

Сибирский государственный университет инженерии и биотехнологии
Институт ветеринарной медицины и биотехнологии

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**методическое пособие по изучению дисциплины и задания
для контрольных работ студентам факультета заочного образования
по направлению подготовки
36.05.01 Ветеринария
36.03.01 Ветеринарно- санитарная экспертиза**

Новосибирск 2026

УДК 54 (075)
ББК 24 я 73

Неорганическая и аналитическая химия: методическое пособие по изучению дисциплины и задания для контрольных работ/ сост.: И.В. Васильцова; Сиб. гос. ун-т. инженерии и биотехнологии. – Новосибирск, 2026. 139 с.

Рецензент: канд. биол. наук, доц. НГПУ Ю.И. Коваль

Методическое пособие по изучению дисциплины и выполнению контрольных работ по неорганической и аналитической химии предназначено для студентов заочного образования, обучающихся по направлению подготовки 36.05.01 Ветеринария, 36.03.01 Ветеринарно-санитарная экспертиза.

Утвержден и рекомендован к изданию методической комиссией Института ветеринарной медицины и биотехнологии (протокол №2 от 24.02.2026).

ВВЕДЕНИЕ

Огромные масштабы проникновения химии во все области сельского хозяйства, увеличение эффективности данной отрасли требуют от специалистов высшей квалификации фундаментальных химических знаний. На современном этапе применение химии в сельском хозяйстве приводит иногда к возникновению острых экологических проблем. Обнаружены случаи превышения в сельскохозяйственной продукции допустимых концентраций нитратов, нитритов, тяжелых металлов, средств защиты растений (СЗР). Причиной этого является нарушение технологии, связанное с некомпетентностью или безответственностью некоторых специалистов, которым доверена организация сельскохозяйственного производства. В связи с этим повышаются требования к качеству изучения химических дисциплин.

Задачи курса «Неорганическая и аналитическая химия»:

- ознакомление с теоретическими основами неорганической и аналитической химии, ее задачами в сельскохозяйственном производстве;
- выработка у студентов умений, навыков и приемов аналитических операций, необходимых при анализе кормов, продуктов сельскохозяйственного производства, пестицидов и т.д.;
- осознание сущности важнейших закономерностей химических процессов, теоретических положений химии и связь их с практическими задачами сельскохозяйственного производства;
- показать значение химии в развитии методов химического контроля продукции сельскохозяйственного производства, дать понятие об экологическом мониторинге;
- дать понятие об инструментализации, как главном пути развития аналитической химии;
- закрепление общих приемов овладения новыми знаниями (умение самостоятельно работать с литературой, развитие творческого мышления, представление об экспериментальных исследованиях и способах обработки полученных результатов).

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Данное методическое пособие составлено в соответствии с программой курса «Неорганическая и аналитическая химия», утвержденной Главным управлением высшего и среднего специального сельскохозяйственного образования по направлению подготовки 36.05.01 – Ветеринария, 36.03.01 – Ветеринарно-санитарная экспертиза. Программа по дисциплине «Неорганическая и аналитическая химия» включает теоретические закономерности неорганической химии, основы качественного и количественного анализа.

Подготовка к лабораторно-экзаменационной сессии.

Согласно принципу заочного обучения, студент **обязан** до сессии проработать рекомендуемую литературу, приобрести необходимые навыки и знания, выполнить самостоятельно контрольную работу.

Советуем:

1. Ознакомиться с требованиями программы, которая включает следующие разделы:

- строение атома и химическая связь;
- химическая термодинамика и кинетика;
- растворы, процессы в водных растворах;
- метрологические основы аналитической химии;
- качественный анализ;
- количественный анализ (гравиметрический и титриметрические методы анализа)

2. Изучить материал, относящийся к каждой теме по одному или нескольким из рекомендованных учебников.

3. Изучая текст учебника, следует выписать новые для Вас понятия, определения, термины. Необходимо законспектировать уравнения реакций, формулировки законов и т.д.

4. Решить задания контрольной работы, относящиеся к изучаемой теме. Если при решении задач возникают трудности, снова обратитесь к учебнику.

Порядок прохождения лабораторно-экзаменационной сессии

В период сессии учебный процесс включает цикл лекций обзорного характера и лабораторный практикум. Студент получает возможность углубить, закрепить полученные самостоятельно знания, выяснить все вопросы. Эта задача выполнима только при определенном уровне знаний и ориентировке в предмете, который достигается студентами при самостоятельной работе дома.

В химической лаборатории студент приобретает навыки экспериментальной работы, умение обращаться с реактивами, химической посудой, оборудованием и инструментальными приборами. На семинарских занятиях разбирается решение задач и упражнений.

Для студентов существуют следующие виды контроля:

- защита контрольной работы;
- защита лабораторных работ;
- экзамен

Выполнение контрольной работы

В соответствии с учебным планом по дисциплине «Неорганическая и аналитическая химия», студентам следует выполнить одну контрольную работу. К написанию контрольной работы надо приступить после полного изучения курса по учебнику в соответствии с программой и методическими указаниями.

Задания для контрольных работ расположены сразу после теоретического обоснования и имеют сквозную нумерацию. Вариант задания определяется по последним двум цифрам шифра в таблице 1. Шифр определяется по последним цифрам номера зачетной книжки.

При оформлении работы вопросы контрольного задания необходимо переписать полностью в тетрадь и указать номер вопроса в соответствии с шифром.

После каждого вопроса приводится его решение и теоретическое обоснование. Ответы должны быть четкими, по существу. Уравнения реакций должны быть приведены в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде. Для окислительно-восстановительных реакций нужно приводить уравнения электронного баланса. При решении задач необходимо приводить ход расчетов и все приведенные формулы пояснять, указывая размерность величин.

Работы должны быть аккуратно оформлены. Для замечаний рецензента оставляются поля. В конце работы следует указать список использованной литературы, поставить подпись и дату выполнения работы.

При получении проверенной контрольной работы следует внимательно ознакомиться с замечаниями рецензента и сделать соответствующие исправления и дополнения к работе. Исправленная работа представляется к собеседованию с преподавателем.

Если контрольная работа возвращается с надписью: «На доработку», то ее необходимо доработать в соответствии с замечаниями рецензента и вернуть на повторную проверку. Только после получения работы с рецензией преподавателя «К собеседованию», студент допускается к ее защите. Студенты, получившие

зачет по контрольной работе, посетившие все лекции и лабораторные занятия, допускаются к экзамену.

Таблица 1

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Последние две цифры шифра	Номера задач для контрольных работ											
00	1	13	33	53	86	111	127	146	166	186	201	222
01	2	14	34	54	87	112	128	147	167	187	202	223
02	3	15	35	55	88	113	129	148	168	188	203	224
03	4	16	36	56	89	114	130	149	169	189	204	225
04	5	17	37	57	90	115	131	150	170	190	205	226
05	6	18	38	58	91	116	132	151	171	191	206	227
06	7	19	39	59	92	117	133	152	172	192	207	228
07	8	20	40	60	93	118	134	153	173	193	208	229
08	9	21	41	61	94	119	135	154	174	194	209	230
09	10	22	42	62	95	120	136	155	175	195	210	231
10	11	23	43	63	96	121	137	156	176	196	211	232
11	12	24	44	64	97	122	138	157	177	197	212	233
12	1	25	45	65	98	123	139	158	178	198	213	234
13	2	26	46	66	99	124	140	159	179	199	214	235
14	5	27	47	67	100	125	141	160	180	200	215	236
15	7	28	48	68	101	126	142	161	181	186	216	237
16	9	29	49	69	102	111	143	162	182	187	217	238
17	2	30	50	70	103	112	144	163	183	188	218	239
18	9	31	51	71	104	113	145	164	184	189	219	240
19	10	32	52	72	105	114	127	165	185	190	220	241
20	11	13	33	73	106	115	128	146	166	191	221	242
21	12	14	34	74	107	116	129	147	167	192	201	243
22	1	15	35	75	108	117	130	148	168	193	202	244
23	2	16	36	76	109	118	131	149	169	194	203	245
24	3	17	37	77	110	119	132	150	170	195	204	246
25	4	18	38	78	86	120	133	151	171	196	205	247
26	5	19	39	79	87	121	134	152	172	197	206	248
27	6	20	40	80	88	122	135	153	173	198	207	249
28	7	21	41	81	89	123	136	154	174	199	208	250
29	8	22	42	82	90	124	137	155	175	200	209	251
30	7	23	43	83	91	125	138	156	176	186	210	252
31	9	24	44	84	92	126	139	157	177	187	211	222
32	10	25	45	85	93	111	140	158	178	188	212	223
33	11	26	46	53	94	112	141	159	179	189	213	234
34	12	27	47	54	95	113	142	160	180	190	214	235

35	1	28	48	55	96	114	143	161	181	191	215	236
36	2	29	49	56	97	115	144	162	182	192	216	237
37	3	30	50	57	98	116	145	163	183	193	217	238
38	4	31	51	58	99	117	127	164	185	194	218	239
39	5	32	52	59	100	118	128	165	166	195	219	240
40	6	13	33	60	101	119	129	146	167	196	220	241
41	7	14	34	61	102	120	130	147	168	197	221	242
42	8	15	35	62	103	121	131	148	169	198	201	243
43	9	16	36	63	104	122	132	149	170	199	202	244
44	10	17	37	64	105	123	133	150	171	200	203	245
45	11	18	38	65	106	124	134	151	172	186	204	246
46	12	19	39	66	107	125	135	152	173	187	205	247
47	1	20	40	67	108	126	136	153	174	188	206	248
48	2	21	41	68	109	110	137	154	175	189	207	249
49	3	22	42	69	110	112	138	155	176	190	208	250
50	4	23	43	70	86	113	139	156	177	191	209	251
51	5	24	44	71	87	114	140	157	178	192	210	252
52	6	25	45	72	88	115	141	158	179	193	211	222
53	7	26	46	73	89	116	142	159	180	194	212	223
54	8	27	47	74	90	117	143	160	181	195	213	224
55	9	28	48	75	91	118	144	161	182	196	214	225
56	10	29	49	76	92	119	145	162	183	197	215	226
57	11	30	50	77	93	120	127	163	184	198	216	227
58	12	31	51	78	94	121	128	164	185	199	217	228
59	1	32	52	79	95	122	129	165	166	200	218	229
60	2	13	33	80	96	123	130	146	167	186	219	230
61	3	14	34	81	97	124	131	147	168	187	220	231
62	4	15	35	82	98	125	132	148	169	188	221	232
63	5	16	36	83	99	126	133	149	170	189	201	233
64	6	17	37	84	100	111	134	150	171	190	202	234
65	7	18	38	85	101	112	135	151	172	191	203	235
66	8	19	39	53	102	113	136	152	173	192	204	236
67	9	20	40	54	103	114	137	153	174	193	205	237
68	10	21	41	55	104	115	138	154	175	194	206	238
69	11	22	42	56	105	116	139	155	176	195	207	239
70	12	23	43	57	106	117	140	156	177	196	208	240
71	1	24	44	58	107	118	141	157	178	197	209	241
72	2	25	45	59	108	119	142	158	179	198	210	242
73	3	26	46	60	109	120	143	159	180	199	211	243
74	4	27	47	61	110	121	144	160	181	200	212	244
75	5	28	48	62	86	122	145	161	182	186	213	245
76	6	29	49	63	87	123	127	162	183	187	214	246
77	7	30	50	64	88	124	128	163	184	188	215	247

78	8	31	51	65	89	125	129	164	185	189	216	248
79	9	32	52	66	90	126	130	165	166	190	217	249
80	10	1	33	67	91	111	131	146	167	191	218	250
81	11	2	34	68	92	112	132	147	168	192	219	251
82	12	3	25	69	93	113	133	148	169	193	220	252
83	1	4	36	70	94	114	134	148	170	194	201	222
84	2	5	37	71	95	115	135	149	171	195	202	223
85	3	6	38	72	96	116	136	150	172	196	203	224
86	4	7	39	73	97	117	137	151	173	197	204	225
87	5	8	40	74	98	118	138	152	174	198	205	226
88	6	9	41	75	99	119	139	153	175	199	206	227
89	7	10	42	76	100	120	140	154	176	200	207	228
90	8	11	43	77	101	121	141	155	177	186	208	229
91	9	12	44	78	102	122	142	156	178	187	209	230
92	10	13	45	80	103	123	143	157	179	188	210	231
93	11	14	46	81	104	124	144	158	180	189	211	232
94	12	15	47	82	105	125	145	159	181	190	212	233
95	1	16	48	83	106	126	127	160	182	191	213	234
96	2	17	49	84	107	111	128	161	183	192	214	235
97	3	18	50	85	108	112	129	162	184	193	215	236
98	1	19	51	53	109	113	130	163	185	194	216	237
99	4	20	52	54	110	114	131	164	166	195	217	238

МЕТОДИЧЕСКИЕ СОВЕТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ОТДЕЛЬНЫХ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ

Раздел 1. Энергетика химических процессов

Тема 1.1. Основные понятия и законы химии

☞ Для решения задач на эту тему необходимо изучить:

1. Оксиды: характеристика, получение, свойства.
2. Кислоты: номенклатура, получение, свойства.
3. Основания: характеристика, получение, свойства.
4. Соли: номенклатура, получение, свойства.

