разделения простые по технике выполнения, экспрессны, не требуют дорогостоящего оборудования.

Ионообменная хроматография

Одним из видов колоночной хроматографии является ионообменная хроматография (ИОХ). Здесь в качестве неподвижной фазы используются иониты или ионообменники - твердые, малорастворимые органические или неорганические высокомолекулярные кислоты, основания и их соли.

В состав высокомолекулярных кислот и их солей входит высокомолекулярный анион – макроанион, который не может переходить в раствор. Эти высокомолекулярные вещества легко обмениваются катионами с раствором и поэтому называются *катионитами*. Анионы, находящиеся в растворе, отталкиваются одноименно заряженным макроанионом и не поглощаются катионитами. Практически не сорбируются и неионизирующиеся молекулы, например, молекулы многих органических веществ. Именно на этом основано отделение при помощи катионитов катионов от анионов (с одновременной заменой данных ионов другими) и от органических веществ. Пользуясь различной растворимостью высокомолекулярных солей в тех или иных условиях (различием в сорбции катионов), можно разделять на катионитах также и катионы.

Катиониты содержат в своем составе активные кислотные группы типа:

$-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$ и др.

Водород этих групп способен обмениваться на другие катионы.

Сущность катионного обмена можно выразить следующим образом:



где R – сложный анион синтетической смолы.

В состав высокомолекулярных оснований и их солей – *анионитов* - входит высокомолекулярный катион. Аниониты могут обмениваться анионами и не сорбируют катионы и неионизированные молекулы.

В настоящее время широко используются органические иониты – ионообменные смолы. В качестве катионитов часто применяют высокомолекулярные сульфокислоты $[\text{MA}](\text{SO}_3\text{H})_n$, например, катионит марки КУ-2.

Практическое применение метода: хроматографическое разделение на ионитах широко используется в технике для опреснения вод, очистки растворов от нежелательных примесей, для извлечения полезных веществ, а также в химическом анализе.

Аппаратурное оформление хроматографических методов анализа Газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография

При использовании в качестве подвижной фазы газа, проходящего через твердый сорбент, имеем дело с газо-адсорбционной хроматографией (ГАХ), а при прохождении газа через жидкость, нанесенную в виде пленки на твердый сорбент, – с газо-жидкостной хроматографией (ГЖХ). Реализация данных методов возможна только с использованием прибора – газового хроматографа.

В методах ГАХ и ГЖХ при прохождении смеси веществ через колонку с сорбентом эти вещества многократно участвуют в процессах адсорбции и десорбции или в процессах распределения, таким образом, что чем больше циклов проходит вещество, тем дольше оно находится в колонке. Вещество, которое хуже адсорбируется, выходит из колонки первым. Последовательность выхода всегда будет определяться способностью вещества к адсорбции на данном сорбенте.

Аппаратурно оформленные виды хроматографии выгодно отличаются от «ручных» ее видов тем, что:

- позволяют быстро проводить анализ многокомпонентной системы на количественном уровне вплоть до содержания компонента - 0,001%;
- на одной и той же колонке можно проводить бесконечное множество анализов и закономерности выхода индивидуальных веществ на одном и том же сорбенте всегда будут одни и те же;
- процесс хроматографирования осуществляется в хроматографе, т.е. автоматизирован, следовательно, легко получить воспроизводимые данные;

- подсоединенный к хроматографу компьютер, имеющий запоминающее устройство и банк хроматографических данных, обеспечивает проведение экспресс-анализа.

В аналитической практике чаще используют метод газо-жидкостной хроматографии, т.к. это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз. Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (насыщенные углеводороды и др.), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полигликоли, гидроксилламины и др.).

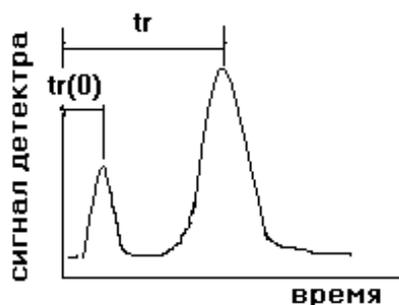


Рис. 3. Хроматограмма, иллюстрирующая основной параметр хроматографического разделения : - время удерживания компонента: t_r – общее время удерживания хроматографируемого вещества; $t_r(0)$ – время удерживания несорбирующегося вещества.

Зная свойства неподвижной фазы и природу разделяемых веществ, например, класс, строение, можно достаточно быстро подобрать подходящую для разделения данной смеси селективную жидкую фазу.

Результатом анализа является хроматограмма – запись последовательно выходящих хроматографических пиков, каждый из которых соответствует индивидуальному компоненту смеси (рис. 2.3, 2.4). Площадь пика прямо пропорциональна концентрации компонента в смеси.

Жидкостно-адсорбционная и жидкостно-жидкостная виды хроматографии

Жидкостно-адсорбционная и жидкостно-жидкостная виды хроматографии отличаются от ГАХ и ГЖХ использованием жидкой подвижной фазы - элюента. Применяются для серийного определения органических соединений многих классов, например, анализ смесей аминокислот, белков, лекарственных препаратов (рис. 2.4.)

Жидкостной хроматограф – более сложный прибор по сравнению с газовым. Это связано с тем, что система подачи элюента включает ряд дополнительных узлов: систему дегазации, устройство для создания градиента, насосы и измерители давления. В жидкостных хроматографах часто используют автоматические коллекторы фракций.

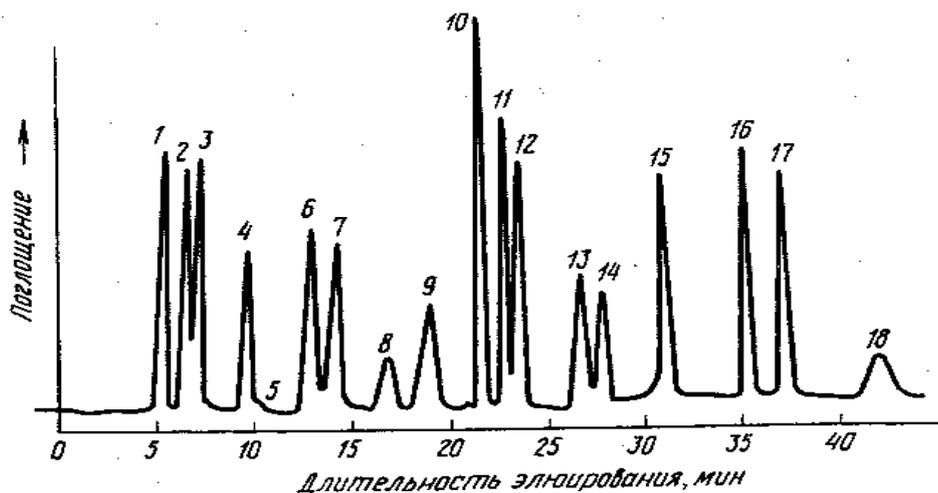


Рис. 4. Хроматограмма смеси аминокислот, входящих в состав продуктов гидролиза белков: 1-аспаргиновая к-та, 2-треонин, 3-серин, 4-глутаминовая к-та, 5-пролин, 6-глицин, 7-аланин, 8-цистин, 9-валин, 10-метионин, 11-изолейцин, 12-лейцин, 13-тирозин, 14-фенилаланин, 15-гистидин, 16-лизин, 17-аммиак, 18-аргинин (неподвижная фаза: дуррум – С-А4).

Вопросы для самоконтроля

1. Классификация физико-химических методов анализа. Физические и физико-химические явления, лежащие в основе деления методов.
2. Сущность хроматографического метода анализа.
3. Объясните термины: подвижная и неподвижная фаза, элюент, сорбент.
4. Тонкослойная, ионообменная и колоночная виды хроматографии.
5. Газо-жидкостная хроматография.
6. Основные узлы современного хроматографа, применяемые на практике детекторы.
7. Основные хроматографические параметры разделения.
8. Применение метода на практике: разделение многокомпонентных смесей на индивидуальные компоненты, качественный и количественный анализ веществ.

ТЕМА IX. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Классификация спектральных методов анализа. Корпускулярно-волновая природа электромагнитного излучения. Основные характеристики, вытекающие из волновой и корпускулярной природы света: длина волны, частота, волновое число, энергия фотона. Правило частот Бора. Закон Бугера-Ламберта-Бэра. Спектр вещества. Качественный и количественный анализ по спектрам соединений. Атомные методы анализа: атомно-эмиссионный, атомно-абсорбцион-

ный, рентгено-флуоресцентный. Применение атомных методов для выполнения элементного анализа. Молекулярные методы анализа. Отличие молекулярных спектральных методов от атомных. Классификация методов молекулярной спектроскопии. ИК-спектроскопия: сущность метода. УФ- и видимая спектроскопия, фотокolorиметрия.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении спектральных методов анализа уясните их главную особенность: это физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с анализируемым веществом. Разберитесь, в чем состоит корпускулярно-волновой дуализм представлений об электромагнитном излучении.

Запомните, основные характеристики электромагнитного излучения, необходимые вам в дальнейшем при изучении спектральных методов: длина волны, ее частота, волновое число, энергия фотона (кванта). Следует понять, как происходят энергетические переходы системы (атома, молекулы) при поглощении (испускании) энергетического кванта; в чем заключается правило частот Бора.

Выведите основной закон оптических методов – закон Бугера-Ламберта-Бэра, разберите все составляющие его формульной записи.

Ознакомьтесь с понятиями: спектр, дискретный спектр – спектр элемента, непрерывный спектр – спектр молекулы, графическое изображение спектра в различных оптических методах. Также необходимо понять, как производится качественный и количественный анализ по спектрам соединений.

Изучение атомных методов начните с их классификации. Определите, какие физические явления лежат в основе деления; что такое спектры эмиссии и спектры абсорбции (поглощения). Обратите внимание, что спектры эмиссии и абсорбции получают в видимой и ультрафиолетовой областях шкалы электромагнитных волн, а спектры рентгеновской флуоресценции – в области рентгеновских волн. Запомните, что дискретность (прерывность) линий спектра – указывает на их принадлежность к атомным спектрам и единственно возможный вид анализа при этом – это элементный анализ.

Рассмотрите классификацию молекулярных спектральных методов. Изучая метод инфракрасной (ИК) или колебательной спектроскопии, разберите, как производится идентификация соединений по их колебательным спектрам, что такое характеристические (групповые) частоты.