Различают простые и сложные вещества. Простые вещества образованы атомами одного и того же элемента. Их условно разделяют на металлы и неметаллы. К неметаллам относят: благородные газы, галогены и H, B, C, N, O, Si, P, S. Остальные элементы относят к металлам.

Сложные вещества состоят из атомов различных элементов. В зависимости от состава и свойств сложные вещества подразделяют на классы: 1) оксиды; 2) основания; 3) кислоты; 4) соли (рис. 1).

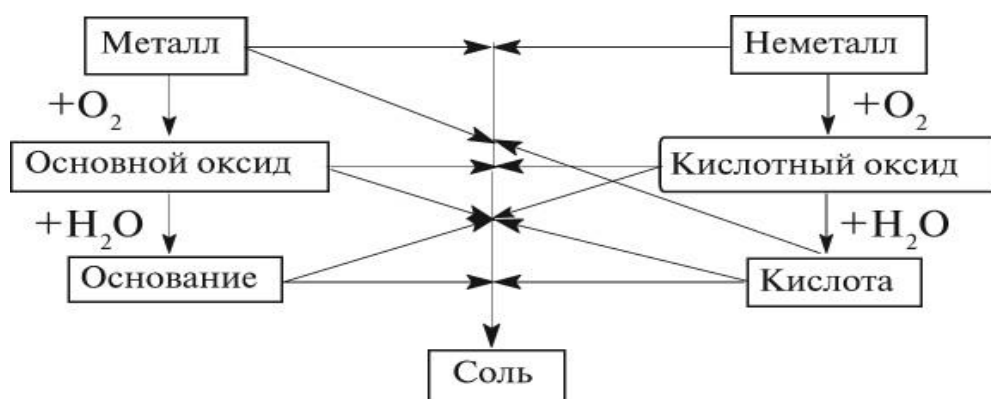


Рис. 1. Генетическая связь основных классов неорганических соединений

Оксидами называют сложные вещества, состоящие из кислорода и какого-либо химического элемента $\text{Э}_n\text{O}_m$. Степень окисления кислорода в оксидах равна -2 . Например, Fe_2O_3 – оксид железа (III); CrO – оксид хрома (II) или оксид хрома (+2).

По химическим свойствам различают:

1. Основные оксиды, которые при взаимодействии с кислотами образуют катион в составе соли и воду. Соединения этих оксидов с водой относят к классу оснований (например, оксиду Na_2O соответствует основание NaOH). Образуются металлами в степени окисления +1, +2: MgO , CrO , CuO и др.

2. Амфотерные оксиды, которые взаимодействуют с растворами кислот и оснований, с образованием соли и воды. Соединения этих оксидов с водой – гидроксиды – могут иметь как кислотные, так и основные свойства (например, амфотерному оксиду ZnO соответствует основание Zn(OH)_2 и кислота H_2ZnO_2 – изменением порядка записи атомов в формуле часто подчеркивают функцию соединения): Al_2O_3 , BeO , ZnO , PbO , Cr_2O_3 , SnO , SnO_2 , GeO , GeO_2 , Sb_2O_3 , MnO_2 и др.

3. Кислотные оксиды, которые при взаимодействии с основаниями образуют анион в составе соли и воду. Соединения этих оксидов с водой относят к классу кислот (например, оксиду P_2O_5 соответствует кислота H_3PO_4 , а оксиду Cl_2O_7 – кислота HClO_4). Образуются неметаллами и металлами в высшей степени окисления: CO_2 ; P_2O_5 ; Mn_2O_7 и др.

При взаимодействии кислотных и основных оксидов между собой образуется соль, катион которой принадлежит основному, а анион – кислотному оксиду.

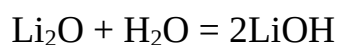
Таким образом, характерной особенностью оксидов является способность их к образованию солей. Поэтому такие оксиды относятся к солеобразующим. Наряду с солеобразующими существуют и несолеобразующие, или безразличные, оксиды, которые не образуют кислот и солей. Примером могут служить CO , N_2O , NO , SiO .

Химические свойства оксидов

Основные оксиды:

- Взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами с образованием соли и воды: $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

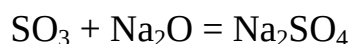
- Оксиды активных металлов взаимодействуют с водой с образованием щелочи:



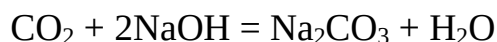
- Основные и кислотные оксиды взаимодействуют между собой с образованием соли: $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$

Кислотные оксиды:

- Взаимодействуют с растворимыми основаниями и основными оксидами с образованием соли: $\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$



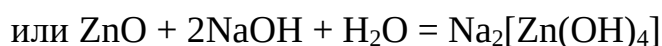
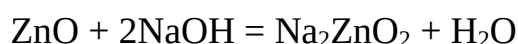
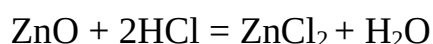
- Взаимодействуют с растворимыми основаниями с образованием соли и воды:



- Взаимодействуют с водой с образованием кислоты: $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$

Амфотерные оксиды:

Взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями с образованием соли и воды:



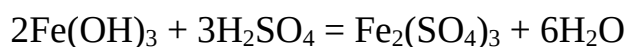
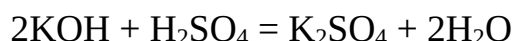
Гидроксиды - сложные вещества, в состав которых входят одна или несколько гидроксильных групп. В зависимости от химических свойств их делят на основные (**основания**), кислотные (**кислоты**) и амфотерные.

Таблица 2. Гидроксиды

Основные	Кислотные	Амфотерные
NaOH	H_2SO_4	$\text{Be}(\text{OH})_2$ и H_2BeO_2
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	HClO_4	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ и H_2ZnO_2
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	H_2CrO_4	$\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_3AlO_3
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	HMnO_4	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ и H_3CrO_3

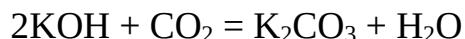
Химические свойства оснований

- Взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды:

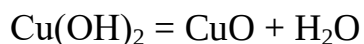


- Реагируют с растворами солей (если в их состав входит металл, способный образовать нерастворимое основание): $2\text{KOH} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$

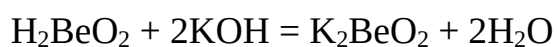
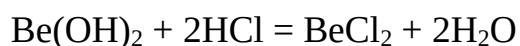
- Растворимые в воде основания взаимодействуют с кислотными оксидами:



- Нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются на оксид и воду:



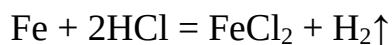
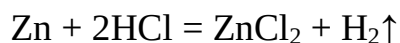
Амфотерные основания образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. При взаимодействии с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований, а при взаимодействии с основаниями - свойства кислот:



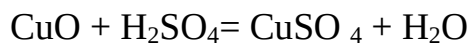
Кислоты - сложные вещества, в состав которых входят катионы водорода, способные замещаться на катионы металлов, и кислотные остатки (анионы). В зависимости от числа атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл, кислоты делятся на одно- и многоосновные. Например, HCl (соляная) и HNO_3 (азотная) – одноосновные, H_2SO_4 (серная) – двухосновная, H_3PO_4 (ортофосфорная) – трехосновная (табл. 1 прилож.)

Химические свойства кислот

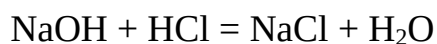
- Водные растворы кислот взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода, с образованием соли и выделением водорода (исключение: H_2SO_4 (конц.), HNO_3):



- Кислоты взаимодействуют с основными оксидами с образованием соли и воды:

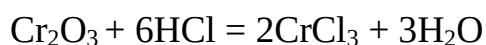


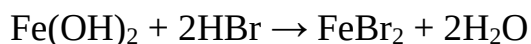
- Кислоты взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды:



Взаимодействие кислот с основаниями называют реакцией нейтрализации.

- Кислоты взаимодействуют с амфотерными оксидами и амфотерными гидроксидами с образованием соли и воды:





- Сильные кислоты взаимодействуют с солями, при этом образуются новая соль и новая кислота. Условие протекания реакции кислот с солями — одним из продуктов реакции должна быть нерастворимая соль или слабая кислота, вода, газ: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4\downarrow + \text{HCl}$



- При нагревании все кислоты разлагаются, образуя кислотный оксид (если он устойчив) и воду: $\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Если оксид неустойчив, то образуются вода и продукты разложения оксида: $4\text{HNO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{NO}_2$

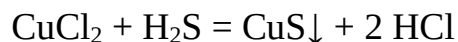
Соли – это продукты полного или частичного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла или гидроксогрупп в основании на кислотные остатки. В случае полного замещения образуются средние (нормальные соли). В случае частичного замещения получаются кислые и основные соли (табл. 2).

Таблица 3. Примеры солей

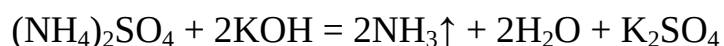
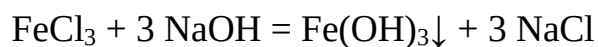
средние	кислые	основные
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	NaHCO_3	CuOHCl
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	KHS	$(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$
NiCl_2	Na_2HPO_4	NiOHNO_3

Химические свойства солей

- Реакция солей с кислотами идет в случае, если образуется нерастворимая соль, выпадающая в осадок или слабая кислота, вода, газ:



- Растворимые соли взаимодействуют с щелочами. Реакция возможна, только если образуется газ, осадок, вода или слабый электролит, поэтому с щелочами взаимодействуют, как правило, соли тяжелых металлов или соли аммония:



- Растворимые соли взаимодействуют с солями. Реакция возможна, только если обе соли растворимые, и в результате реакции образуется осадок: $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{KNO}_3$

✍ Задачи для самостоятельной работы

1. Указать, к каким классам неорганических соединений относятся следующие вещества: H_2CO_3 , MgSiO_3 , NO , CaO , H_3PO_4 , KOH , NH_4OH , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
2. Указать, к каким классам неорганических соединений относятся следующие вещества: SO_2 , KMnO_4 , PbO , KCN , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, P_2O_5 , HBr , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
3. Указать, к каким классам неорганических соединений относятся следующие вещества: MgSiO_3 , CaO , H_3PO_4 , KOH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, P_2O_5 , HCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Mn_2O_7 .
4. Написать уравнения возможных реакций взаимодействия KOH , H_2SO_4 , H_2O с соединениями, приведенными ниже: K_2O , Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, HCl ;
5. Написать уравнения реакций, характеризующие свойства соединения как представителя класса:
 - а) H_2SO_4 ; б) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; в) CaCl_2
6. Какие оксиды могут быть получены при нагревании:
 - а) $\text{Hg}(\text{OH})_2$, б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; в) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgCO_3 ?
7. Написать уравнения возможных реакций взаимодействия KOH , H_2SO_4 , H_2O с соединениями, приведенными ниже: H_2SO_3 , BaO , CO_2 , HNO_3 .
8. Написать уравнения реакций, характеризующие свойства соединения как представителя класса:
 - а) CO_2 ; б) HCl ; д) NaOH .
9. Какие оксиды могут быть получены при нагревании:
 - а) MgCO_3 , б) в) H_2SiO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$?
10. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: $\text{BaSiO}_3 \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$.
11. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO}$;
12. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$.

Тема 1.2. Химическая термодинамика

☞ Для решения задач на эту тему необходимо изучить:

1. Предмет химической термодинамики. Основные термодинамические понятия.
2. Первый закон термодинамики. Понятие внутренней энергии системы.
3. Закон Гесса – основной закон термохимии.
4. Второй закон термодинамики. Понятие энтропии.
5. Общие представления о термодинамических потенциалах. Потенциал Гиббса.
6. Критерии направленности химического процесса.

Тепловой эффект реакции – количество теплоты, которое выделяется или поглощается системой в результате протекания химической реакции. **Энтальпия** (ΔH) — это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенных температуре и давлении.

Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$, $Q > 0$), то реакция называется экзотермической (реакции присоединения, реакции сгорания).

Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$, $Q < 0$), называются эндотермическими (реакции разложения).

В основе термохимических расчетов лежит закон, открытый российским ученым **Гессом Г.И.** (1841 г.): Изменение энтальпии (внутренней энергии) или тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы (от вида, состояния и количества исходных веществ и продуктов реакции), но не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.

Как и другие функции состояния, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 моль вещества и выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль). Для любой химической реакции тепловой эффект равен сумме теплот образования продуктов реакции минус

сумма теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении этой реакции (стандартные теплоты образования различных веществ приводятся в термодинамических справочниках и в табл. 2 прилож.), при этом условно принято, что теплоты образования простых веществ равны нулю:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакц.}} = \sum n \Delta H^{\circ}_{f, \text{продуктов}} - \sum n \Delta H^{\circ}_{f, \text{исходных в-в}},$$

где n - количество вещества.

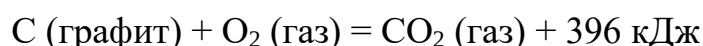
Так, для реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект определяется:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} = (c\Delta H^{\circ}_f(C) + d\Delta H^{\circ}_f(D)) - (a\Delta H^{\circ}_f(A) + b\Delta H^{\circ}_f(B))$$

Термохимические уравнения реакций – уравнения, в которых указан тепловой эффект, условия реакций и агрегатные состояния веществ. *Например:*



В уравнении реакции можно записать тепловой эффект:



Энтропия (S) – термодинамическая функция состояния, которая служит мерой беспорядка (неупорядоченности) системы. Для расчета ΔS любой реакции надо из суммы энтропий образования продуктов вычесть сумму энтропий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Так, для стандартных условий:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р.}} = \sum n S^{\circ}_{f, \text{продуктов}} - \sum n S^{\circ}_{f, \text{исходных в-в}}$$

Второй закон термодинамики: в изолированной системе самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$).

Если процесс протекает так, что $\Delta H = 0$ (изолированная система), то изменение энтропии становится его единственной движущей силой. Причем чем выше температура, тем сильнее проявляется энтропийный фактор ($T\Delta S$). При условии $\Delta S = 0$ единственной движущей силой химической реакции является убыль энтальпии – энтальпийный фактор ΔH .

Если энтальпийный и энтропийный факторы уравновешивают друг друга, то $\Delta H = T\Delta S$.

При неравенстве этих величин их разность может служить мерой химического сродства реагентов: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где T – абсолютная температура в кельвинах. Она носит название энергии Гиббса (или изобарно-изотермический потенциал).

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$) (вторая формулировка II закона термодинамики).

Стандартный изобарно-изотермический потенциал реакции рассчитывается:

$$\Delta G^{\circ}_p = \sum n \Delta G^{\circ}_f, \text{продуктов} - \sum n \Delta G^{\circ}_f, \text{исходных в-в}$$

Если $\Delta G < 0$, то прямая реакция может протекать самопроизвольно. Если $\Delta G = 0$, то $\Delta H = T\Delta S$, система находится в состоянии истинного химического равновесия. Если $\Delta G > 0$, прямая реакция не протекает, самопроизвольно может протекать только обратная реакция.

Ⓢ Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать тепловой эффект реакции при стандартных условиях:



если $\Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_4) = -74,85 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$;
 $\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж/моль}$.

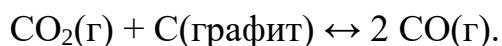
Решение. Зная стандартные энтальпии образования исходных веществ и продуктов, рассчитываем тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^{\circ}_p = 2 \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_4) - \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2);$$

$$\Delta H^{\circ}_p = 2 (-110,5) - (-74,85) - (-393,51) = +247,36 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $\Delta H^{\circ}_p = +247,36 \text{ кДж/моль}$.

Пример 2. Провести термодинамический расчет реакции:



Исходные данные из приложения удобно оформить в виде таблицы (табл. 4).

Таблица 4. Стандартные энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования веществ

Вещество	ΔH°_f , кДж/моль	S°_f , Дж/моль·К	ΔG°_f , кДж/моль
CO(г)	-110,5	197,5	-137,1

CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
C(графит)	0	5,7	0

1. $\Delta H^{\circ}_p = 2 \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) = 2 (-110,5) + 393,5 = 172,5 \text{ кДж} > 0$ - эндотермическая реакция: неблагоприятный фактор для протекания химической реакции, особенно при низких температурах.

2. $\Delta S^{\circ}_p = 2 S^{\circ}_f(\text{CO}) - S^{\circ}_f(\text{CO}_2) - S^{\circ}_f(\text{C}) = 2 \cdot 197,5 - 213,7 - 5,7 = 175,6 \text{ Дж/К} = 175,6 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} > 0$.

Прямая реакция сопровождается увеличением энтропии, беспорядок в системе увеличивается - благоприятный фактор для протекания химической реакции в прямом направлении.

3. Рассчитываем стандартную энергию Гиббса реакции двумя способами. При выполнении задания можно считать только одним способом «а»:

а) по закону Гесса:

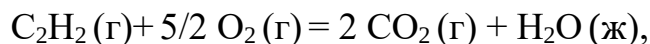
$$\Delta G^{\circ}_p = 2 \Delta G^{\circ}_f(\text{CO}) - \Delta G^{\circ}_f(\text{CO}_2) = 2 (-137,1) + 394,4 = 120,2 \text{ кДж}, \Delta G^{\circ}_p > 0;$$

б) по уравнению $\Delta G^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_f - T \Delta S^{\circ}_f$:

$\Delta G^{\circ}_p = 172,5 - 298 \cdot 175,6 \cdot 10^{-3} = 172,5 - 52,3 = 120,2 \text{ кДж}$. Так как $\Delta G^{\circ}_f > 0$, то прямая реакция при стандартных условиях самопроизвольно протекать не может. Может протекать обратная реакция.

Обратите внимание: если ΔH°_p выражено в кДж, то и ΔS°_p должно быть в кДж на 1К.

Пример 3. Рассчитать ΔG°_p реакции при стандартных условиях и определить возможность её протекания:



если значение ΔG°_f для ацетилена равно 209,2 кДж/моль, для углекислого газа равно -394,4, а для жидкой воды -237,3 кДж/моль (для кислорода $\Delta G^{\circ}_f = 0$).

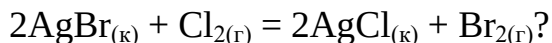
Решение:

$$\Delta G^{\circ}_p = 2 \Delta G^{\circ}_f(\text{CO}_2) + \Delta G^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^{\circ}_f(\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \cdot (-394,4) + (-237,3) - 209,2 = -1235,3 \text{ кДж}.$$

Ответ: т.к. полученное значение $\Delta G^{\circ}_p < 0$, реакция может идти в прямом направлении.

Задания для выполнения контрольной работы

13. Можно ли получить при стандартных условиях хлорид серебра по уравнению:

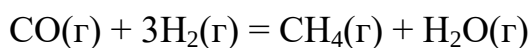


14. Рассчитать стандартную энтальпию и энтропию реакций, запишите термохимическое уравнение реакции: $\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}$.

15. Рассчитать стандартную энтальпию и энтропию реакций, запишите термохимическое уравнение реакции: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$

16. Рассчитать стандартную энтальпию и энтропию реакций, запишите термохимическое уравнение реакции: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$

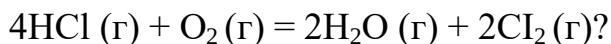
17. Вычислить стандартный $\Delta G_{\text{р}}^0$ реакции, протекающей по уравнению:



Возможно ли протекание процесса при стандартных условиях?

18. Определить ΔG_{298}^0 (кДж) процесса: $\text{CaCO}_{3(\text{к})} = \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$. Возможен ли данный процесс в стандартных условиях?

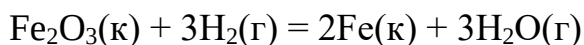
19 При какой температуре наступит равновесие системы:



20. Определить изменение изобарно-изотермического потенциала при стандартных условиях для реакции: $2\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{Ca}_{(\text{т})} = \text{CaCl}_{2(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})}$.

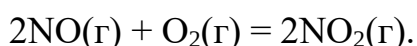
Возможен ли данный процесс при нормальных условиях?

21. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:

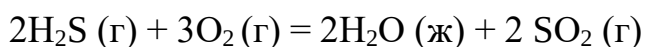


Возможна ли эта реакция при температуре 300°C ?

22. Прямая или обратная реакция будет протекать при 500°C в системе



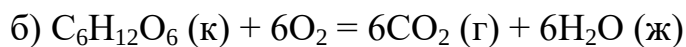
23. При какой температуре наступит равновесие в системе:



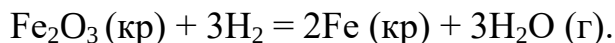
24. Объяснить, возможна ли реакция при стандартных условиях

$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2,84 \text{ кДж}$. Определить ΔG_{298}^0 этой реакции.

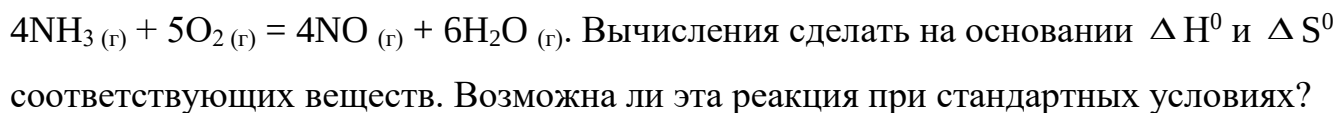
25. Вычислить значения стандартных энтальпий для протекающих в организме реакций превращения глюкозы:



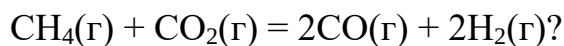
26. Вычислить ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению:



27. Определить ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению:

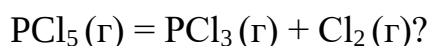


28. При какой температуре начнет самопроизвольно протекать данная реакция:

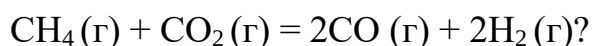


29. Определить ΔG^0_{298} реакции: $2NH_4NO_3 (к) = 2N_2 (г) + 4H_2O (г) + O_2 (г)$. Возможна ли она в стандартных условиях?

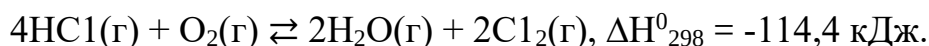
30. Возможна ли данная реакция при температуре 500^0C :



31. Возможна ли данная реакция при температуре -100^0C :



32. Определить возможность протекания реакции при температуре 50^0C :



Тема 1.3. Химическая кинетика

☞ Для решения задач на эту тему необходимо изучить:

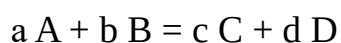
1. Определение понятия скорость химической реакции. В каких единицах она измеряется?
2. Закон действия масс. Примеры уравнений реакций и математического выражения для них закона действия масс.
3. Физический смысл константы скорости химических реакций. От каких факторов она зависит?
4. Правило Вант-Гоффа. Влияние температуры на скорость химических реакций.
5. Катализаторы. Как можно объяснить их действие при гомогенном и гетерогенном катализе?
6. Обратимый и необратимый процессы. Состояние химического равновесия. Вывод константы равновесия в общем виде и на примере конкретной химической реакции. Свободная энергия Гиббса и равновесие.

7. Принцип Ле-Шателье. Как влияет изменение давления, температуры к концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия в гомогенных и гетерогенных системах?

Кинетика – учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Основная задача хим. кинетики: управление хим. процессами с целью обеспечения большой скорости реакции и максимально высокого выхода продукта

Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых - концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализатора. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе. В 1867 г. норвежские ученые К. Гульдберг и П. Вааге сформулировали **закон действующих масс (ЗДМ)**: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

В соответствии с законом действующих масс для произвольной реакции



уравнение для скорости прямой реакции (кинетическое уравнение) можно записать: $v_1 = k_1 \cdot C^a_A \cdot C^b_B$,

а для скорости обратной реакции: $v_2 = k_2 \cdot C^c_C \cdot C^d_D$.

Факторы, влияющие на скорость химической реакции:

1. *Концентрация веществ*: скорость хим. реакций возрастает с увеличением концентрации реагирующих веществ (в соответствии с ЗДМ).
2. *Давление* оказывает влияние на скорость тех реакций, в которых участвуют газы: увеличение давления равнозначно увеличению концентрации веществ.
3. *Температура*. Влияние температуры на скорость химической реакции определяется правилом Вант-Гоффа: повышение температуры на 10°C приводит к увеличению скорости химической реакции в 2-4 раза (эту величину называют температурный коэффициент скорости химической реакции γ).

$$v_2 / v_1 = \gamma^{\Delta t / 10},$$

где v_1 и v_2 – скорости реакций при температуре t_1 и t_2 – соответственно;

γ – температурный коэффициент скорости реакции показывает во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры на 10^0 .

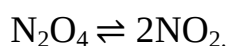
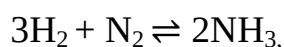
Скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции:

$$v_2 / v_1 = t_1 / t_2 = \gamma^{\Delta t / 10}$$

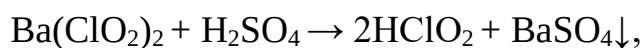
$$t_1 = t_2 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1) / 10}.$$

В химической кинетике существуют два типа реакций: обратимые и необратимые.

Обратимые реакции — химические реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях (прямом и обратном), например:



Необратимые реакции — реакции, при которых взятые вещества нацело превращаются в продукты реакции, не реагирующие между собой при данных условиях, например, разложение взрывчатых веществ, горение углеводородов, образование малодиссоциирующих соединений, выпадение осадка, образование газообразных веществ.



Химическое равновесие, отвечающее минимуму энергии Гиббса ($\Delta G=0$), является наиболее устойчивым состоянием системы при данных условиях. Химическое равновесие — состояние химического обратимого процесса, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Для системы, находящейся в химическом равновесии, концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.

Количественной характеристикой равновесного состояния является величина, называемая константой равновесия (K_p). В состоянии равновесия состав системы не меняется, т.е. концентрации реагентов и продуктов реакции остаются постоянными (они называются равновесными). Равновесные концентрации обозначаются [].