Обратите внимание, что на практике часто идентификацию соединения (качественный анализ) осуществляют, сравнивая ИК-спектр анализируемого вещества со спектром известного соединения (эталоны) и что спектры практически всех известных соединений сведены в спектральные атласы. Количественный анализ проводят на основании величины абсорбционности основной полосы спектра соединения в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бэра.

При изучении метода УФ- и видимой спектроскопии остановитесь более подробно на том, что это – оптический метод анализа, в основе которого лежит избирательное поглощение молекулами электромагнитного излучения в ульт-

трафиолетовой и видимой областях, сопровождающееся электронными переходами и соответственно изменением энергии электронов в молекуле.

Следует понять, что окраска органических и неорганических молекул обусловлена поглощением молекулами излучения в видимой области. Для органических молекул окраска связана чаще всего с наличием хромофорных групп, а для неорганических - с комплексообразованием. Разберитесь, что в видимой части спектра появляются полосы поглощения только у таких комплексных соединений, в молекулах которых ион-комплексообразователь имеет незавершенную d-оболочку.

В заключение следует указать, что для УФ-спектроскопии также как и для ИК-спектроскопии справедливы законы светопоглощения и по УФ-спектрам можно проводить количественные определения веществ, имеющих характеристические полосы поглощения.

Краткий теоретический материал

К спектральным методам анализа относят физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения (рис.5).

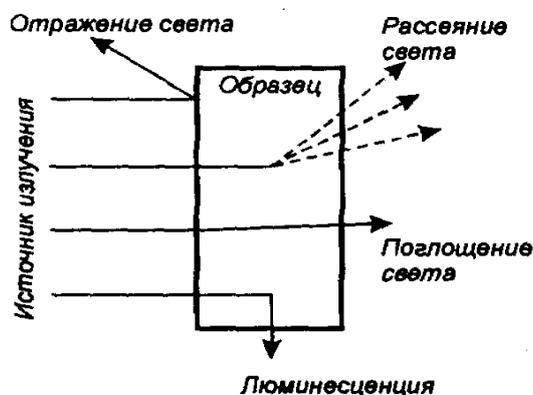


Рис. 5. Общая картина взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

Электромагнитное излучение может быть описано двумя способами. Первый исходит из его *волновой природы* и необходим для объяснения таких оптических явлений, как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, а также интерференции, дифракции и преломления света. Второй способ исходит из *корпускулярной природы излучения* и объясняет процессы его поглощения и испускания атомами и молекулами.

По Максвеллу, электромагнитное излучение может быть представлено как переменное электрическое поле, связанное с магнитным полем (рис. 6).

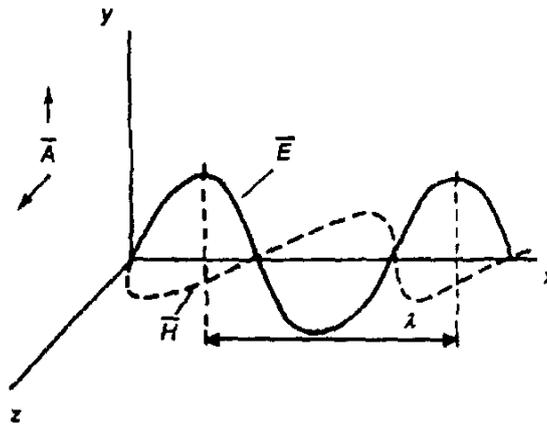


Рис. 6. Схематическое изображение электромагнитной волны:

A – амплитуда, E – вектор электрического поля, H – вектор магнитного поля, x – направление распространения волны, λ – длина волны.

Перечислим некоторые характеристики, вытекающие из волновой природы света:

Длина волны λ – расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания. Для измерения длины волны используют единицу системы СИ – метр (м) или подходящие для данного диапазона кратные единицы: нанометр ($1\text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9}\text{ м}$), микрометр ($1\text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6}$).

Частота ν – число раз в секунду, когда электрическое (магнитное) поле достигает своего максимального положительного значения. Частоту измеряют в герцах ($1\text{ герц} = 1\text{ с}^{-1}$). Длина волны связана с его частотой соотношением:

$$\lambda = c / \nu,$$

где c – скорость света в данной среде ($c = 2,99 \cdot 10^8\text{ м/с}$ – для вакуума).

Волновое число ν – число длин волн, укладывающееся в единицу длины – сантиметр; единица измерения волнового числа – см^{-1} :

$$\nu = 1 / \lambda.$$

Связь между волновой и корпускулярной природой света описывается уравнением Планка:

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda = hc\nu,$$

где ΔE – изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией $h\nu$ (h – постоянная Планка: $h = 6,62 \cdot 10^{-34}\text{ Дж}\cdot\text{с}$). В системе СИ энергию измеряют в джоулях – Дж.

Таким образом, все четыре величины – E , ν , λ , $\bar{\nu}$ связаны между собой и могут рассматриваться для характеристики энергии квантов электромагнитного излучения.

Рассмотрим рис. 7. При поглощении кванта электромагнитного излучения с энергией $E = h\nu$ система с невозбужденного уровня E_1 переходит на более высокий – возбужденный – энергетический уровень E_2 :

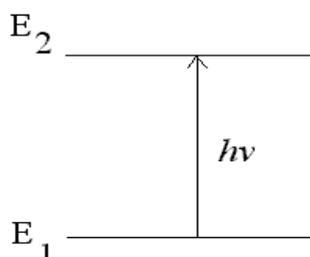


Рис. 7. Изменение энергии системы при поглощении фотона с энергией $h\nu$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu_{21},$$

где E_1 и E_2 - энергии комбинирующихся уровней.

Из уравнения выразим частоту:

$$\nu_{21} = (E_2 - E_1)/h \quad - \quad \text{правило частот Бора}$$

Правило частот Бора позволяет найти первую важнейшую характеристику квантового перехода – частоту - ν - или длину волны λ ($c = \nu\lambda$) (в ИК- спектроскопии - волновое число), которые определяют положение соответствующей линии в спектре соединения.

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его спектр. Спектр – (от лат. spectrum – представление) – совокупность различных значений энергии (частоты, длины волны, волнового числа), которые может принимать система. Спектр может быть непрерывным и дискретным.

Графически электромагнитный спектр можно изобразить в виде кривой, по оси абсцисс которой отложена одна из величин, характеризующих энергию квантов, а по оси ординат – интенсивность излучения или оптическую плотность.

Классификация оптических методов

Электромагнитное излучение при взаимодействии с веществом может вызывать в нем процессы разнообразной физической природы, общий характер которых зависит от энергии фотонов: изменение спина ядер и электронов, вращение молекул, колебание атомов в молекуле, электронные переходы и т.д. Следовательно, для классификации методов анализа весь диапазон энергий электромагнитных квантов целесообразно разделить на области, соответствующие тому или иному физическому процессу (табл.6).

Спектроскопические методы также подразделяют на *атомные и молекулярные* (рис. 8). В методах атомной спектроскопии мы имеем дело с узкими линейчатыми спектрами, а в методах молекулярной спектроскопии – с широкими слабоструктурированными спектрами.

Спектры используют как для качественного (идентификация веществ), так и для количественного (определение содержания веществ) анализа.

Таблица 6. – Области энергий электромагнитного излучения, соответствующие им методы анализа и процессы, лежащие в их основе

Область (метод)	Характеристика энергии квантов		Процесс
	$\lambda, м$	Другие величины	
Радиочастотная область (ЯМР, ЭПР)	10^1-10^{-1}	$\nu : 10 \text{ МГц}-1\text{ГГц}$	Изменение спинов ядер и электронов
Микроволновая Область (микроволн. спектроскопия)	10^1-10^{-3}	$\nu : 0,1 - 10 \text{ см}^{-1}$	Изменение вращательных состояний
Инфракрасная область (ИК-, КР-спектроскопия)	$10^{-3}-10^{-6}$	$\nu: 10-13000 \text{ см}^{-1}$	Изменение колебательных состояний
Ультрафиолетовая и видимая область (УФ- и видим. спектроскопия)	$10^{-6}-10^{-8}$	$\lambda : 400-200 \text{ нм}$ $\lambda : 750-400 \text{ нм}$	Изменение состояний валентных электронов
Рентгеновская область (Рентгеновские методы)	$10^{-8}-10^{-10}$	$E : 0,1- 100 \text{ КэВ}$	Изменение состояний внутренних электронов
Гамма – излучение (ядерно-физические методы)	$10^{-10}-10^{-13}$	$E : 0,01- 10 \text{ МэВ}$	Ядерные реакции

Качественный анализ. Важнейшими характеристиками любого вещества являются положения полос в электромагнитном спектре (правило частот Бора). Они определяются только природой вещества и не зависят от его концентрации. Поэтому для идентификации следует использовать спектральную ось абсцисс. Важнейшим показателем «качества» спектра при этом является ширина линий (полос).



Рис. 8. Классификация оптических методов

Количественный анализ. Для количественного анализа следует использовать интенсивность линий, т.е. спектральную часть ординат. Интенсивность (амплитуда) спектральной линии является функцией концентрации вещества, поэтому может использоваться в качестве аналитического сигнала.

Атомные методы анализа

Практической целью методов атомной спектроскопии при анализе вещества является качественное, полуколичественное или количественное определение элементного состава анализируемой пробы.

Еще 25-30 лет назад эти задачи, по-существу, решались лишь одним из методов – атомно-эмиссионным. В настоящее время достаточно широкое применение получили также методы анализа по атомным спектрам поглощения и флуоресценции в оптическом диапазоне спектра, а также по эмиссионным и флуоресценции в рентгеновском диапазоне. Во всех случаях в основе этих методов лежат квантовые переходы валентных или внутренних электронов из одного энергетического состояния в другое.

Атомно-эмиссионный метод анализа. Поглощая квант света $h\nu$, атом любого вещества переходит в более высокое энергетическое состояние. Обычно это бывает переход с основного на один из более высоких, чаще всего на первый возбужденный уровень (резонансный переход). Через очень короткое время ($\sim 10^{-8}$ с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое – то более низкое возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия ΔE излучается в виде светового кванта.