Например, для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$:

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

В выражение ЗДМ включаются только концентрации растворов, концентрации газов; твердые вещества, конденсированные вещества в собственной фазе ($H_2O(ж)$, $KCl(т)$ и т.п.) в формулу не включаются. Например, для реакции $Fe_2O_3(т) + 3H_2(г) = 2Fe(т) + 3H_2O(ж)$

$$K_p = \frac{1}{[H_2]^3}$$

Любое внешнее воздействие вызывает изменение в равновесии системы; если внешнее воздействие снимается, то система снова возвращается в исходное состояние. При изменении внешних условий реакция начинает протекать в прямом или обратном направлении (при этом говорят, что равновесие смещается в сторону прямой или обратной реакции). Через некоторое время система вновь становится равновесной с новыми равновесными концентрациями всех реагирующих веществ.

Влияние факторов на химическое равновесие подчиняется принципу Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии, подействовать извне, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет это воздействие.*

При повышении температуры равновесное состояние сдвигается в направлении эндотермического процесса (происходит поглощение энергии), при понижении температуры происходит сдвиг равновесия в обратном направлении – в направлении экзотермического процесса.

При увеличении концентрации одного из реагентов равновесная система сдвинется в направлении той реакции, которая уменьшает концентрацию данного реагента.

Увеличение давления смещает равновесие в направлении процесса, который сопровождается уменьшением объема газообразных веществ, а понижение давления сдвигает равновесие в противоположную сторону (для определения влияния давления на смещение хим. равновесия, необходимо подсчитать число молекул в левой и правой частях уравнения).

Катализатор одинаково ускоряет как прямую, так и обратную реакции и поэтому не влияет на смещение химического равновесия.

Таблица 5. Влияние внешних факторов на смещение химического равновесия

Внешний фактор	Смещение химического равновесия
Увеличение температуры	К эндотермической реакции
Уменьшение температуры	К экзотермической реакции
Увеличение давления	К меньшему объему
Уменьшение давления	К большему объему
Увеличение концентрации вещества	От него
Уменьшение концентрации вещества	К нему

Решение типовых задач

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$, если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $C_{\text{SO}_2} = a$, $C_{\text{O}_2} = b$, $C_{\text{SO}_3} = c$. Согласно закону действия масс, скорости прямой и обратной реакции до изменения объема: $v_1 = k_1 \cdot a^2 \cdot b$; $v_2 = k_2 \cdot c^2$.

После уменьшения объема гомогенной системы в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в 3 раза: $C'_{\text{SO}_2} = 3a$, $C'_{\text{O}_2} = 3b$, $C'_{\text{SO}_3} = 3c$. При новых концентрациях скорости прямой и обратной реакции:

$$v_1' = k_1 \cdot (3a)^2 \cdot (3b) = 27 \cdot k_1 \cdot a^2 \cdot b;$$

$$v_2' = k_2 \cdot (3c)^2 = 9k_2 \cdot c^2.$$

$$\text{Отсюда } v_1' / v_1 = 27 \cdot k_1 \cdot a^2 \cdot b / k_1 \cdot a^2 \cdot b = 27;$$

$$v_2' / v_2 = 9k_2 c^2 / k_2 \cdot c^2 = 9$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной только в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону прямой реакции, образования SO_3 .

Пример 2. Вычислить, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C, если температурный коэффициент скорости реакции γ равен 2.

Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле:

$$v_{T2} = v_{T1} \cdot \gamma^{(T2 - T1) / 10};$$

$$v_{T2} = v_{T1} \cdot \gamma^{(70-30) / 10} = v_{T1} \cdot 2^4 = 16 \cdot v_{T1}.$$

Следовательно, скорость реакции v_{T2} при температуре 70°C больше скорости реакции v_{T1} при температуре 30°C в 16 раз.

Пример 3. Реакция при температуре 60°C протекает за 2 минуты 15 секунд. За какое время закончится эта же реакция при температуре 90°C, если в данном температурном интервале температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Решение. Скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции:

$$v_2 / v_1 = t_1 / t_2 = \gamma^{\Delta t / 10}$$

$$t_1 = t_2 \cdot \gamma^{(T2 - T1) / 10}.$$

Подставим в уравнение значения и проведем вычисления: $75 = t_2 \cdot 3^{(90-60) / 10} = t_2 \cdot 27,$

тогда $t_2 = 2,8$ сек

Пример 4. Реакция идет по уравнению $4A_{(г)} + 3B_{(г)} \leftrightarrow 2D_{(г)} + F_{(г)}$.

Как изменятся скорости прямой и обратной реакций при уменьшении давления в 2 раза, и куда при этом сместится равновесие.

Решение: Скорость прямой реакции по закону действующих масс:

$$V_{пр1} = k_{пр} \cdot C_A^4 \cdot C_B^3.$$

$$\text{Скорость обратной реакции: } V_{обр1} = k_{обр} \cdot C_D^2 \cdot C_F$$

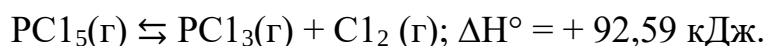
Уменьшение давления для газов означает уменьшение их концентраций, следовательно:

$$V_{пр2} = k \left(\frac{1}{2} C_A \right)^4 \cdot \left(\frac{1}{2} C_B \right)^3 = \left(\frac{1}{2} \right)^7 k C_A^4 C_B^3 = V_{пр1} / 128,$$

$$V_{обр2} = k \left(\frac{1}{2} C_D \right)^2 \cdot \frac{1}{2} C_F = \left(\frac{1}{2} \right)^3 k C_D^2 C_F = V_{обр1} / 8.$$

Ответ: при уменьшении давления в 2 раза скорость прямой реакции уменьшается в 128 раз, а скорость обратной - 8 раз. Равновесие в системе сдвигается влево — в сторону большего объема, так как уменьшение давления аналогично увеличению объема.

Пример 5. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению:



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

Решение. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле-Шателье (см. табл. 4):

а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру;

б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление;

в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

Пример 6. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе $2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{г})$ составляли: $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,32$ моль/л, $[\text{CO}_2] = 0,16$ моль/л. Определить константу равновесия при этой температуре и исходные концентрации CO и O_2 , если исходная смесь не содержала CO_2 .

Решение.
$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 * [\text{O}_2]}$$

Т.к. из 2 моль CO образуется 2 моль CO_2 (согласно уравнения реакции), то на образование 0,16 моль CO_2 затрачено 0,16 моль CO . Тогда $C_{\text{исх}}(\text{CO}) = 0,2 + 0,16 = 0,36$ моль/л.

Из 1 моль O_2 образуется 2 моль CO_2 , то на образование 0,16 моль CO_2 затрачено 0,08 моль O_2 , тогда $C_{\text{исх}}(\text{O}_2) = 0,32 + 0,08 = 0,40$ моль/л

Задания для выполнения контрольной работы

33. Что понимается под скоростью химической реакции? От каких факторов зависит скорость химической реакции?
34. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 10 до 100°C, если температурный коэффициент равен 2?
35. Как изменится скорость реакции между сернистым ангидридом и кислородом $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$, если уменьшить объем газовой смеси в 3 раза?
36. Температурный коэффициент равен 2. Как и во сколько раз изменится скорость данной реакции при охлаждении системы от 100 до 60°C?
37. Куда сместится равновесие реакции при повышении температуры и давления:
- а) $\text{CO}_2_{\text{газ}} + \text{C}_{\text{тв}} \leftrightarrow 2\text{CO}_{\text{газ}}$;
- б) $\text{CaCO}_3_{\text{тв}} \leftrightarrow \text{CaO}_{\text{тв}} + \text{CO}_2_{\text{газ}}$?
38. При температуре 150°C реакция заканчивается за 16 мин. Если температурный коэффициент реакции равен 2, через сколько минут закончилась бы эта же реакция при температуре 200°C? Процесс эндотермический.
39. Что понимается под химическим равновесием? Количественная характеристика равновесного состояния.
40. Равновесие реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ установилось при следующих концентрациях участвующих в ней веществ: $[\text{H}_2] = 0,25$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,05$ моль/л, $[\text{HI}] = 0,9$ моль/л. Определить исходные концентрации иода и водорода.
41. Газовая смесь состоит из водорода и хлора. Реакция идет по уравнению: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$. Как изменится скорость прямой и обратной реакции, если давление газовой смеси увеличить в 3 раза?
42. Равновесие реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = 0,03$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,03$ моль/л, $[\text{SO}_3] = 0,01$ моль/л. Вычислить константу равновесия.
43. Как изменится скорость реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$, протекающей в закрытом сосуде, если уменьшить объем газовой смеси в 4 раза?

44. Почему изменение давления в 2 раза смещает равновесие реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ и не смещает равновесия реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$? Доказать это расчетом, вычислив изменение скоростей прямых и обратных реакций при повышении давления в 2 раза.

45. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если повысить температуру на 30°C , а температурный коэффициент равен 3?

46. При некоторой температуре равновесие реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,1$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,1$ моль/л. Указать первоначальную концентрацию окиси азота.

47. Написать выражения констант равновесия для следующих систем:

а) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$;

б) $\text{CO}_2 + \text{C}_{\text{тв}} \leftrightarrow 2\text{CO}$;

в) $\text{CaCO}_3_{\text{тв}} \xrightleftharpoons{t^\circ\text{C}} \text{CaO}_{\text{тв}} + \text{CO}_2$.

48. Экзотермическая реакция (оптимальный режим) протекает при температуре 190°C за 10 мин. Через сколько минут она закончится, если температуру повысить до 220°C , а температурный коэффициент равен 3?

49. Система $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ находится в равновесии. Куда сдвинется равновесие при увеличении давления, уменьшении концентрации NO_2 , увеличении температуры?

50. Как повлияет изменение температуры, уменьшение концентрации аммиака и давления на химическое равновесие системы:



Ответ обосновать.

Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, если увеличить концентрацию NO_2 в 2 раза; одновременно увеличить в 3 раза концентрации NO и O_2 ?

51. Указать, какие из условий будут способствовать максимальному выходу алюминия по реакции:

$\text{Al}_4\text{C}_3(\text{т}) + 6\text{H}_2(\text{г}) = 4\text{Al}(\text{т}) + 2\text{CH}_4(\text{г}), \Delta_r H_{298}^0 = 59,3 \text{ кДж}$:

- а) понижение температуры и давления в системе, введение катализатора;
- б) повышение температуры и давления в системе;
- в) повышение температуры, уменьшение давления, вывод из системы CH_4 ;
- г) понижение температуры, увеличение давления, вывод из системы продуктов реакции.

52. Константа скорости реакции разложения N_2O равна $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация N_2O равна 6,0 моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и ее скорость, когда разложится 50% N_2O : $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$.

Раздел 2. Строение атома и периодическая система элементов

☞ Для решения задач на эту тему необходимо изучить:

1. Современные представления о строении атомов.
2. Состав атомного ядра. Квантово-механическая модель строения атома.
3. Квантовые числа.
4. Основные правила заполнения электронных оболочек: правило Клечковского, принцип Паули, правило Хунда.
5. Составление электронных формул. Электронно-структурные схемы атомов.
6. Понятие полных и неполных электронных аналогов. Привести примеры.
7. Какова форма s- и p-электронных облаков?
8. Какое максимальное число электронов на s-, p-, d-, f-подуровнях?
9. Физический смысл порядкового номера химического элемента. Современная формулировка периодического закона Д.И. Менделеева.
10. Периодичность свойств элементов: энергия и потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.
11. В чем сущность метода валентных связей (ВС)?
12. Типы, механизм и свойства ковалентной связи: насыщенность, направленность, поляризуемость.
13. Гибридизация атомных орбиталей. δ -, π -связи.
14. Полярность ковалентной связи. Полярные и неполярные молекулы. Ионная связь.
15. Водородная связь. Биологическое значение водородной связи.

До конца XIX в. полагали, что атом - неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности некоторых элементов (А. Беккерель, 1896 г., уран) и объяснение ее расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903 г.), а

также открытие электрона как составной части атома (Дж. Стоней, 1881 г.; Дж. Томсон, 1897 г.), доказали сложное строение атома. Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911 г.), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка 10^{-6} нм и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка 10^{-1} нм (т.е. в 100 000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой. Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных частиц – **протонов** и незаряженных частиц – **нейтронов**, имеющих примерно одинаковые массы.

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, определяющих его заряд Z . Сумму протонов (Z) и нейтронов (N), содержащихся в ядре атома, называют **массовым числом** (A).

Четыре квантовых числа описывают состояние электрона в атоме и характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, то есть изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

Главное квантовое число (n) характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, определяет размеры атомной орбитали и равно номеру уровня. Главное квантовое число может принимать значения 1, 2, 3, 4.... Иногда уровни обозначают буквами: 1 2 3 4... → ...K L M N..., соответственно. Чем меньше n , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром. Главное квантовое число равно номеру периода, в котором расположен элемент. Например, главное квантовое число атома фосфора (P) равно трём, так как этот элемент находится в третьем периоде. **Электроны, обладающие близкими значениями энергии**, образуют энергетический уровень. Каждый уровень содержит строго определённое число электронов — максимально $2n^2$. На первом уровне может находиться 2 электрона, на втором – 8, и так далее.