Основой *качественного атомного спектрального анализа* является свойство каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивности линии. Для получения надежного результата необходим контроль по нескольким линиям.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ. В отличие от спектров испускания в атомно-эмиссионном методе анализа в атомно-абсорбционном методе мы имеем дело со спектрами поглощения. Идея схожа: если на атом, находящийся в основном состоянии, действуют излучением с частотой ν , вызывающей возбуждение, то кванты $h\nu$ поглощаются атомом и атом переходит в возбужденное состояние. На спектрограмме источника сплошного спектра появятся тонкие линии, соответствующие энергии перехода.

Свопоглощение газообразными атомами (пробу при анализе атомизируют при 2000-3000⁰С) подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от длины слоя и концентрации вещества в пробе по закону Бугера-Ламберта-Бера.

Закон Бугера-Ламберта-Бера: Если I_0 – интенсивность падающего монохроматического излучения, то I – интенсивность излучения прошедшего через анализируемое вещество - уменьшается по экспоненциальному закону (рис. 9):

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c}$$

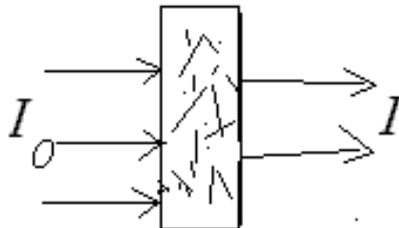


Рис. 9. Иллюстрация к закону Бугера-Ламберта-Бера

Величину $I/I_0 = T$ называют пропусканием (коэффициентом пропускания) или прозрачностью раствора. Взятый с обратным знаком логарифм T называют оптической плотностью (абсорбционностью):

$$-\lg T = -\lg I/I_0 = \lg I_0/I$$

$$A = \varepsilon l C,$$

где A - оптическая плотность раствора; ε - коэффициент поглощения (или молярный коэффициент экстинкции - величина постоянная для данного раствора); l - толщина светопоглощающего слоя; C - концентрация вещества.

Рентгено-флуоресцентный анализ. При действии рентгеновского излучения на атомы образца электроны *внутренних оболочек* атомов выбиваются потоком электронов и на освободившиеся вакансии переходят электроны с более высоких энергетических уровней, при этом высвобождая (излучая, флуоресцируя) энергию рентгеновских частот. При этом детекторами (регистрирующими устройствами) регистрируется атомный линейчатый спектр

Молекулярные спектральные методы анализа

Инфракрасная (ИК) спектроскопия - физико-химический (оптический) метод анализа, в основе которого лежит избирательное поглощение молекулами электромагнитного излучения в инфракрасной области, вызывающее колебательное движение атомов в молекуле.

Качественный анализ (идентификация) соединений по ИК-спектрам. По ИК-спектрам поглощения можно установить природу индивидуального соединения, проверить чистоту вещества, т.е. определить наличие или отсутствие определенных примесей, установить структуру соединения. Качественный анализ основан на том, что каждое индивидуальное соединение имеет свои полосы поглощения в спектре. Экспериментальные исследования ИК-спектров большого числа веществ позволили сделать вывод о том, что некоторые функциональные группы в сложных молекулах имеют характерные полосы поглощения большой интенсивности. Эти полосы называются *характеристическими или групповыми*.

Идентификацию соединения осуществляют, сравнивая ИК-спектр анализируемого вещества со спектром известного соединения (эталоны); спектры практически всех известных соединений сведены в спектральные атласы.

Количественный анализ. В основе количественного анализа по молекулярным спектрам поглощения лежит применение закона Бугера-Ламберта-Бера (закон БЛБ). По наиболее характерной полосе поглощения определяют ее абсорбционность по формуле:

$$A = \ln I_0/I$$

В соответствии с законом БЛБ по данной полосе поглощения находят молярный коэффициент - ϵ . Измерив абсорбционность - A , зная ϵ и l – толщину кюветы - легко рассчитать концентрацию (содержание) анализируемого соединения.

УФ-и видимая спектроскопия

УФ- и видимая спектроскопия – оптический метод анализа, в основе которых лежит избирательное поглощение молекулами электромагнитного излучения в ультрафиолетовой и видимой областях, сопровождающееся электронными переходами и соответственно изменением энергии электронов в молекуле.

Для получения молекулярных электронных спектров представляет интерес возбуждение валентных и неподеленных электронов. Энергия возбуждения валентных электронов зависит от типа связи, которую они образуют. Наиболее прочной является σ -связь, поэтому для возбуждения σ -электронов требуется большая энергия. π -связь – менее прочная, и для возбуждения π - электронов нужна меньшая энергия; возбуждение неподеленных электронов (рис.10).

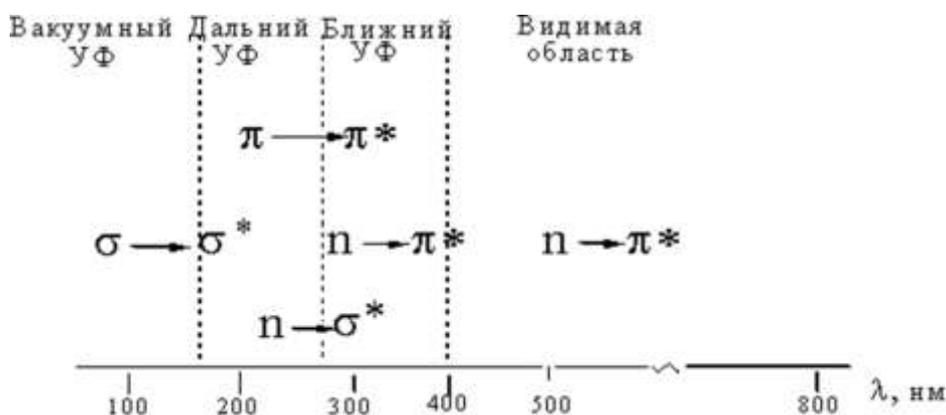


Рис. 10. Спектральные области и соответствующие им типы электронных переходов

В аналитической практике электронные спектры используются при исследовании органических соединений, содержащих системы сопряженных кратных связей ($\pi \rightarrow \pi^*$ - переходы), несопряженных соединений с гетероатомами (N, S, Cl, F, O), имеющих полосы перехода $n \rightarrow \pi^*$. В сложных многоатомных молекулах могут содержаться как кратные связи, так и группы атомов с неподеленными электронными парами. В связи с этим, электронные спектры поглощения сложных молекул могут содержать достаточно большое число полос поглощения в удобных для измерения ближней и видимой областях спектра.

Группа атомов, которая сообщает молекуле способность поглощать ближний ультрафиолет или видимую часть спектра, называется *хромофорной группой или хромофором*. К наиболее распространенным хромофорам относятся: C=O, N=O, S=O, N=N, бензол и др.

Электронные спектры представляют в координатах $\lg \varepsilon \sim f(\lambda)$.

Фотоколориметрия

Фотоколориметрический анализ является разновидностью молекулярно-абсорбционного спектрального анализа. Метод основан на светопоглощении в видимой части шкалы электромагнитных излучений (колор – цвет) - или фотоколориметрия.

Для этого определяемый элемент (ион, молекулу) с помощью реактива переводят в окрашенное комплексное или внутрикомплексное соединение (часто используют *органические комплексоны - комплексонометрия*). Иногда при колориметрическом определении используют собственную окраску ионов (например, при определении хрома и марганца).

Колориметрические методы *служат для целей количественного анализа*. В отличие от классических методов химического анализа позволяют быстро определять весьма малые количества различных веществ, имеющих окраску.

Связь между интенсивностью падающего светового потока I_0 и светового потока, прошедшего через слой окрашенного вещества – I_t устанавливается *законом Бугера-Ламберта-Бэра (БЛБ)* – основным законом колориметрии:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$$

где I_0 – интенсивность падающего светового потока

I_t – интенсивность светового потока, прошедшего через окрашенный раствор

ε – молярный коэффициент погашения (коэффициент экстинкции)

c – концентрация вещества, поглощающего свет

l – толщина поглощающего свет окрашенного раствора (толщина кюветы) или, сделав преобразования

$$I_t/I_0 = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$$

$$\lg I_0/I_t = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

$$D = -1/T = \lg I_0/I_t$$

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Согласно этому закону, оптическая плотность – D прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества, толщине слоя и молярному коэффициенту погашения. Соблюдение основного закона колориметрии характеризуется прямолинейной зависимостью между концентрацией окрашенного раствора и его оптической плотностью (рис.11):

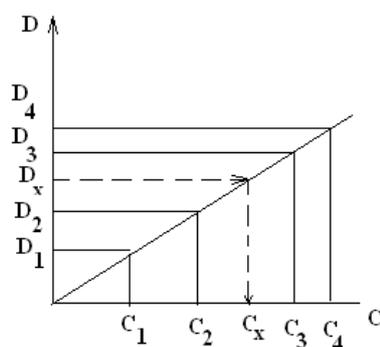


Рис.11. Иллюстрация к основному закону светопоглощения

Таблица 6 - Подбор светофильтра в фотоколориметрии по цвету раствора

Цвет раствора	Область максимального поглощения света, - λ , нм	Цвет светофильтра
Желто-зеленый	400-450	Фиолетовый
Желтый	450-480	Синий
Оранжевый	480-490	Зелено-синий
Красный	490-500	Сине-зеленый
Пурпурный	500-560	Зеленый
Фиолетовый	560-575	Желто-зеленый
Синий	575-590	Желтый
Зелено-синий	590-625	Оранжевый
Сине-зеленый	625-700	Красный

Необходимо отметить о возможных отклонениях от закона БЛБ.

Отклонения от линейности зависимости оптическая плотность - концентрация могут наблюдаться вследствие:

- Присутствия в растворе исследуемого соединения посторонних электролитов
- Неустойчивости окраски соединения во времени, связанного с протеканием реакций гидролиза, сольватации, ассоциации, образования промежуточных продуктов и коллоидов (часто в результате изменения рН растворов). В целом определяется константой устойчивости (нестойкости) комплексов.

Практические аспекты: Чаще всего для определения содержания вещества в растворе используют метод стандартных серий: предварительно проводят серию измерений оптической плотности растворов данного соединения известной концентрации. Строят калибровочную прямую зависимости $D-f(C)$; измеряя оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией вещества по графику находят искомую концентрацию (рис.11).

Вопросы для самоконтроля

1. Явления, лежащие в основе спектральных методов анализа.
2. Классификация спектральных (оптических) методов анализа.
3. Основные характеристики электромагнитной волны, их единицы измерения в системе СИ.
4. Правило частот Бора, применение правила для качественного анализа
5. Закон Бугера-Ламберта- Бэра.
6. Атомные методы анализа: атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгено-флуоресцентный.
7. Спектральные молекулярные методы анализа. Возможности, виды анализа, осуществляемые данными методами на практике.
8. Непрерывный характер молекулярных спектров поглощения.
9. Колебательные (инфракрасные) спектры молекул.
10. Качественный и количественный анализ по колебательным спектрам.
11. Сущность УФ-и видимой спектроскопии.
12. Типы электронных переходов и их проявление в электронных спектрах.
13. Качественный и количественный анализ по электронным спектрам.
14. Фотоколориметрия: принципы метода.
15. Практическое применение фотоколориметрии для целей количественного анализа.

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ О ПОРЯДКЕ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

При изучении курса общей и аналитической химии студенты заочной формы обучения выполняют контрольную работу, состоящую из 8 задач. Для определения номеров задач, которые должны решать студенты, необходимо пользоваться таблицей:

Начальные буквы фамилии, имени, отчества	Первые три буквы фамилии			Первые три буквы имени			Первые две буквы отчества	
	1	31	61	91	121	151	181	211
А	1	31	61	91	121	151	181	211
Б	2	32	62	92	122	152	182	212
В	3	33	63	93	123	153	183	213
Г	4	34	64	94	124	154	184	214
Д	5	35	65	95	125	155	185	215
Е	6	36	66	96	126	156	186	216
Ж	7	37	67	97	127	157	187	217
З	8	38	68	98	128	158	188	218
И	9	39	69	99	129	159	189	219
К	10	40	70	100	130	160	190	220
Л	11	41	71	101	131	161	191	221
М	12	42	72	102	132	162	192	222
Н	13	43	73	103	133	163	193	223
О	14	44	74	104	134	164	194	224
П	15	45	75	105	135	165	195	225
Р	16	46	76	106	136	166	196	226
С	17	47	77	107	137	167	197	227
Т	18	48	78	108	138	168	198	228
У	19	49	79	109	139	169	199	229
Ф	20	50	80	110	140	170	200	230
Х	21	51	81	111	141	171	201	231
Ц	22	52	82	112	142	172	202	232
Ч	23	53	83	113	143	173	203	233
Ш	24	54	84	114	144	174	204	234
Щ	25	55	85	115	145	175	205	235
Ы	26	56	86	116	146	176	206	236
Ь	27	57	87	117	147	177	207	237
Э	28	58	88	118	148	178	208	238
Ю	29	59	89	119	149	179	209	239
Я	30	60	90	120	150	180	210	240

Номера первых трех задач контрольной работы определяются тремя первыми буквами фамилии студента, номера трех последующих задач – тремя первыми буквами имени и последующих двух задач – двумя первыми буквами отчества, например:

ИВАНОВА ИРИНА ЛЬВОВНА

решает задачи № 9, 18, 31, 54, 61, 84, 101, 117.

Контрольная работа должна быть выполнена в срок, предусмотренный учебным графиком, и сдана на проверку.

Оформляется контрольная работа в отдельной тетради. Номера вопросов должны соответствовать заданию. Содержание вопроса излагается полностью перед ответом. Задания могут быть как теоретическими, так и связанными с решением задач. Все расчеты, проводимые при решении задач, должны сопровождаться краткими пояснениями. В тетради на каждой странице необходимо оставить поля для замечаний преподавателя. В конце работы приводится список использованной литературы, в котором указаны фамилии авторов, название, место и год издания.

Контрольная работа подписывается студентом с указанием даты ее выполнения. На первой странице необходимо проставить номера выполненных задач соответствующего варианта. На обложке тетради указывается факультет, курс, группа, фамилия, имя, отчество, название дисциплины, по которой выполнена контрольная работа.

ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ И ЗАДАЧ К КОНТРОЛЬНЫМ РАБОТАМ ПО ОБЩЕЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Тема I. Строение атома и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

1. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами: а) 23; б) 27; в) 29
2. Атомы элементов имеют следующие электронные структуры:
а) $1s^2 2s^2 2p^4$;
б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

Определить порядковый номер каждого элемента, а также семейство и группу, к которым они относятся.

3. Даны неполные структуры атомов элементов:
а) $2s^2 2p^6$; б) $3s^2 3p^4$; в) $3d^1 4s^2$.

Составьте полные электронные формулы и с помощью Периодической системы назовите эти элементы.

4. Напишите электронные формулы ионов: а) S^{2-} ; б) Cu^{2+} ; в) Cr^{3+} .
5. Сколько вакантных 3d-орбиталей имеют возбужденные атомы:
а) S; б) Ti; в) Fe?

6. Охарактеризуйте квантовые числа. Какое максимальное число электронов может содержать атом в электронном слое с главным квантовым числом: 1,2,3,4,5? Какое максимальное число электронов может находиться на одном энергетическом подуровне, определяемым значением орбитального квантового числа?
7. Электронная формула атома химического элемента имеет окончание $\dots 3s^2 3p^3$. Опишите положение этого элемента в периодической системе (группа, подгруппа, электронное семейство, возможные степени окисления) и его химические свойства.
8. Напишите электронные и графические формулы атома кобальта и железа, а также их ионов: Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Объясните, почему для иона железа наиболее устойчивым является состояние $- Fe^{3+}$, а для иона кобальта $- Co^{2+}$?
9. Где расположены в периодической системе самые сильные окислители? Ответ дайте с позиций электронного строения элементов.
10. Составьте электронные формулы атомов хлора и марганца. Являются ли они аналогами? Почему марганец проявляет металлические свойства, хотя находится в VII группе?
11. Запишите нормальное и возбужденное состояние атома серы. Объясните, почему этот элемент может иметь переменную валентность?
12. Почему максимальная валентность атомов элементов второго периода не может быть больше четырех?
13. Определите валентную возможность атома хлора в нормальном и возбужденном состояниях.
14. Опишите, чем определяются валентные возможности атомов химических элементов.
15. Почему элементы главных подгрупп второго и третьего периода называются химическими аналогами? В чем проявляется эта аналогия?
16. Почему так похожи свойства лантана и лантаноидов?
17. Какова формула высшего гидроксида, соответствующего элементам VII группы? Каков его характер?
18. Какие химические элементы называют s-, p-, d-элементами? Проиллюстрируйте примерами.
19. Запишите электронную и графическую формулу химического элемента - лантана. Определите 4 квантовых числа для его последнего электрона.
20. Ряд чисел 2, 8, 5 соответствует распределению электронов по энергетическим уровням атома: а) алюминия; б) азота; в) фосфора; г) хлора?
21. У какого элемента наиболее ярко выражены неметаллические свойства: а) Sn; б) Ge; в) Si; г) C?
22. Поясните, происходит ли усиление неметаллических свойств в ряду: $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$?
23. Каким фактором определяется металличность свойств атомов химических элементов? У какого из предложенных элементов наиболее ярко выражены металлические свойства: а) Li; б) K; в) Na; г) Rb?
24. Генетическому ряду какой группы/подгруппы химических элементов соответствует общая схема: $\text{Э} \rightarrow \text{Э}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Э}(\text{OH})_3$?

25. Какие факторы (масса атома, радиус атома, число энергетических уровней, общее число электронов, число электронов на внешнем энергетическом уровне) не изменяются в главных подгруппах периодической системы химических элементов с увеличением заряда ядер?
26. Электронная формула атома химического элемента имеет окончание $\dots 4s^2 3d^8$. Опишите положение этого элемента в периодической системе (группа, подгруппа, электронное семейство, возможные степени окисления) и его химические свойства.
27. Напишите электронные и графические формулы атома рутения - Ru и его ионов: Ru^{+1} ; Ru^{+3} . Какой из ионов более энергетически устойчив?
28. Атомы элементов имеют следующие электронные структуры:
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$;
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$.
- Определить порядковый номер каждого элемента, а также семейство и группу, к которым они относятся.
29. Назовите элементы – Э и их группу/подгруппу, которые соответствуют генетическому ряду:
- $$\text{Э} \rightarrow \text{Э}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{ЭO}_4$$
30. Электронная формула атома $s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Определите элемент, и формулу его возможного водородного соединения.

Тема II. Химическая связь

31. Укажите типы химической связи в молекулах: H_2 , Br_2 , HBr , NaBr , CaBr_2 .
32. Какой тип гибридизации осуществляется в молекулах: PH_3 , CaCl_2 ? Опишите строение этих молекул. Дайте обоснованный ответ.
33. Опишите механизм образования ковалентной связи: а) одноэлектронный (обменный); б) донорно-акцепторный. Приведите примеры.
34. В каких молекулах химическая связь является полярной: CCl_4 , Cl_2 , NaCl , H_2S , AsH_3 ? Укажите к какому атому смещена общая электронная пара.
35. На основании сравнения величин относительной электроотрицательности для p-элементов проследите, как изменяется полярность связи в молекулах: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .
36. Приведите примеры соединений с ионной и ковалентной связью. Какие свойства ковалентной связи отличают ее от ионной?
37. Какой тип гибридизации осуществляется в молекулах: BeCl_2 и BCl_3 ? Дайте обоснованный ответ.
38. Какой характер имеют связи в молекулах: CS_2 , PCl_3 , OF_2 , CO_2 ? Используя значения электроотрицательностей, укажите для каждого соединения направление смещения общей электронной пары.
39. Что такое донорно-акцепторная связь? Укажите, между какими атомами проявляется этот тип связи в соединениях: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$. Какой атом или ион является донором и какой акцептором электронов?
40. Приведите примеры образования ковалентной связи. Какими свойствами обладает эта связь?