Орбитальное квантовое число (l) определяет форму атомной орбитали (АО) и принимает значения от 0 до $(n-1)$, то есть n значений (таблица 1). Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы (рис. 1). Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

0	1	2	3	4
s	p	d	f	g

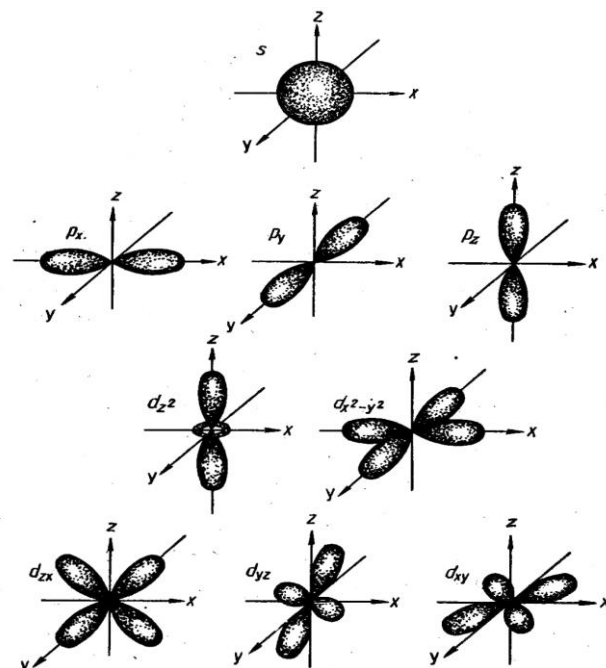


рис. 2. Форма атомных орбиталей: s, p, d

Таблица 6. Обозначение орбитального квантового числа и подуровней:

n (уровень)	l (подуровень)	Обозначение подуровней
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Магнитное квантовое число (m) характеризует пространственную ориентацию орбитали и принимает следующие значения от 0 до $\pm l$.

Для каждого значения l возможно $(2l + 1)$ значений m (таблица 2). Все орбитали одного подуровня l обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга.

Таблица 7. Обозначение орбитального и магнитного квантового числа

l (подуровень)	m (орбиталь)	Число АО с данным значением l (число подуровней)	Условное обозначение орбиталей
0 (s)	0	1	□(s)
1 (p)	+1 0 -1	3	□□□(p)
2(d)	+2 +1 0 -1 -2	5	□□□□□(d)
3 (f)	+3 +2 +1 0 -1 -2 -3	7	□□□□□□□(f)

Спиновое квантовое число (s) (spin – вращение, веретено) характеризует собственный механический момент движения электрона, которое условно представляют, как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх $\uparrow$ и вниз $\downarrow$.

Электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей. Порядок заполнения АО по энергии определяется **правилом Клечковского**: энергия электрона в основном определяется значениями главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма (n+l) меньше. В случае, если сумма (n+l) для двух подуровней одинакова (например, для 3d- и 4p-подуровней эта сумма равна 5), сначала заполняется уровень с меньшим n.

Таким образом, с учетом правила Клечковского энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$.

Периодическая система элементов была установлена в 1869 г. Д.И. Менделеевым на основе химического опыта задолго до разработки электронной теории атома. Он установил закономерность, состоящую в том, что свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в

периодической зависимости от их атомных масс. Современный периодический закон отличается от установленного Д.И. Менделеевым лишь тем, что свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости **от заряда ядра**, а не от атомной массы. Периодическая система (ПС) в современном понимании является отражением электронного строения атомов.

Заряд ядра атома указывает число «+» зарядов (протонов), а также число $\bar{e}$, движущихся вокруг ядра и равен № элемента в таблице. Например, фосфор Р №15 – заряд ядра +15, число электронов – 15.

Периодическая система элементов отражает электронное строение атомов в виде периодов и групп. Группы состоят из главных и побочных подгрупп. Отличие элементов главных и побочных подгрупп состоит в том, что в главных подгруппах элементы имеют валентные s- и p-электроны, а в побочных – s-, d- и f-электроны. Соответственно, элементы, имеющие в качестве *валентных* электронов только s-электроны, называют **s-элементами** (например, Са – $4s^2$). Элементы, имеющие в качестве *валентных* s- и p-электроны, являются **p-элементами** (например, N – $2s^22p^3$). Элементы с *валентными* s- и d- электронами – **d-элементы** (например, Sc – $4s^23d^1$), а с s- и f-электронами – **f-элементы** (Nd – $\dots 4f^46s^2$).

Атомы элементов со сходными свойствами имеют сходное строение внешних электронных уровней в периодической таблице Д.И. Менделеева. Это связано с тем, что строение электронной оболочки атома определяет свойства химического элемента. Полными электронными аналогами называются элементы, которые будут иметь одинаковое строение внешнего электронного слоя. Такие элементы находятся в одной группе и одной подгруппе периодической таблицы. Например, для серы полными электронными аналогами являются кислород, селен, теллур. Валентные электроны: S $3s^23p^4$, кислорода О $2s^22p^4$, селена Se $4s^24p^4$, теллура Те $5s^25p^4$.

Общая формула валентных электронов: ns^2np^4 , число валентных электронов равно

6.

Неполные аналоги имеют одинаковое число валентных электронов, но различное

строение валентной электронной оболочки атома. Атомы находятся в одной группе, но разных подгруппах периодической таблицы. Например, для серы неполными аналогами будут хром ($3d^5 4s^1$), молибден ($5s^1 4d^5$), вольфрам ($5d^4 6s^2$).

Число валентных электронов одинаковое, но строение валентных электронных уровней различается.

Размер атомов и ионов не может быть определен точно, так как электронная плотность на их периферии убывает экспоненциально. Поэтому используются так называемые **эффективные радиусы**, или **орбитальные радиусы** атомов (принимают расстояние от ядра до последнего максимума электронной плотности).

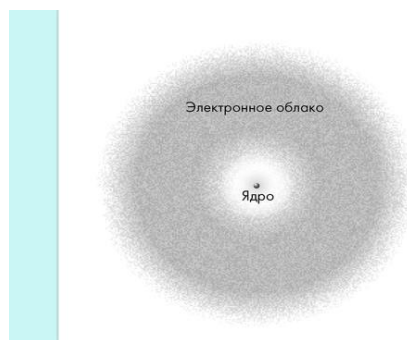


Рис 3. Квантово-механическая модель атома.

Электронное облако – часть пространства, в котором электрон совершает свое движение около ядра.

В одной и той же группе (сверху вниз) при одинаковом строении внешней валентной оболочки радиусы атомов (или ионов одинакового заряда) возрастают в связи с увеличением числа электронных оболочек. Внутри каждого периода наблюдается уменьшение радиусов атомов за счет усиления притяжения внешних электронов к ядру.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется **энергией ионизации (I)**. В результате ионизации атомы превращаются в положительно заряженные ионы: $\text{Э} - e^- \rightarrow \text{Э}^+$. Энергия ионизации возрастает по периоду (заряд возрастает, радиус уменьшается). В одной и той же группе энергия ионизации уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, что обусловлено увеличением атомных радиусов.

Энергия, которая поглощается или выделяется при присоединении электрона к атому, называется **сродством к электрону** ($E_{\text{ср}}$) (кДж/моль или эВ):

$\text{Э}^{\circ} + e = \text{Э}^{-}$. В пределах малых периодов периодической системы сродство к электрону изменяется следующим образом: от щелочных металлов к галогенам наблюдается возрастание этого показателя, связанное с ослаблением металлических и усилением неметаллических свойств. В группах периодической системы сродство к электрону уменьшается при переходе от легких элементов к тяжелым. Это связано с увеличением радиусов атомов и ослаблением связи валентных электронов с ядром.

Электроотрицательность (ЭО) - способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании связи. Основоположник современной теории электроотрицательности — американский химик Лайнус Полинг.

Для определения электроотрицательности элемента наиболее часто используют шкалу Л. Полинга. В ней за единицу принята электротрицательность лития (Li). Остальные элементы измеряются относительно ЭО лития. Электротрицательность – величина относительная.

Относительная электроотрицательность (ЭО) некоторых химических элементов

Период	Ряд	Группа							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1-й	1	H 2,1							
2-й	2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
3-й	3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,2	S 2,5	Cl 3,0	
4-й	4	K 0,8	Ca 1,0				Cr 1,7		Fe 1,8
	5		Zn 1,6					Br 2,8	
5-й	6	Rb 0,8	Sr 0,9					I 2,5	
		Cs 0,7	Ba 0,8						

рис 4. Значения относительной электроотрицательности элементов

Электротрицательность возрастает в направлении слева направо для элементов каждого периода и уменьшается в направлении сверху вниз для элементов каждой главной подгруппы ПС (табл. 3 приложения).

По значению ΔOEO можно определить тип ковалентной связи между двумя связанными друг с другом атомами. Степень полярности связи тем выше, чем больше ΔOEO .

При $\Delta OEO < 0,5$ связь между атомами считается ковалентной неполярной, при $\Delta OEO \leq 1,5$ связь – ковалентной полярной. При значении $\Delta OEO > 1,5$ связь считается резкополярной или ионной.

☞ Решение типовых задач

Пример 1. Написать электронную формулу атома гелия.

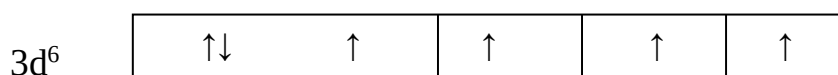
Решение. Главное квантовое число $n = 1$, орбитальное число $l = n - 1 = 0$, что отвечает s-состоянию. Таким образом, электронная формула атома гелия (He) $1s^2$, где индекс 2 указывает на число электронов, находящихся на $1s$ орбитали.

Пример 2. Написать электронную формулу иона Mg^{2+} .

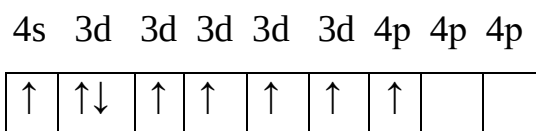
Решение. Атом магния имеет электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, отдавая 2 электрона с подуровня $3s^2$, атом магния превращается в ион $Mg^{0-2} \rightarrow Mg^{2+}$. Электронная формула иона Mg^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6$.

Пример 3. Написать электронную формулу атома железа. Как распределяются в нем электроны d-подуровня, какова высшая валентность железа?

Решение. Заряд ядра атома равен 26. Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Энергетически наиболее выгодное распределение d-электронов:



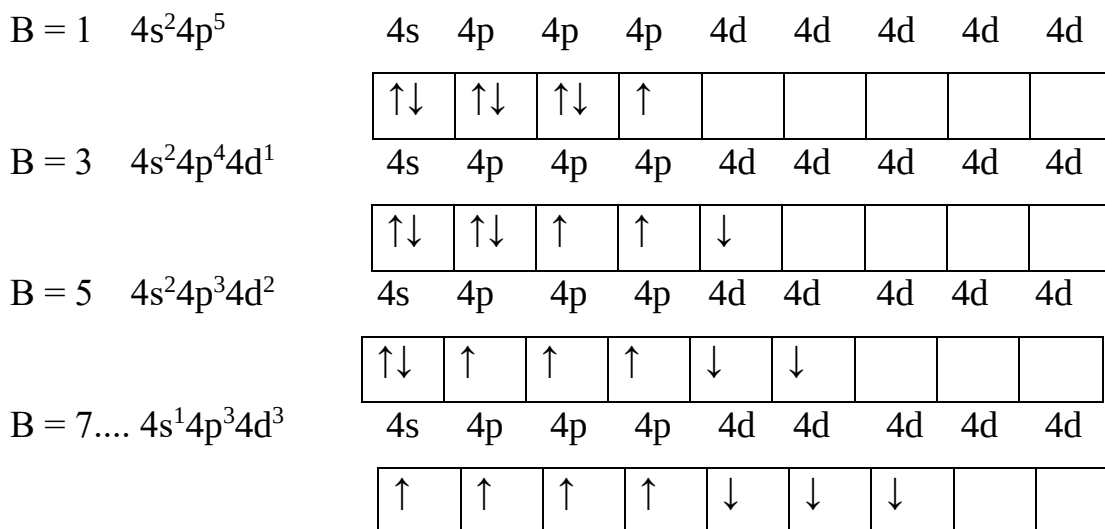
При возбуждении $4s^2$ подуровня один s-электрон переходит на $4p$ -подуровень, общее число неспаренных электронов равно 6, что и соответствует высшей валентности железа.



Пример 4. Какую валентность может проявлять бром в своих соединениях?

Решение. В соответствии с правилом Клечковского электронная формула атома брома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$. Электронная формула валентных электронов атома брома $4s^2 4p^5$. Валентность определяется числом неспаренных электронов. Валентность в невозбужденном состоянии равна 1. У атома брома есть свободные d-орбитали на четвертом энергетическом уровне. При переходе одного из p-электронов на d-подуровень в неспаренном состоянии окажутся три электрона ($V=3$). При переводе второго p-электрона в возбужденное состояние в неспаренном состоянии окажутся пять электронов ($V=5$). При переходе электрона с 4 s-подуровня на 4d-подуровень в неспаренном состоянии будет 7 электронов и валентность равна 7.

Электронные формулы брома:



Пример 5. Какая из связей $H-N$, $H-S$, $H-Te$, $H-Li$ является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако в каждом из приведенных примеров?

Решение. Чтобы определить характер связи, необходимо найти разность относительных электроотрицательностей ($\Delta\text{ОЭО}$) в приведенных парах, используя табл. 3 приложения:

а) $\Delta\text{ОЭО} (\text{H} - \text{N}) = 3,0 - 2,1 = 0,9$;

б) $\Delta\text{ОЭО} (\text{H} - \text{S}) = 2,5 - 2,1 = 0,4$;

в) $\Delta\text{ОЭО} (\text{H} - \text{Te}) = 2,1 - 2,1 = 0,0$;

г) $\Delta\text{ОЭО} (\text{H} - \text{Li}) = 2,1 - 1,0 = 1,1$.

Чем больше разность электроотрицательностей, тем более полярна связь. Наиболее полярна связь $\text{H} - \text{Li}$. Молекулярное электронное облако смещается в сторону атома с большей электроотрицательностью, т.е. к азоту в первом примере $\text{H} \rightarrow \text{N}$; к сере $\text{H} \rightarrow \text{S}$; к водороду $\text{H} \leftarrow \text{Li}$. Молекулярное электронное облако находится на одинаковом расстоянии от H и от Te .

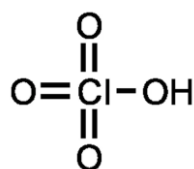
Пример 6. Отметить значения относительной электроотрицательности элементов в соединениях: H_2 , HCl , KCl . Указать, к какому элементу смещена общая электронная пара, и определить тип химической связи.

Решение. Общая электронная пара в ковалентной связи всегда смещается в сторону более электроотрицательного элемента.

Соединение	Изображение связи, значение ОЭО, смещение электронов	Вычисление $\Delta\text{ОЭО}$	Тип ковалентной связи
H_2	$\text{H } 2,1 \leftrightarrow \text{H } 2,1$	$\Delta = 2,1 - 2,1 = 0$	Ковалентная неполярная
HCl	$\text{H } 2,1 \rightarrow \text{Cl } 3,0$	$\Delta = 3,0 - 2,1 = 0,9$	Ковалентная полярная
KCl	$\text{K } 0,9 \rightarrow \text{Cl } 3,0$	$\Delta = 3,0 - 0,9 = 2,1$	Ионная

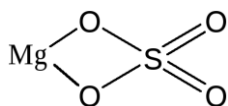
Пример 7. Изобразить структурную формулу и определить тип связи в соединении на основе значений относительной электроотрицательности атомов, указать наиболее электроотрицательный элемент HClO_4 , MgSO_4 .

Решение. Структурная формула HClO_4 :



$\Delta\text{ОЭО} (\text{H}-\text{O}) = |3,5 - 2,1| = 1,4$ - связь ковалентная полярная

$$\Delta OEO (Cl-O) = |3,5 - 3,0| = 0,5 \text{ связь ковалентная полярная}$$



Структурная формула $MgSO_4$:

$$\Delta OEO (S-O) = |2,6 - 3,5| = 0,9 - \text{связь ковалентная полярная}$$

$$\Delta OEO (Mg-O) = |1,2 - 3,5| = 2,3 \text{ связь ионная}$$

Наиболее электроотрицательный элемент — кислород.

Пример 8. Используя периодическую систему химических элементов, найдите полные и неполные электронные аналоги атома фосфора.

Решение. Атом фосфора находится в 5 группе главной подгруппе периодической таблицы. Полными аналогами фосфора являются азот, мышьяк, сурьма, висмут, т.к. находятся в одной группе и одной подгруппе с фосфором, имеют 5 валентных электронов и одинаковую структуру валентных орбиталей ns^2np^3 .

Неполными аналогами фосфора являются ванадий, ниобий, тантал, т.к. имеют 5 валентных электронов, но разную структуру валентных орбиталей $(n-1)d^3ns^2$.

Задания для выполнения контрольной работы

53. Написать электронные формулы атомов с порядковыми номерами 7, 25. С точки зрения строения атома объяснить понятия «полные», «неполные» аналоги.
54. Написать электронные формулы атомов с порядковыми номерами 16, 52. написать графическую формулу валентных электронов в нормальном и возбужденном состоянии.
55. Атом элемента содержит 53 электрона. Составить электронную формулу атома элемента, указать валентные электроны и написать графическую формулу валентных электронов в нормальном и возбужденном состоянии. Определить валентность элемента.
56. Написать электронные формулы атомов кремния и титана. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов? Используя периодическую систему химических элементов, назовите полные и неполные электронные аналоги для этих атомов.

57. Как изменяются свойства элементов (радиус атома, потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность) с увеличением заряда ядра:

а) в пределах периода;

б) в главных подгруппах.

58. Квантовые числа. Как с их помощью характеризуется положение электронов в атоме?

59. Дать определение атомным орбиталям. Сколько атомных орбиталей может быть на третьем и четвертом энергетических уровнях?

60. В чем заключается принцип Паули? Чему равно максимально возможное число электронов на пятом энергетическом уровне?

61. Что называется ионизационным потенциалом? Как изменяется значение ионизационного потенциала в периодах и подгруппах периодической системы элементов? Почему?

62. Что называется сродством к электрону? Как изменяется значение сродства к электрону в периодах и подгруппах Периодической системы элементов? Почему?

63. Что такое электроотрицательность? Как изменяется значение электроотрицательности в периодах и подгруппах Периодической системы?

64. Какое максимальное число электронов может находиться на s-, p-, d-, f-энергетических подуровнях атомов? Написать электронную формулу атома мышьяка и графическую формулу валентных электронов в нормальном и возбужденном состоянии.

65. Электронные формулы атомов радия и германия? Сколько неспаренных электронов имеет каждый из этих атомов? Объяснить переменность валентности германия с помощью постулата о возбуждении атомов.

Какие спин-валентности у каждого из этих атомов?

66. Как изменяются значения атомных радиусов в периодах и подгруппах? Написать электронную формулу атома серы и графическую формулу валентных электронов в нормальном и возбужденном состоянии.

67. Назвать атомы d-элементов, у которых наблюдается провал s-электронов на d-подуровень. Написать электронную формулу одного из них.

68. Какие виды химических связей вы знаете? Какую химическую связь называют ковалентной? Какие особенности характерны для ковалентной связи?
69. Исходя из метода ковалентных связей, сделать вывод о возможных валентностях марганца, серы в нормальном и возбужденном состояниях.
70. Написать электронные формулы кремния и хлора и определить возможные валентности этих элементов в нормальном и возбужденном состояниях.
71. Образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Привести примеры соединений, объяснить механизм их образования.
72. Какую ковалентную связь называют σ , какую π -связью? Ответ подтвердить конкретными примерами.
73. Написать электронную формулу атома германия и электронно-графические формулы валентных электронов германия в нормальном и возбужденном состоянии. Указать все валентности атома. Написать электронную формулу иона Ge^{+4} . Используя периодическую систему химических элементов, найдите полные и неполные электронные аналоги.
74. Написать электронную формулу атома алюминия и электронно-графические формулы валентных электронов алюминия в нормальном и возбужденном состоянии. Указать все валентности атома. Написать электронную формулу иона Al^{+3} . Используя периодическую систему химических элементов, найдите полные и неполные электронные аналоги.
75. Написать электронную формулу атома с порядковым номером 35 и электронно-графические формулы валентных электронов атома в нормальном и возбужденном состоянии. Указать все валентности атома. Написать электронную формулу иона в степени окисления +7. Используя периодическую систему химических элементов, найдите полные и неполные электронные аналоги.
76. Определить тип химической связи между атомами в молекулах CH_4 , H_2S . Какова структура этих молекул? В какой из них наблюдается гибридизация атомных орбиталей?
77. Определить тип связи в молекулах H_2O , H_2S , H_2Se .

78. Как меняются радиус атома, энергия ионизации, сродство к электрону, металлические свойства в ряду элементов: Be, Mg, Ca, Sr?
79. Какая химическая связь называется ионной? Механизм ее образования. Особенности ионной связи. Привести конкретные примеры.
80. В каком направлении будет меняться характер химической связи по ряду $\text{NaCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{PCl}_5 \rightarrow \text{SCl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2$?
81. В каких фторидах связь элемент — фтор будет носить ионный характер: NaF, AlF_3 , CF_4 , BaF_2 , NF_3 , F_2O ? Вывод сделать на основании значений относительной электроотрицательности атомов.
82. Какая из связей Ca — H, C — S, I — Cl является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако?
83. Для гидроксида бария, фосфата калия построить графические формулы и указать виды химической связи в молекуле, исходя из значений электроотрицательности атомов.
84. Для сернистой кислоты, сульфида калия построить графические формулы и указать виды химической связи в молекуле, исходя из значений электроотрицательности атомов.
85. Для гидроксида магния, сульфата меди построить графические формулы и указать виды химической связи в молекулах на основании значений электроотрицательности атомов.

Раздел 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Тема 3.1. Способы выражения концентрации растворов

☞ Для решения задач на эту тему необходимо изучить:

1. Растворы, их место среди других многокомпонентных систем.
2. Физическая и химическая теории растворов.
3. Что называется концентрацией раствора. Важнейшие способы выражения концентрации растворов:
 - процентная концентрация или массовая доля вещества;
 - молярная концентрация;

- молярная концентрация эквивалента;
- титр

4. Роль водных растворов в биологических системах.

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора, или растворителя. Концентрации выражаются многими способами.

Процентная концентрация или **массовая доля** вещества выражается числом граммов растворенного вещества, содержащихся в 100 г раствора:

$$C = \frac{m(v-va) \cdot 100}{m(p-ra)} \%,$$

где $m_{p-ra} = V \cdot \rho$. Здесь V – объем раствора, мл; ρ – плотность раствора, г/мл.

Например, 12%-й раствор поваренной соли — это раствор, в 100 г которого содержится 12 г соли и 88 г H_2O .

Молярная концентрация выражается числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m(v-va)}{M(v-va) \cdot V(p-ra, л)}, \text{ (моль/л)}.$$

Молярная концентрация эквивалентов, или нормальная концентрация, выражается числом моль-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_N = \frac{m(v-va)}{M_z(v-va) \cdot V(p-ra, л)}, \text{ (моль/л)}.$$

Молярная масса эквивалентов кислоты: $M_z = \frac{M(k-ty)}{\sum H^+}$.

Молярная масса эквивалентов основания: $M_z = \frac{M(осн)}{\sum (OH)^-}$.

Молярная масса эквивалентов соли: $M_z = \frac{M(соли)}{\text{заряд катиона} \cdot \text{кол-во катионов}}$.

Титр – масса растворенного вещества в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра, мл})}, (\text{г/мл}).$$

Титр связан с молярной концентрацией эквивалентов формулой

$$T(B) = C_{\text{ЭКВ}}(B) * M_{\text{ЭКВ}}(B) / 1000.$$

☞ Решение типовых задач

Пример 1. Сколько граммов NaOH необходимо для приготовления 3 л 10%-го раствора, $\rho = 1,115$ г/мл?

Решение. Вычисляем массу 3 л раствора:

$$m = \rho \cdot V = 3000 \text{ мл} \cdot 1,115 \text{ г/мл} = 3345 \text{ г}.$$

$$100 \text{ г раствора} \quad \text{—} \quad 10 \text{ г NaOH}$$

$$3345 \text{ г раствора} \quad \text{—} \quad X \text{ г NaOH}$$

Следовательно, для приготовления 3 л 10%-го раствора необходимо 334,5 г NaOH.

Пример 2. Сколько граммов KOH нужно взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?

Решение. 1 моль KOH имеет массу 56 г, 0,1 моль составляет 5,6 г.

Следовательно, 1000 мл 0,1 М раствора — 5,6 г KOH;

$$500 \text{ мл 0,1 М раствора} \text{ — } 2,8 \text{ г KOH}.$$

Для приготовления 500 мл 0,1 М раствора надо взять 2,8 г KOH, поместить в мерную колбу и довести объем до 500 мл.

Пример 3. В 250 г воды растворено 50 г кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Вычислить массовую долю безводного сульфата железа (II) в растворе.

Решение. Масса полученного раствора составляет 300 г.

Вычислим массу безводной соли в 50 г кристаллогидрата. Молярная масса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна 278 г/моль, а молярная масса FeSO_4 составляет 152 г/моль. Содержание FeSO_4 в 50 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ найдем из пропорции:

$$278 \text{ г } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad \text{—} \quad 152 \text{ г } \text{FeSO}_4$$

$$50 \text{ г } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad \text{—} \quad x \text{ г } \text{FeSO}_4;$$

$$x = 50 * 152 / 278 = 27,4 \text{ г}$$

Отсюда массовая доля безводной соли в 300 г раствора равна:

$$C = 27,4 * 100 / 300 = 9,1 \%$$

Пример 4. Найти молярную концентрацию эквивалентов и титр 15%-го (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ г/мл).