41. Опишите пространственную структуру следующих молекул: BF_3 , ZnCl_2 , NH_3 . В каких молекулах происходит гибридизация орбиталей?
42. Укажите тип химической связи в молекулах: Cl_2 , Na , Cl_2O , NaCl .
43. Наличие какой связи определяет жидкое агрегатное состояние воды? Дать обоснованный ответ.
44. Укажите тип химической связи в молекулах: HCl , Li , K_2O , Br_2 .
45. Как изменяется полярность и прочность связи в ряду молекул $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HI}$? Дать обоснованный ответ.
46. Охарактеризуйте свойства вещества с молекулярной кристаллической решеткой. Приведите примеры таких молекул.
47. Молекулы воды и молекула диоксида углерода содержат по две полярные связи каждая. Почему молекула H_2O полярна, а молекула CO_2 - неполярна?
48. Укажите тип гибридизации в молекулах: SiH_4 и BF_3 . Полярны ли эти молекулы? Проиллюстрируйте их строение.
49. Укажите тип химической связи в молекулах: N_2 , HI , CaI_2 , Ca , I_2 .
50. Укажите тип химической связи в молекулах: MgBr_2 , Mg , Br_2 , HBr .
51. На основании сравнения величин относительной электроотрицательности для p-элементов, проследите как изменяется полярность связи в молекулах: HF , HCl , HBr , HI .
52. Опишите механизм образования ионной связи. Чем этот вид связи отличается от ковалентной полярной связи. Приведите примеры молекул с ионной связью.
53. Металлическая связь. Как эта связь влияет на физические и химические свойства веществ. Приведите примеры молекул с металлической связью.
54. Водородная связь. Как водородная связь влияет на физические и химические свойства воды?
55. Что такое силы Ван-дер-Ваальса? Приведите примеры.
56. Укажите тип химической связи в металле серебра, газообразном водороде, в молекуле поваренной соли. В каком веществе связь более прочная. Почему?
57. Охарактеризуйте свойства веществ с атомной кристаллической решеткой. Приведите примеры.
58. Что такое гибридные связи? В каких соединениях встречается sp^3 -гибридизация?
59. Охарактеризуйте свойства веществ с ионной кристаллической решеткой. Приведите примеры.
60. Приведите примеры соединений с ковалентной полярной и неполярной связью. Какими свойствами обладает неполярная связь?

Тема III. Основные классы химических соединений.

61. Проведите различие между сложными и простыми веществами.
62. Определите разницу по положению в периодической системе, основных физических и химических свойств между металлами и неметаллами.
63. Перечислите основные классы сложных неорганических соединений.
64. Что такое оксиды? Проведите внутреннюю классификацию оксидов. Различие их химических свойств.

65. Дайте понятие кислоты. Перечислите сильные и слабые кислоты.
66. Напишите уравнения химических реакций, характерные для взаимодействия кислот с другими простыми и сложными соединениями.
67. Определите понятие «основание». Перечислите химические свойства оснований.
68. Что такое средние, кислые, основные соли? Приведите примеры солей, а также уравнения характерных взаимодействий солей.
69. Дайте характеристику комплексным соединениям.

Окислительно-восстановительные процессы

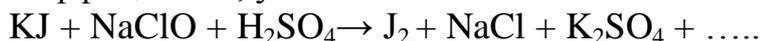
70. Уравняйте окислительно-восстановительную реакцию, составьте ионно-электронный баланс. Пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов (Приложение 4), рассчитайте ЭДС реакции:



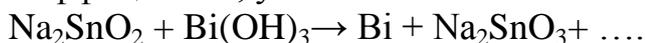
71. Составьте ионно-электронные уравнения и подберите коэффициенты для следующих реакций:



72. Допишите уравнение реакции, составьте ионно-электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:



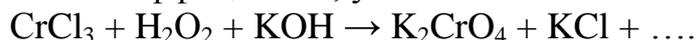
73. Допишите уравнение реакции, составьте ионно-электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:



74. Допишите уравнение реакции, составьте ионно-электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:



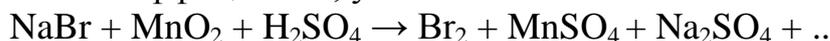
75. Допишите уравнение реакции, составьте ионно-электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:



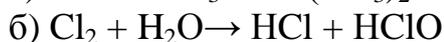
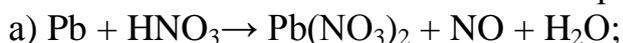
76. Допишите уравнение реакции, составьте ионно-электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:



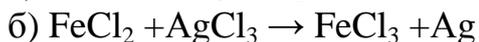
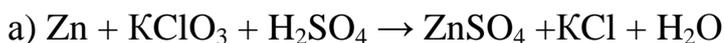
77. Допишите уравнение реакции, составьте ионно-электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:



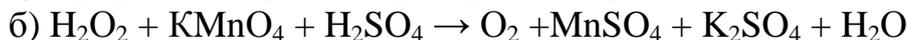
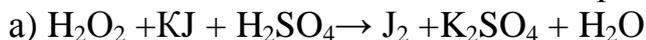
78. Исходя из степени окисления элементов в молекулах реагирующих соединений, определите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем. На основании ионно-электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



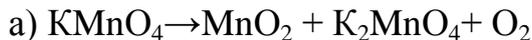
79. Исходя из степени окисления элементов в молекулах реагирующих соединений, определите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем. На основании ионно-электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



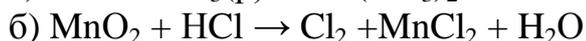
80. Исходя из степени окисления элементов в молекулах реагирующих соединений, определите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем. На основании ионно-электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



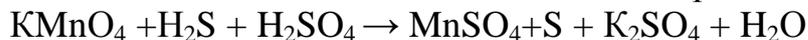
81. Исходя из степени окисления элементов в молекулах реагирующих соединений, определите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем. На основании ионно-электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



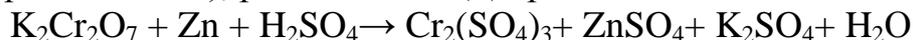
82. Исходя из степени окисления элементов в молекулах реагирующих соединений, определите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем. На основании ионно-электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



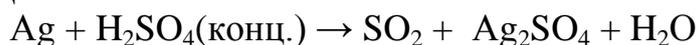
83. Исходя из степени окисления элементов в молекулах реагирующих соединений, определите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем. На основании ионно-электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



84. Исходя из степени окисления элементов в молекулах реагирующих соединений, определите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем. На основании ионно-электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении и, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов (Приложение 4), рассчитайте ЭДС реакции:

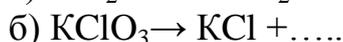
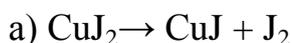


85. Исходя из степени окисления элементов в молекулах реагирующих соединений, определите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем. На основании ионно-электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции и, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов (Приложение 4), рассчитайте ее ЭДС:



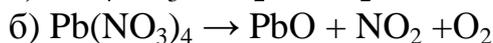
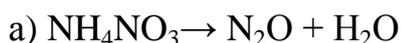
86. Закончите уравнения внутримолекулярного окисления-восстановления.

Какой атом или ион выполняет в каждом случае роль окислителя, какой-восстановителя?



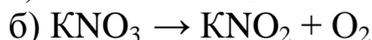
87. Закончите уравнения внутримолекулярного окисления-восстановления.

Какой атом или ион выполняет в каждом случае роль окислителя, какой - восстановителя?



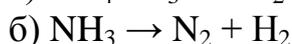
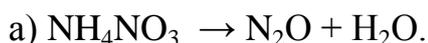
88. Закончите уравнения внутримолекулярного окисления-восстановления.

Какой атом или ион выполняет в каждом случае роль окислителя, какой-восстановителя?

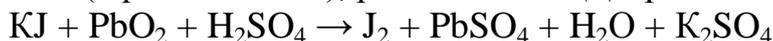


89. Закончите уравнения внутримолекулярного окисления-восстановления.

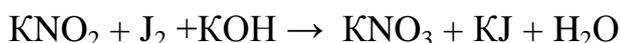
Какой атом или ион выполняет в каждом случае роль окислителя, какой-восстановителя?



90. Напишите окислительно-восстановительную реакцию, составьте ионно-электронные уравнения. Пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов (Приложение 4), рассчитайте ЭДС реакции:



91. Напишите окислительно-восстановительную реакцию, составьте ионно-электронные уравнения. Определите молярную массу эквивалента окислителя:



Комплексные соединения

92. Приведите названия заряженных ионов и нейтральных соединений, при условии, что они входят в состав комплексных соединений в качестве лигандов: O^{2-} , OH^- , SO_3^{2-} , H_3O^+ , NH_4^+ , H_2O , NH_3 , C_6H_6

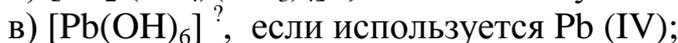
93. Сопоставьте названия приведенных ионов и нейтральных соединений с названиями их в качестве лигандов комплексных соединений:



94. Запишите внешнюю и внутреннюю сферу, координационное число и заряд комплексообразователя (центрального иона), а также названия лигандов для следующих комплексных соединений:



95. Определите заряд комплексного иона:



96. Анионным, катионным или нейтральным будет комплекс, образованный катионами металлов со степенью окисления +2:



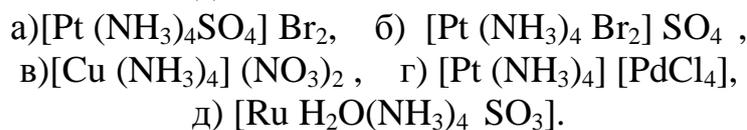
97. Координационное число комплексообразователя кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации в растворе следующих комплексных соединений общего состава:

а) $\text{CoBr}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$; в) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

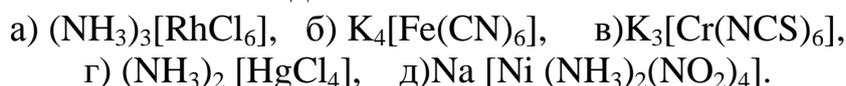
98. Расставьте коэффициенты и назовите соединения:



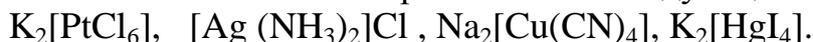
99. Назовите комплексные соединения:



100. Назовите комплексные соединения:



101. Определите, чему равен заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих соединениях:



Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений в водных растворах.

102. Определите, изменится ли заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих соединениях, если мы заменим имеющиеся лиганды на другие:

- а) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ - заменим хлорид-ионы на роданид-ионы,
б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ - заменим молекулы аммиака на хлорид-ионы,
в) $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ - заменим роданид-ионы на молекулы воды,
г) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ - заменим иодид-ионы на хлорид-ионы.

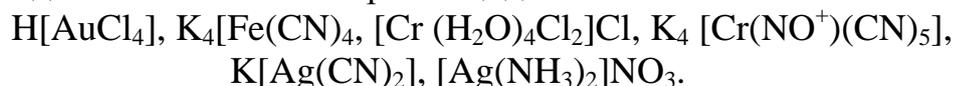
Напишите уравнения диссоциации всех (приведенных и вновь образованных) комплексных соединений в водных растворах.

103. Приведите название комплексного соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Будет ли среди продуктов реакции осадок при добавлении к раствору комплексной соли крупинок нитрата серебра? О чем это свидетельствует? Запишите уравнение реакции.

104. Какие комплексные соединения называют ацидокомплексами?

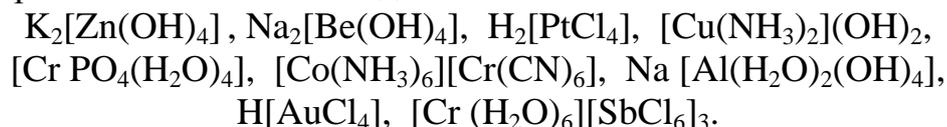
Из приведенного списка выберите ацидокомплексы и назовите их.



Запишите константы нестойкости комплексного иона для выбранных соединений.

105. Выберите из приведенных комплексных соединений:

- а) комплексные кислоты б) комплексные гидроксиды,
в) бинарные комплексные соединения. Назовите их.



106. Составьте формулу комплексного соединения по следующим данным:

- а) комплексообразователь - ион кобальта (III), б) лиганды - F^- , в) координационное число - 6, г) внешняя сфера представлена ионами калия.

Укажите заряд комплексного иона, назовите образованное соединение, запишите схемы всех ступеней диссоциации комплексного соединения. В чем отличие диссоциации на внешнюю и внутреннюю сферу и диссоциации внутренней сферы ?

107. Составьте формулы комплексных соединений по их названию:
гексафторокобальтат(III) натрия, дихлоротетрааквахром (II),
трихлорид аквапентаамминкобальта (III), тетрахлороаурат (III) водорода,
гидроксид дибромтетраамминхрома (III).

108. Напишите формулы комплексных соединений по приведенным сведениям:

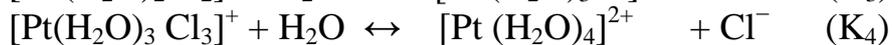
а) внешняя координационная сфера представлена двумя катионами стронция, во внутренней координационной сфере катион кадмия и гидроксильные ионы;

б) внутренняя сфера этого комплекса состоит из двух оксалат-ионов $C_2O_4^{2-}$ и двух молекул воды, внешняя сфера представлена одним катионом калия. Определите степень окисления хрома как комплексообразователя.

109. Оксид серебра (I) и гидроксид серебра образуют осадок (незначительно растворяются) в воде, но при добавлении раствора аммиака осадок исчезает. Что при этом образуется в растворе? Напишите соответствующее уравнение реакции. От чего зависит прочность образовавшегося соединения?

110. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций образования гидроксида меди (II) и последующего перевода его в аммиачное комплексное соединение при добавлении раствора аммиака. Исходное соединение меди выберите самостоятельно, используя таблицу растворимости солей.

111. В водном растворе $K_2[PtCl_4]$ присутствуют в различных соотношениях все комплексы, участвующие в равновесиях:



Каждое из этих равновесий характеризуется своей ступенчатой константой нестойкости. Расположите ступенчатые константы нестойкости в порядке их возрастания. Как определить общую константу устойчивости, исходя из приведенных схем?

112. В двух различных пробирках находятся соединения различного типа: в одной - двойная соль $NH_4 Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, а в другой - комплексная соль $K_3[Fe(CN)_6]$. Какими способами можно доказать, в какой из пробирок какое соединение находится? Подтвердите это уравнениями реакций.

113. В каком из растворов будет наименьшее число свободных ионов серебра, если в каждой из пробирок будет равная концентрация комплексных ионов серебра и известны константы нестойкости этих комплексных соединений:



- 114.** Какова природа химической связи в комплексных соединениях между внешней и внутренней сферами, а также во внутренней сфере между центральным ионом и лигандами? Поясните на примере $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.
- 115.** Малорастворимые соли или гидроксиды металлов, имеющих амфотерные оксиды, часто растворяются в растворах щелочей с образованием гидроксокомплексов. Допишите уравнения реакций и назовите полученные комплексные соединения:
- $$\text{AlPO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \dots ,$$
- $$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow$$
- $$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \text{ разб.} \rightarrow$$
- $$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \text{ конц.} \rightarrow$$
- 116.** Выпадет ли осадок галогенида серебра при прибавлении к 1 л 0,1 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащего 1 моль аммиака, 1 л $1 \cdot 10^{-5}$ моль KI? (Из константы нестойкости определите концентрацию ионов серебра. Затем подставьте эту концентрацию в произведение растворимости иодида серебра. $K_{\text{нест}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$, $\text{IP}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$).
- 117.** Из раствора комплексной соли общей формулы $\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде хлорида серебра, а из раствора соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ - только 1/4 часть входящего в ее состав хлора. Написать уточненные формулы и координационное число платины в каждой из них.
- 118.** В одной пробирке находится раствор с осадком хлорида серебра, в другой пробирке - раствор с осадком гидроксида меди. Какие соединения образуются и в первой и во второй пробирке при добавлении раствора аммиака, если осадки растворяются: в первом случае раствор становится бесцветным, а во втором - ярко синим. Напишите соответствующие реакции и выражения для констант неустойчивости комплексных ионов образующихся соединений.
- 119.** Как на практике отличить растворы двух комплексных солей с одинаковым составом внутренней координационной сферы, если они отличаются лишь составом внешней координационной сферы: в первом - это сульфат-ионы, во втором - хлорид-ионы?
- 120.** Существует классификация комплексных соединений по типу используемых лигандов. Приведите по два примера
 а) аквакомплексов, б) аммиакатов, в) гидроксокомплексов,
 г) ацидокомплексов.
 Назовите их по международной номенклатуре.

Тема IV. Растворы

Электролитическая диссоциация. Водородный показатель.

- 121.** Концентрация водного раствора гидроксида калия составляет 0,01 моль/л при условии 100% диссоциации KOH. Чему равно значение pH этого раствора.
- 122.** Сколько мл 96% -ной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) нужно взять для приготовления 1 л 0,5 н раствора?
- 123.** Определить процентную концентрацию CuSO_4 в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ в 450 г воды.

124. Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в 500 мл 0,25 н раствора?
125. Плотность 40% раствора HNO_3 равна $1,25 \text{ г/см}^3$. Рассчитать молярность и моляльность этого раствора.
126. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ равна $1,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,005 н растворе.
127. Степень диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 по первой ступени в 0,1 н растворе равна $2,11 \cdot 10^{-3}$. вычислить K_1 .
128. Определить $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе, рН которого равен 6,2.
129. Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты, рН которого равен 5,2?
130. Какую массу воды нужно прибавить к 200 мл 30% раствора NaOH ($\rho=1,33 \text{ г/мл}$) для получения 10% раствора щелочи?
131. Найти моляльность и мольную долю растворенного вещества в 67% растворе сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?
132. Найти молярность, моляльность и нормальность 15% раствора H_2SO_4 ($\rho=1,10 \text{ г/мл}$).
133. При 25°C растворимость NaCl равна 36,0 г в 100 г воды. Найти массовую долю соли в насыщенном растворе.
134. В каком объеме 0,1 н раствора содержится 8 г CuSO_4 ?
135. Найти массу NaNO_3 , необходимую для приготовления 300 мл 0,2 М раствора.
136. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 800 г воды, чтобы получить 10% раствор Na_2SO_4 .
137. Какой объем 0,1 М раствора H_3PO_4 можно приготовить из 75 мл 0,75 н раствора?
138. Какой объем 6,0 М раствора HCl нужно взять для приготовления 25 мл 2,5 М раствора HCl ?
139. Вычислить концентрацию ионов водорода в 0,1 М растворе хлорноватистой HOCl ($K_d = 5 \cdot 10^{-8}$).
140. Степень диссоциации муравьиной кислоты HCOOH в 0,2 н растворе равна 0,03. Определить константу диссоциации кислоты.
141. При какой концентрации раствора степень диссоциации азотистой кислоты HNO_2 будет равна 0,2?
142. В 0,1 н растворе степень диссоциации уксусной кислоты равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. При какой концентрации азотистой кислоты HNO_2 ее степень диссоциации будет такой же?
143. Вычислить концентрацию $[\text{H}^+]$ в 0,02 М растворе сернистой кислоты. Диссоциацией кислоты по второй ступени можно пренебречь.
144. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов OH^- (в моль/л) равна: а) $4,6 \cdot 10^{-4}$; б) $5,0 \cdot 10^{-5}$; в) $9,3 \cdot 10^{-9}$.
145. Определить рН раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г NaOH . Диссоциацию щелочи считать полной.
146. Определить концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе, рН которого равен 6,2.

147. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,2 н растворе равна 0,03. Вычислить значения $[H^+]$, $[OH^-]$ и pOH для этого раствора.
148. Вычислить pH следующих растворов слабых электролитов: а) 0,02 М NH_4OH , б) 0,1 М HCN ; в) 0,05 н $HCOOH$; 0,01 М CH_3COOH .
149. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 10,80?
150. Найти молярную концентрацию ионов H^+ в водных растворах, в которых концентрация гидроксид-ионов (в моль/л) составляет: а) 10^{-4} ; б) $3,2 \cdot 10^{-6}$; в) $7,4 \cdot 10^{-11}$.
151. Написать молекулярно-ионное уравнение реакции гидролиза солей K_2MnO_4 и $MgSO_4$. Определить реакцию среды (кислая нейтральная, или щелочная).
152. Определить pH (> 7 , < 7 , ≈ 7) раствора гидролизующихся солей: а) $MgCO_3$; б) NH_4Cl ; в) Na_2SO_4 .
153. Вычислить произведение растворимости бромата серебра, если в 200 мл воды растворяется 0,35 г $AgBrO_3$?
154. Вычислить растворимость хромата серебра Ag_2CrO_4 при $25^\circ C$ ($IP_{Ag_2CrO_4} = 2,0 \cdot 10^{-12}$) и концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе этой соли в моль/л и г/л.

Тема V. Введение в аналитическую химию: основы идентификации соединений

155. Что изучает аналитическая химия и каковы цели и задачи качественного и количественного анализа?
156. Методы, используемые в анализе: химические, физико-химические, физические. Дать им характеристику.
157. Что является основой классификации катионов по кислотно-щелочному методу?
158. Что такое дробный и систематический анализ? Привести примеры.
159. Что представляют собой специфические и групповые реагенты? Привести примеры.
160. Аналитическая классификация анионов (кислотно-щелочной метод).
161. Что такое чувствительность, избирательность и специфичность реакций? Примеры.
162. Задачи количественного анализа.

Тема VI. Гравиметрические методы анализа соединений

163. Принцип весового (гравиметрического) анализа.
164. Осаждение. Условия осаждения.
165. Условия осаждения кристаллических осадков.
166. Условия осаждения аморфных осадков.
167. Что такое осаждаемая форма? Весовая форма? Какие требования предъявляются к ним?
168. Какое значение имеет явление соосаждения?

169. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в гравиметрическом анализе?
170. Выбор осадителя в гравиметрическом анализе. Чем следует осаждать ионы Ca^{2+} - раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$?
171. Сколько миллилитров 0,5 н раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ потребуется для осаждения иона Ca^{2+} из раствора, полученного при растворении 0,7 г CaCO_3 ?
172. Вычислите процентное содержание гигроскопической воды в хлориде натрия по следующим данным: масса бюкса 6,1282 г, масса бюкса с навеской соли – 6,7698 г, масса бюкса с навеской после высушивания – 6,7506 г.
173. Сколько миллилитров 0,1 н раствора соляной кислоты потребуется для осаждения серебра из навески AgNO_3 в 0,6 г? Учтите избыток осадителя.
174. Сколько воды потребуется для растворения при комнатной температуре 1 г BaCO_3 ? Произведение растворимости карбоната бария равно $1,9 \cdot 10^{-9}$.
175. Произведение растворимости SrSO_4 равно $3,6 \cdot 10^{-7}$. Образуется ли осадок этой соли, если смешать равные объемы 0,002 н растворов SrCl_2 и K_2SO_4 ?
176. Произведение растворимости PbCl_2 равно $2,3 \cdot 10^{-4}$. Образуется ли осадок хлорида свинца, если к 0,1 н раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавить равный объем 0,4 н раствора поваренной соли NaCl ?
177. В 500 мл воды при 18°C растворяется 0,0165 г Ag_2CrO_4 . Чему равно произведение растворимостей этой соли?
178. Для растворения 1 г PbI_2 при 18°C требуется 1470 мл воды. Чему равно произведение растворимости этой соли?
179. Произведение растворимости сульфата серебра Ag_2SO_4 равно $7 \cdot 10^{-5}$. Найдите растворимость соли и выразите ее в моль/л и г/л.
180. Вычислите потерю массы 200 мг осадка CaC_2O_4 при промывании его 250 мл воды.

Тема VII. Титриметрические методы анализа соединений

181. Сущность объемных методов анализа.
182. Титрованные растворы. Исходные и установочные вещества. Требования, предъявляемые к ним.
183. В 200 г раствора карбоната натрия должно содержаться 50 г безводной соды. Какую навеску соли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления раствора? Вычислить титр этого раствора.
184. Сколько серной кислоты ($T = 0,0562$ г/мл) надо взять для приготовления 3 л 0,1 н раствора?
185. Что такое кислотно-основные индикаторы? Как выбрать подходящий индикатор?
186. Сколько граммов соляной кислоты было в растворе, если на титрование его затрачено 35 мл 0,2 н раствора NaOH ?
187. Чему равны нормальность и титр раствора азотной кислоты, если на титрование 20,00 мл его израсходовано 15,00 мл 0,1200 н раствора NaOH ?

188. Сколько граммов серной кислоты содержится в 5 л раствора, если на титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 22,50 мл 0,09500 н раствора КОН?
189. Сколько миллилитров 20% - го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,098 \text{ г/см}^3$) нужно взять для приготовления 5 л 0,1 н раствора?
190. Чему равны титры 1 н растворов HBr, NH₄OH, BaCl₂?
191. Метод нейтрализации. Приготовление рабочих растворов.
192. Кривые титрования в методе нейтрализации.
193. Уравнение Нернста. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации окислителя и восстановителя, реакции среды.
194. Навеску бихромата калия 0,4916 г растворили в 100 мл воды. Вычислить титр и нормальность раствора K₂Cr₂O₇.
195. На титрование 10,00 мл раствора соли железа (II) расходовалось в среднем 8,25 мл 0,1003 н раствора K₂Cr₂O₇. Вычислить нормальность соли железа и массу Fe²⁺ в 0,1 л анализируемого раствора.
196. Какой объем 0,02 н раствора KMnO₄ пойдет на титрование 0,05 г Na₂C₂O₄?
197. Сущность метода перманганатометрии. Приведите примеры аналитических определений этим методом.
198. По каким веществам устанавливается титр рабочего раствора KMnO₄? Используется ли в этих реакциях индикатор?
199. Найти титр KMnO₄/Fe²⁺, если нормальная концентрация раствора KMnO₄ равна 0,02 г-экв./л.
200. Сколько граммов KMnO₄ нужно взять для приготовления 0,5 л его раствора с титром - T KMnO₄/Na₂C₂O₄ = 0,0079 г/мл?
201. На каких реакциях основан метод перманганатометрии?
202. Как определить эквивалент KMnO₄ в различных химических реакциях в зависимости от pH значения среды?
203. На титрование 0,1201 г химически чистого Na₂C₂O₄ в кислой среде затрачено 24,2 мл раствора KMnO₄. Рассчитать нормальность и титр раствора перманганата калия.

Тема VIII. Физико-химические методы анализа. Хроматографические методы разделения сложных веществ

204. Сущность хроматографических методов анализа.
205. Понятие подвижной и неподвижной фазы в хроматографии.
206. Классификация хроматографических методов анализа.
207. Тонкослойная хроматография. Расчет коэффициента движения.
208. Ионообменная хроматография. Применение на практике ионообменников.
209. Разделение многокомпонентных смесей в современном хроматографе. Детекторы, применяемые в хроматографии.
210. Элюенты, применяемые в хроматографии, полярность систем.
211. Сорбенты, применяемые в хроматографии, полярность систем.

- 212. Газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография. Сорбенты, используемые в данных видах анализа.
- 213. Жидкостно-адсорбционная и жидкостно-жидкостная хроматография.
- 214. Высокоэффективная жидкостная хроматография
- 215. Основные параметры хроматографического разделения сложных смесей.
- 216. Качественный анализ хроматографическими методами
- 217. Количественный анализ хроматографическими методами.

Тема IX. Спектральные методы анализа соединений

- 218. Явления, лежащие в основе спектральных (оптических) методов анализа.
- 219. Оптические методы анализа. Основные характеристики электромагнитной волны. Энергетические переходы системы. Правило частот Бора.
- 220. Оптические методы анализа. Вывод закона Бугера-Ламберта-Бэра. Применение закона для количественных определений оптическими методами.
- 221. Классификация оптических методов анализа.
- 222. Атомные методы в спектроскопии. Применение атомных методов анализа на практике.
- 223. Атомно-эмиссионный метод анализа. Дискретность атомных спектров.
- 224. Атомно-абсорбционный метод анализа. Качественный и количественный анализ данным методом.
- 225. Сущность рентгено-флуоресцентного метода анализа.
- 226. Классификация молекулярных оптических методов анализа.
- 227. Молекулярные оптические методы анализа. Молекулярные оптические спектры. Отличие молекулярных спектров от атомных спектров.
- 228. Полная энергия молекулы. Электронно-колебательно-вращательные энергетические уровни. Соотношения по энергии, необходимой для возбуждения переходов молекулы на электронные, колебательные и вращательные подуровни.
- 229. Сущность метода инфракрасной (колебательной) спектроскопии. ИК-спектроскопия: образование колебательных спектров молекулы.
- 230. Качественный анализ по ИК-спектрам поглощения. Идентификация веществ по характеристичным частотам поглощения различных групп атомов (функциональных групп).
- 231. ИК-спектроскопия: колебание двухатомной молекулы. Колебательное квантовое число.
- 232. Инфракрасная спектроскопия: зависимость частоты колебания от силовой постоянной (F) и приведенной массы на примере гармонического осциллятора.
- 233. Количественный анализ веществ по их инфракрасным спектрам.
- 234. Сущность УФ-и видимой спектроскопии: образование полос поглощения в электронных спектрах молекул.
- 235. УФ- и видимая спектроскопия: типы электронных переходов и их проявление в электронных спектрах. Электронно-колебательно-вращательная структура электронных спектров поглощения.

- 236.** УФ- и видимая спектроскопия: хромофоры и ауксохромы в органических молекулах. Качественный и количественный анализ по электронным спектрам веществ.
- 237.** Фотоколориметрия. Принципы метода. Количественный анализ методом фотоколориметрии.
- 238.** Видимая спектроскопия (фотоколориметрия). Природа окраски неорганических и органических молекул.
- 239.** Фотоколориметрия: ограничения метода при использовании в аналитической практике.
- 240.** Фотоколориметрия: подбор светофильтра / установка длины волны для аналитического определения.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Относительная электроотрицательность атомов

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
H 2,1									
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,0			
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0			
K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,3	Ti 1,3	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,6	Fe 1,6	Co 1,7	Ni 1,8
	Zn 1,6	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,4	Br 2,8			
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,3	Zr 1,5	Nb 1,7	Mo 2,16	Tc -	Ru 2,0	Rh 2,1	Pd 2,1
Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6			
Cs 0,86	Ba 0,9	La 1,2	Hf 1,4		W 2,36		Os 2,1	Ir 2,1	Pt 2,1
	Hg 1,8		Pb 1,6	Bi 1,8	Po 2,3	At 2,2			
Fr 0,7	Ra 0,9								

Константы диссоциации K_d слабых электролитов при 25 °С

№	Слабый электролит	Уравнение диссоциации	K_d
1.	Азотистая кислота	$\text{HNO}_2 = \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
2.	Аммония гидроксид	$\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
3	Вода	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
4	Муравьиная кислота	$\text{HCOOH} = \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
5	Сернистая кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ $\text{HSO}_3^- = \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $1,0 \cdot 10^{-7}$
6	Сероводородная кислота	$\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$ $1,3 \cdot 10^{-13}$
7.	Селенистоводородная	$\text{H}_2\text{Se} = \text{H}^+ + \text{HSe}^-$ $\text{HSe}^- = \text{H}^+ + \text{Se}^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-11}$
8.	Теллуристоводородная	$\text{H}_2\text{Te} = \text{H}^+ + \text{HTe}^-$ $\text{HTe}^- = \text{H}^+ + \text{Te}^{2-}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$ $1,0 \cdot 10^{-11}$
7	Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$
8	Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1,86 \cdot 10^{-5}$
9	Фосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} = \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,2 \cdot 10^{-13}$
10	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
11	Фтороводородная кислота	$\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
12	Циановодородная кислота	$\text{HCN} = \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7,9 \cdot 10^{-10}$
13	Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- = \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$

**Произведение растворимости (ПР)
некоторых малорастворимых в воде соединений (при 25 °С)**

Вещество	ПР	Вещество	ПР
I. Соединения серебра		IV. Соединения свинца	
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$2,0 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	V. Соединения железа, меди, кобальта, никеля	
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$		
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$		
II. Соединения алюминия, бария		FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
		FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Al(OH) ₃	$5,7 \cdot 10^{-32}$	Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-28}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
Ba ₃ (AsO ₄) ₂	$7,8 \cdot 10^{-51}$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-22}$
III. Соединения кальция		Co(OH) ₂ свежий	$2,0 \cdot 10^{-15}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Co(OH) ₂ старый	$2,0 \cdot 10^{-16}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-29}$	Ni(OH) ₂ свежий	$2,0 \cdot 10^{-15}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Ni(OH) ₂ старый	$6,3 \cdot 10^{-18}$
CaCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-9}$	NiS	$9,3 \cdot 10^{-22}$

**Стандартные электродные потенциалы φ^0
в водных растворах при 25°C**

Элемент	Электронный процесс	φ^0 , В
Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,80
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	1,66
	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
As	$\text{As}^{+5} + 2e = \text{As}^{+3}$	0,559
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	0,21
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,90
Br	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,05
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	0,50
	$2\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 12\text{OH}^-$	1,45
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,63
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
Co	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	1,84
	$\text{Co} + 3e = \text{Co}$	0,33
	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,28
Cr	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,91
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,2
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,337
	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	0,153
	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	0,521
F	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
H	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
I	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,536
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,14
	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,14
	$\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,26
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,08

K	$K^+ + e = K$	-2,93
Li	$Li^+ + e = Li$	-3,08
Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,37
Mn	$Mn^{2+} + e = Mn$	-1,19
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e = MnO_2 + 4OH^-$	0,6
	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	0,56
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
N	$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	0,94
	$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$	0,01
	$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O$	0,80
	$NO_3^- + H_2O + e = NO_2 + 2OH^-$	-0,86
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0,96
	$NO_3^- + 2H_2O + 3e = NO + 4OH^-$	-0,14
	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2 + 6H_2O$	1,24
	$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,23
O	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,229
	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,401
	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0,682
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1,77
	$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2,07
	$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	1,24
	Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$
$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$		1,46
S	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	0,17
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S + 4H_2O$	0,36
	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = S + 8OH^-$	-0,75
Sn	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0,15
	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,14
Zn	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	-1,22
	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,763

**Константы нестойкости некоторых комплексных ионов
в водных растворах при 25 °С**

	Схема диссоциации комплексного иона	K_H (константа нестойкости)
Ag	$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
	$[Ag(NO_2)_2]^- \leftrightarrow Ag^+ + 2NO_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \leftrightarrow Ag^+ + 2 S_2O_3^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
	$[Ag(CN)_2]^- \leftrightarrow Ag^+ + 2CN^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
Au	$[Au(CN)_4]^- \leftrightarrow Au^{3+} + 4CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-56}$
	$[AuCl_4]^- \leftrightarrow Au^{3+} + 4Cl^-$	$5,0 \cdot 10^{-22}$
Bi	$[BiI_4]^- \leftrightarrow Bi^{3+} + 4I^-$	$1,1 \cdot 10^{-15}$
Hg	$[HgCl_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4Cl^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
	$[HgBr_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4Br^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
	$[HgI_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4I^-$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
	$[Hg(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4CN^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
Cd	$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Cd^{2+} + 4NH_3$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
	$[Cd(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow Cd^{2+} + 2CN^-$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
Cu	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + 4NH_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
	$[Cu(CN)_4]^{3-} \leftrightarrow Cu^+ + 4CN^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
Ni	$[Ni(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Ni^{2+} + 4NH_3$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
Co	$[Co(NH_3)_6]^{2+} \leftrightarrow Co^{2+} + 6NH_3$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	$[Co(CN)_6]^{2+} \leftrightarrow Co^{2+} + 6CN^-$	$8,3 \cdot 10^{-20}$
Fe	$[Fe(CN)_6]^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+} + 6CN^-$	$1,3 \cdot 10^{-44}$
	$[Fe(CN)_6]^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+} + 6CN^-$	$1,3 \cdot 10^{-37}$
Pb	$[Pb(OH)_4]^{2-} \leftrightarrow Pb^{2+} + 4OH^-$	$1,2 \cdot 10^{-14}$
Sn	$[Sn(OH)_3]^- \leftrightarrow Sn^{2+} + 3OH^-$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
	$[Sn(OH)_6]^{2-} \leftrightarrow Sn^{4+} + 6OH^-$	$1,1 \cdot 10^{-63}$
Zn	$[Zn(OH)_4]^{2-} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4OH^-$	$2,3 \cdot 10^{-17}$
Pt	$[PtCl_4]^{2-} \leftrightarrow Pt^{2+} + 4Cl^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
	$[PtBr_4]^{2-} \leftrightarrow Pt^{2+} + 4Br^-$	$3,1 \cdot 10^{-21}$

**Латинские корни некоторых элементов и их звучание
в анионном комплексе в качестве комплексообразователя**

Русское название	Латинское	Символ	В анионе комплексной соли
Азот	Nitrogenium	N	-
Водород	Hydrogenium	H	-
Железо	Ferrum	Fe	феррат
Золото	Aurum	Au	аурат
Кадмий	Cadmium	Cd	кадмат
Кислород	Oxygenium	O	-
Кремний	Silicium	Si	силикат
Магний	Magnesium	Mg	-
Марганец	Manganum	Mn	манганат
Медь	Cuprum	Cu	купрат
Мышьяк	Arsenicum	As	арсенат
Никель	Niccolum	Ni	никколат
Олово	Stannum	Sn	станнат
Родий	Rodium	Rh	родат
Ртуть	Mercurius	Hg	меркурат
Свинец	Plumbum	Pb	плюмбат
Сера	Sulfur	S	сульфат
Серебро	Argentum	Ag	аргентат
Стронций	Strontium	Sr	-
Сурьма	Stibium	Sb	стибат
Углерод	Carboneum	C	карбонат
Фосфор	Phosphorus	P	фосфат
Фтор	Fluorum	F	-

Библиографический список

Основная литература

1. Общая химия : учебное пособие / Н. Л. Глинка. - Изд. стер. - Москва : КНОРУС, 2018. - 746 с.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Текст] : учеб-метод. материалы к изучению дисциплины для . 19.03.04.01 - Технология организации ресторанного дела / Л. В. Наймушина.- Красноярск : СФУ, 2019. Режим доступа: <https://e.sfu-kras.ru/course/view.php?id=23716>
3. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа [Текст] : учеб. пособие для студ. вузов по спец. "Фармация" и хим. спец. / А. И. Жебентяев.- Минск : Новое знание : ИНФРА-М, 2013.- 205 с. Режим доступа: <http://www.znaniium.com/bookread.php?book=399829>
4. Аналитическая химия [Текст] : учебник : [для вузов по направлениям подготовки 22.03.01. «Материаловедение и технологии металлов» и 18.03.01 «Химическая технология»] / Н.И. Мовчан [и др.]. – Москва : ИНФРА-М, 2017.– 394 с. Режим доступа: <http://znaniium.com/bookread2.php?book=770791>
5. Основы аналитической химии [Текст]: учебник для студентов вузов по химическим направлениям : в 2 т./ под ред. Ю.А. Золотов. – 6-е изд., перераб. и доп. – Москва : Издательский центр «Академия», 2017. – Высшее образование. Естественные науки. Т.2 / Н.В Алов [и др.]. – 2014. – 410 с.

Дополнительная литература.

6. Химия : учебно-методическое пособие / Сиб. федер. ун-т, Политехн. ин-т ; сост.: И. Д. Зыкова, М. П. Прокушкина, О. Ю. Щербакова. - Электрон. текстовые дан. (pdf, 1,7 Мб). - Красноярск : СФУ, 2021 (2020-11-27). - 103 с. - Загл. с титул. экрана. - Изд. № 2020-12460 : Б. ц. - Текст : электронный
7. Моногарова О.В. Аналитическая химия. Задачи и вопросы [Электронный ресурс] : Допущено Учебно-методическим объединением по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2016. – Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970435724.html>

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины (модуля)

1. Сайт «Академик: химическая энциклопедия» [Электронный ресурс] - Режим доступа: http://dic.academic.ru/contents.nsf/enc_chemistry/
2. Справочные материалы по химии [Электронный ресурс] – Режим доступа: hemi.nsu.ru
3. Краткая таблица характерных частот поглощения. [Электронный ресурс] - Режим доступа: [Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups](http://www.chem.msu.ru/characteristic-ir-absorption-frequencies-of-organic-functional-groups) -

4. Базы спектров [Электронный ресурс] - Режим доступа: [SDBS - Spectral Database for Organic Compounds](#)
5. Базы данных ИК-спектров [Электронный ресурс] - Режим доступа: [The Sadtler Handbook of Infrared Spectra](#)
6. Электронно-библиотечная система «СФУ» [Электронный ресурс]: база данных содержит сведения о всех видах литературы, поступающей в фонд СФУ и библиотек-партнеров. – Красноярск, [2006]. – Режим доступа <http://bik.sfu-kras.ru/>
7. Электронно-библиотечная система Издательства «Лань» [Электронный ресурс]: база данных содержит коллекцию книг, журналов и ВКР. – Санкт-Петербург, [2011]. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/>
8. - Электронно-библиотечная система ZNANIUM.COM (ИНФРА-М) [Электронный ресурс]: база данных содержит учебные и научные издания. – Москва, [2011]. – Режим доступа: <http://www.znanium.com/>