Решение. 15%-й раствор: 15 г вещества содержится в 100 г раствора,

Для расчета нормальности раствора найдем массу серной кислоты, содержащуюся в 1000 мл (т.е. в m (раствора) = $1000 * 1,1 = 1100$ г) раствора:

$$m = 15 * 1100 / 100 = 165 \text{ г.}$$

Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль. $Z = 2$ (т.к. $2H^+$), следовательно,

$$M_{\text{экв}} = 98/2 = 49 \text{ г/моль. Тогда } C_{\text{экв}} = 165 / (49 \cdot 1) = 3,36 \text{ моль/л.}$$

$$T = m/V = 165/1000 = 0,165 \text{ г/мл.}$$

Ответ. $C_{\text{экв}} = 3,36$ моль/л; $T = 0,165$ г/мл.

Задания для выполнения контрольной работы

86. Сколько граммов $CuSO_4$ содержится в 500 мл 4 М раствора?

87. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 3,5 л 0,2 н раствора кислоты? Определить молярную концентрацию раствора.

88. Раствор КОН концентрацией 15% имеет плотность 1,12 г/мл. Сколько граммов щелочи содержится в 200 мл этого раствора? Определить молярную концентрацию раствора.

89. Определить массовую долю, эквивалентную концентрацию, титр раствора NaOH, в 300 мл которого содержится 0,24 г вещества. Плотность раствора 1,06 г/мл.

90. Определить молярность, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, 2 л которого содержат 9,8 г H_3PO_4 .

91. 3 н раствор $CuSO_4$ имеет плотность 1,22 г/мл. Определить молярность, титр и процентную концентрацию этого раствора.

92. Определить процентную, молярную концентрацию раствора, приготовленного из 200 г воды и 50 г хлорида магния. Плотность раствора составляет 1,05 г/мл.

93. Сколько воды нужно для приготовления 20%-го раствора, если имеется 200 г сухой соли?
94. Сколько граммов H_2SO_4 нужно для приготовления 300 мл 1,5 М раствора? Определить молярную концентрацию эквивалента раствора.
95. Сколько граммов 20%-го раствора HCl нужно для приготовления 3 л 3 н раствора кислоты?
96. Плотность раствора CaCl_2 с концентрацией 10% равна 1,08 г/мл. Определить молярность, молярную концентрацию эквивалента и титр этого раствора.
97. Плотность раствора соды (Na_2CO_3) с концентрацией 2 М - 1,14 г/мл. Определить процентную концентрацию этого раствора.
98. Определить молярную концентрацию эквивалента раствора кислоты, на нейтрализацию 18 мл которого потребовалось 24 мл 0,1 н раствора щелочи.
99. Сколько граммов медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 1 кг 8%-го раствора, считая на безводную соль?
100. Для борьбы со свекловичным долгоносиком применяют раствор хлорида бария из расчета 500 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на 10 л воды. Вычислить процентную концентрацию BaCl_2 в растворе.
101. Сколько миллилитров 96%-й серной кислоты ($\rho=1,84$ г/мл) нужно взять для приготовления 300 мл 0,5М раствора?
102. Вычислить молярную концентрацию 24%-го раствора хлорида цинка, плотность которого 1,188 г/мл.
103. Смешаны 300 г 25%-го и 200 мл 12%-го ($\rho=1,07$ г/мл) раствора соляной кислоты. Определить массовую долю (процентную концентрацию) получившегося раствора.
104. Какой объем 0,1 М раствора фосфорной кислоты можно приготовить из 75 мл 0,75 н раствора?
105. Определить объём 70% раствора серной кислоты ($\rho=1,61$ г/см³), который потребуется для приготовления 2 л 0,1 н раствора этой кислоты.
106. К 150 г 21% раствора хлорида натрия добавлено 45 г чистого хлорида натрия. Определить массовую долю (С%) раствора хлорида натрия.

107. В медицине применяются 5–10 % спиртовые растворы йода для обработки ран, ссадин, операционного поля. Определить, какой объем 5% раствора можно приготовить из 10 г кристаллического йода. Плотность раствора 0,950 г/мл.
108. Смешаны 50 мл 0,4М раствора гидроксида натрия ($\rho=1,2\text{г/см}^3$) и 30г 5% раствора гидроксида натрия. Рассчитать массовую долю вещества в полученном растворе.
109. Какова молярность, нормальность и титр раствора, в 200 мл которого содержится 24 г AlCl_3 ?
110. Вычислить молярную концентрацию 10%-го раствора азотной кислоты, плотность которого 1,056 г/мл.

Тема 3.2. Растворы электролитов. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов

☞ *Для решения задач на эту тему необходимо изучить:*

1. Электролиты, неэлектролиты.
2. Основы теории электролитической диссоциации.
3. Константа диссоциации, степень диссоциации.
4. Сильные и слабые электролиты. Применение законов химического равновесия к диссоциации слабых электролитов.
5. Кислоты, основания, соли в свете теории электролитической диссоциации.
6. Ионные уравнения.

Электролитами называют вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток.

К электролитам относятся неорганические кислоты, основания, амфотерные гидроксиды и соли. Они распадаются в водных растворах и расплавах на катионы (K^{n+}) и анионы (A^{m-}).

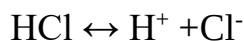
Процесс распада молекул электролитов на ионы в среде растворителя получил название *электролитической диссоциации (или ионизации)*. Для объяснения свойств водных растворов электролитов С. Аррениус в 1887 году предложил **теорию электролитической диссоциации (ТЭД)**.

Теорию электролитической диссоциации можно представить в виде следующих положений:

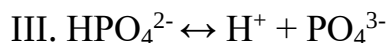
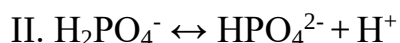
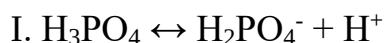
1. При растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на ионы. Свойства ионов отличаются от свойств атомов или группы атомов, из которых они образовались.
2. Причиной диссоциации электролита в водном растворе является его гидратация, т.е. взаимодействие электролита с молекулами воды и разрыв химической связи в нём. В растворе ионы существуют в гидратированном виде, в отличие от безводных солей, в которых ионы негидратированные. Свойства гидратированных ионов отличаются от свойств негидратированных ионов.
3. Под действием электрического тока катионы движутся к отрицательному полюсу источника тока — катоду, а анионы — к положительному полюсу источника тока — аноду.
4. Химические свойства растворов электролитов определяются свойствами тех ионов, которые они образуют при диссоциации.

Кислоты - электролиты, при диссоциации которых образуются катионы водорода H^+ и анионы кислотного остатка.

Одноосновные кислоты диссоциируют в одну ступень:



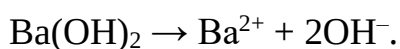
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



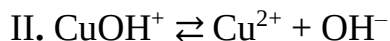
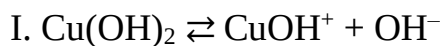
Основания - электролиты, при диссоциации которых образуются гидроксид-ионы OH^- и катионы металлов или аммония NH_4^+ .

Растворимые основания (щёлочи) диссоциируют на ионы полностью.

Например: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$,



Нерастворимые многокислотные основания диссоциируют обратимо и ступенчато. Например, гидроксид меди (II) (двухкислотное основание) диссоциирует ступенчато:

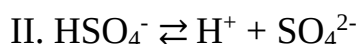
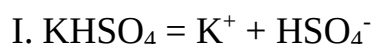


Диссоциация солей ведет к образованию катионов металлов (или катиона аммония) и отрицательно заряженных кислотных остатков.

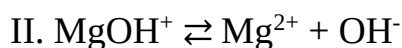
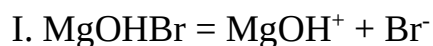
Средние соли в растворах полностью распадаются в одну ступень:



Кислые соли распадаются ступенчато. На первом этапе отделяются катионы металла, а на втором — катионы водорода.



Основные соли также диссоциируют в две ступени. На первой отделяются кислотные остатки, а за ними — гидроксильные группы OH^- .



Для количественной характеристики силы электролита используют понятие степени электролитической диссоциации (ионизации) — α , которая равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул электролита, введенных в раствор (N):

$$\alpha = n / N.$$

α выражают в долях единицы или процентах. По степени диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные ($\alpha \approx 1$) и слабые ($\alpha < 1$) (табл. 4 приложения).

Сильные электролиты:

- 1) соли (средние, кислые): $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaHCO_3 ;
- 2) неорганические кислоты: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HClO_4 и др.;
- 3) гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов: KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.

Слабые электролиты:

- 1) почти все органические кислоты: CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.;

- 2) некоторые неорганические кислоты: H_2CO_3 , H_2S , HCN , H_2SiO_3 , HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 и др.;
- 3) гидроксиды металлов основного характера (кроме щелочных и щелочно-земельных) и гидроксид аммония NH_4OH ;
- 4) амфотерные гидроксиды: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и др.;
- 5) вода.

Для слабых электролитов диссоциация – обратимый процесс, для которого справедливы общие законы равновесия.

Согласно теории электролитической диссоциации, реакции между кислотами, основаниями и солями в водных растворах протекают между ионами, на которые распадаются молекулы этих веществ. Ионные реакции становятся практически осуществимыми, когда в результате реакции образуется:

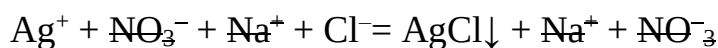
- а) слабодиссоциирующее вещество;
- б) осадок;
- в) газообразное вещество.

При составлении ионных уравнений нужно соблюдать последовательность :

- а) написать молекулярное уравнение;
- б) переписать это уравнение, заменяя молекулярные формулы ионами, на которые распадаются молекулы каждого из этих электролитов. Формулы веществ малодиссоциирующих, выпадающих в осадок или газообразных переписать в виде молекул (табл. 5 приложения);
- в) сопоставлением правой и левой части равенства установить, какие ионы не участвуют в реакции (эти ионы находятся в свободном состоянии в обеих частях равенства в одинаковом количестве), для наглядности (условно) их можно перечеркнуть;
- г) выписать формулы только тех ионов и молекул, которые участвуют в реакции.



Ионная форма (полная) данного уравнения:



Сокращенное ионное уравнение: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, которое количественно характеризуется константой равновесия или ее называют константой диссоциации – K_d :

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Так как $C_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C \cdot \alpha$, $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha) \cdot C$, где C – молярная

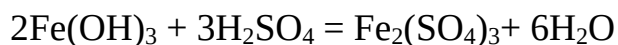
концентрация, то
$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C$$

при $\alpha \ll 1$ $K_d = C \cdot \alpha^2$ – это выражение называют *законом разведения Оствальда* для слабых электролитов. Закон разбавления Оствальда: соотношение степени диссоциации и разбавления (разведения) при данной температуре в заданном растворителе остается постоянным. Чем меньше концентрация слабого электролита, тем выше его степень диссоциации.

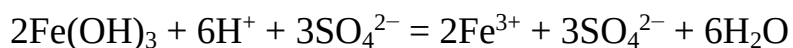
© Решение типовых задач

Пример 1. Записать в ионно-молекулярной форме уравнение реакций между следующими веществами: H_2SO_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

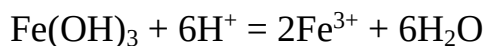
Решение. Обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении образования малорастворимых веществ, газов или молекул слабых электролитов (табл. 5 приложения). Запишем уравнение реакции:



Так как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – малорастворимое вещество, а H_2O – слабый электролит, их записываем в молекулярной форме:

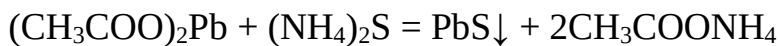
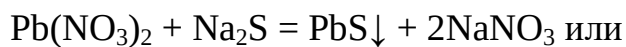


Ионы, не участвующие в реакции, сокращаются. Конечное уравнение имеет вид:



Пример 2. По ионно-молекулярной реакции $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow$ составьте два молекулярных уравнения.

Решение. В левой части указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации *растворимых* сильных электролитов, следовательно, выбираем электролиты (по таблице растворимости), содержащие эти ионы:



Задания для выполнения контрольной работы

111. Написать уравнения реакций электролитической диссоциации следующих веществ: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaHSO_3 , H_2SeO_4 ;

112. Написать уравнения реакций электролитической диссоциации следующих веществ: $\text{Ca}(\text{HS})_2$, FeCl_3 , H_2MnO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$.

113. Написать уравнения реакций электролитической диссоциации следующих веществ: K_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, H_3PO_4 , NaOH .

114. В каких случаях реакции в растворах электролитов протекают до конца? Составить молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих в растворах между веществами: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и K_2SO_4 ; Na_2CO_3 и HCl .

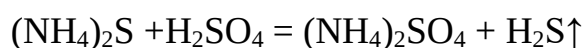
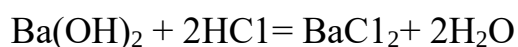
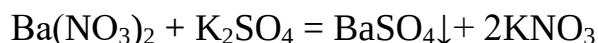
115. В каких случаях реакции в растворах электролитов протекают до конца? Составить молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих в растворах между веществами: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; BaCl_2 и Na_2SO_4 .

116. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при смешивании растворов: CuSO_4 и Na_2S ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и FeCl_3 .

117. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при смешивании растворов: CuCl_2 и NaOH ; NaHCO_3 и NaOH .

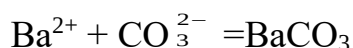
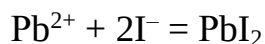
118. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$, $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$.

119. Почему реакции, выраженные следующими уравнениями, протекают слева направо? Составить ионные уравнения.



120. К растворам NaOH, Na₂S, AgNO₃, KNO₃ (к каждому в отдельности) прибавили соляную кислоту. В каких случаях произошли реакции? Выразить их молекулярными и ионными уравнениями.

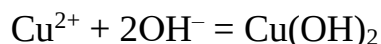
121. Подобрать молекулярные уравнения для реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



122. Какие из перечисленных ионов: Fe²⁺; SO₃²⁻, OH⁻, FeOH⁺ преобладают при диссоциации гидросульфита железа (II)?

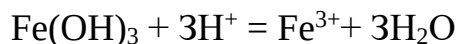
123. На какие ионы диссоциируют следующие соли: (NH₄)₂S, FeSO₄, (CuOH)₂CO₃, NaHCO₃, ZnOHCl, Na₃PO₄? Составить уравнения диссоциации этих солей ступенчато.

124. Подобрать молекулярные уравнения для реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



125. К каждому из веществ NaCl, NiSO₄, Be(OH)₂, KHCO₃ прибавили раствор гидроксида натрия. В каких случаях произошли реакции? Выразить их ионными и молекулярными уравнениями.

126. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



Тема 3.3. Ионное произведение воды. Гидролиз солей.

☞ Для решения задач на эту тему необходимо изучить:

1. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Смещение ионного равновесия воды.
2. Гидролиз солей.

Диссоциация воды. Водородный показатель

Вода является слабым электролитом, диссоциирующим согласно уравнению: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Константа диссоциации воды очень мала:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (22}^\circ\text{C)}$$

Принимая концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ величиной практически постоянной, можно записать так:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Концентрация воды равна $\frac{1000}{18} = 55,56$ моль/л.

Отсюда $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} = K_w$.

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

Произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов называется *ионным произведением воды*. При этом в любых средах произведение концентрации водородных и гидроксильных ионов при данной температуре (22°C) остается постоянным и равным 10^{-14} .

В нейтральной среде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, в кислой — $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в щелочной — $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

Для количественной характеристики среды (кислой, щелочной) обычно приводят не концентрацию водородных ионов, а применяют условный показатель, обозначаемый через pH и называемый водородным показателем. Он представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \text{ тогда } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

Тогда pH различных растворов будет иметь следующие значения:

кислый - $\text{pH} < 7$, щелочной - $\text{pH} > 7$, нейтральный - $\text{pH} = 7$;

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Таким образом, можно сказать, что в шкале pH от 0 до 7 – кислые растворы, а от 7 до 14 – щелочные (табл. 6 приложения).

Аналогично и для pOH, гидроксильный показатель: **$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$.**

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$



Рис.5. Шкала pH

Гидролиз солей – это процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды, приводящий к смещению ионного равновесия воды и изменению pH среды.

Гидролиз является обратимым процессом. В реакциях гидролиза участвуют ионы слабых электролитов: катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. Причина гидролиза – образование слабодиссоциированных или труднорастворимых продуктов. Следствием гидролиза является нарушение равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, в результате среда становится либо кислой ($\text{pH} < 7$), либо щелочной ($\text{pH} > 7$).

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

- а) сильным основанием и слабой кислотой (Na_2CO_3 , K_2S , K_2SO_3 и др.);
- б) слабым основанием и сильной кислотой (NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и др.);
- в) слабым основанием и слабой кислотой ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ и др.).

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются (K_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , KNO_3). Уравнения гидролиза солей пишутся аналогично другим ионным уравнениям: малодиссоциирующие (в том числе и вода), малорастворимые, а также газообразные вещества записываются в виде молекул, сильные электролиты — в виде ионов.

© Решение типовых задач

Пример 1. $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л. Вычислить $[\text{OH}^-]$.

Решение. $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$ моль/л

Пример 2. Определить pH среды, если концентрация ионов OH^- в растворе составляет $1,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Решение. Используя ионное произведение воды, вычислим концентрацию ионов H^+ в растворе:

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-9} = 5,56 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

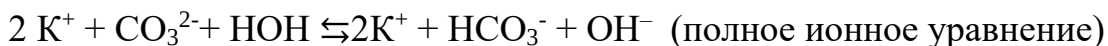
Определим pH среды: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 5,56 \cdot 10^{-6} = 5,25$

Ответ: 5,25.

Пример 3. Написать уравнение гидролиза K_2CO_3 по 1 ступени.

Решение. $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ - соль образована сильным основанием и слабой кислотой, гидролиз идет по аниону

1-я ступень:

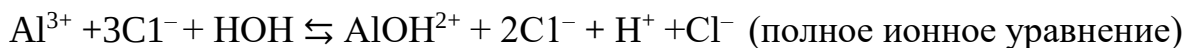
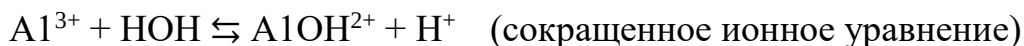


Гидролиз данной соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты, а накопление ионов гидроксила приводит к тому, что pH становится больше 7.

Пример 4. Написать уравнение гидролиза AlCl_3 по 1-й ступени.

Решение. $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ - соль образована слабым основанием и сильной кислотой, гидролиз идет по катиону.

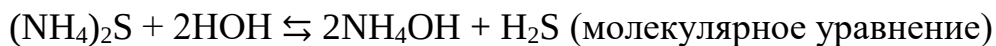
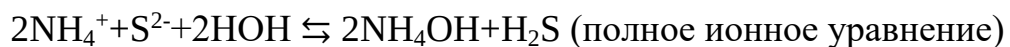
1-я ступень:



В данном случае гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к образованию катиона слабого основания. При этом образуется основная соль и накапливаются ионы водорода, pH раствора становится меньше 7.

Пример 5. Написать уравнение гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Решение. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой, гидролиз такой соли протекает до конца, до полного разложения на составляющие ее кислоту и основание.



В данном случае в результате гидролиза соли образуется слабая кислота (H_2S) и слабое основание (NH_4OH). Накопления $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ не происходит. Соли, образованные очень слабой кислотой и слабым основанием, почти полностью гидролизуются.

Задания для выполнения контрольной работы

127. Чему равна концентрация ионов $[\text{H}^+]$, если $\text{pH} = 7$, $\text{pH} = 10$?
128. Чему равен pH 0,001 н раствора соляной кислоты (степень диссоциации равна 100%)?
129. Рассчитать концентрацию водородных ионов и pH раствора, если $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ моль/л. Указать характер среды.
130. pH раствора равен 11. Вычислить концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе. Указать характер среды.
131. Вычислить pH раствора, в котором $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ моль/л. Указать характер среды.
132. Величина pH трех различных растворов соответственно равна 3, 7, 12. Чему равны концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в каждом растворе? Какой раствор кислый, щелочной, нейтральный?
133. Какая из приведенных концентраций соответствует кислой среде?
- | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| $[\text{OH}^-] = 10^{-10}$ моль/л | $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л |
| $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ моль/л | $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ моль/л |
134. Составить молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей по I ступени MnCl_2 , Na_2CO_3 . Какое значение pH имеют растворы этих солей?
135. Составить молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей по I ступени Li_3PO_4 , KCl , CuCl_2 . Какое значение pH имеют растворы этих солей?

136. Составить молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей по I ступени $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, PbCl_2 . Какое значение pH имеют растворы этих солей?
137. Какие из солей: FeCl_3 , K_2SO_4 , ZnCl_2 - подвергаются гидролизу? Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей по I ступени. Какое значение pH имеют растворы этих солей?
138. Какие из солей: Li_2SO_3 , MnI_2 - подвергаются гидролизу? Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей по I ступени. Какое значение pH имеют растворы этих солей?
139. Чему равна концентрация ионов $[\text{OH}^-]$, если $\text{pH} = 4$, $\text{pH} = 10$?
140. Чему равен pH 0,005 M раствора серной кислоты (степень диссоциации равна 100%)?
141. Чему равен pH 0,001 M раствора гидроксида калия (степень диссоциации равна 100%)?
142. pH раствора равен 5. Вычислить концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе. Указать характер среды.
143. Величина pOH трех различных растворов соответственно равна 1, 5, 10. Чему равны концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в каждом растворе? Какой раствор кислый, щелочной, нейтральный?
144. Какие из солей: NiCl_2 , Na_2SO_4 , ZnCl_2 - подвергаются гидролизу? Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей по I ступени. Какое значение pH имеют растворы этих солей?
145. Составить молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей по I ступени K_3PO_4 , NaCl , CuCl_2 . Какое значение pH имеют растворы этих солей?

Тема 3.4. Окислительно-восстановительные реакции

? Вопросы для самостоятельной работы

1. Определение понятия «степень окисления». Сравнение понятий «степень окисления» и «валентность».
2. Окисление, восстановление.
3. Метод электронного баланса. Расчет молярной массы эквивалента окислителя, восстановителя.
4. Важнейшие окислители, восстановители.

5. Типы окислительно-восстановительных реакций.
6. Влияние реакции среды на окислительно-восстановительные реакции.

Окислительно-восстановительными называют реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов. Окисление – процесс отдачи электронов. Восстановление – процесс присоединения электронов.

Степень окисления – это условный заряд атома элемента, который вычисляют исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов (как правило, обозначается арабской цифрой, заряд ставят перед цифрой).

Для нахождения степени окисления используют следующие правила:

- степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.
- фтор во всех сложных соединениях без исключения имеет степень окисления -1;
- степень окисления кислорода равна -2 (исключение: фториды кислорода, например, OF_2 ; пероксиды);
- степень окисления водорода равна +1 (исключение – гидриды металлов, например, NaH , CaH_2 и др.);
- степень окисления щелочных металлов в соединениях равна +1, щелочноземельных +2, алюминия +3;
- алгебраическая сумма степеней окисления в молекуле равна нулю;
- заряд иона равен алгебраической сумме степеней окисления атомов элементов, входящих в состав иона.

Высшая (максимальная) степень окисления элемента, как правило, равна номеру группы, в которой находится элемент в периодической таблице Д. И. Менделеева. Исключения: это кислород (степени окисления +2, -1 и -2, группа VI) и фтор (степени окисления 0 и -1, группа VII).

Примеры: хлор находится в VII группе, поэтому его высшая степень окисления равна +7. Сера — в VI группе, следовательно, её высшая степень окисления +6.

Атом, находящийся в высшей степени окисления, может быть только окислителем.

Низшая степень окисления (минимальная) — это заряд, который приобретает атом в результате приёма максимального количества электронов на внешний электронный слой.

Для металлов низшая степень окисления равна нулю. Для неметаллов её можно вычислить, если из номера группы отнять число 8 (№ группы — 8).

Пример: азот находится в V группе, поэтому его низшая степень окисления будет равна $5-8$, то есть -3 .

Обычно низшие степени окисления отрицательные, так как атомы стремятся дополнить внешний уровень электронами.

Некоторые исключения: у водорода минимальная степень окисления -1 , а у бора -3 .

Если атом находится в низшей степени окисления, то он является только восстановителем.

Если атом обладает промежуточной степенью окисления, то он может быть и окислителем, и восстановителем.

Сущность *метода электронного баланса* (ЭБ) состоит в сравнении степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакций. Составление уравнений основано на уравнивании числа отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем электронов.

Последовательность уравнивания ОВР:

1. Определить степень окисления всех элементов в схеме реакции.
2. Для элементов, изменяющих степень окисления, составить электронные уравнения (определить число электронов, участвующих в изменении степени окисления каждого элемента).
3. Вычислить ЭБ и коэффициенты для этих элементов.
4. Поставить полученные из баланса коэффициенты по обе стороны знака равенства в схеме реакции и уравнивать остальные ионы: а) катионы металлов; б) кислотные остатки; в) водород.
5. Правильность уравнивания проверить по кислороду.

Молярная масса эквивалентов окислителя равна его молярной массе, деленной на число принятых электронов одной молекулой окислителя. Молярная масса эквивалентов восстановителя равна его молярной массе, деленной на число отданных электронов одной молекулой восстановителя.

Различают следующие типы окислительно-восстановительных реакций:

1. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых изменяются степени окисления атомов элементов, входящих в состав разных веществ: $\text{Al}^0 + \text{Fe}^{+3}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}^{+3}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}^0$

$\text{Al}^0 - 2e \rightarrow \text{Al}^{+3}$ процесс окисления, Al^0 - восстановитель

$\text{Fe}^{+3} + 3e \rightarrow \text{Fe}^0$ процесс восстановления, Fe^{+3} - окислитель

2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых степень окисления изменяют атомы разных элементов одного и того же вещества.

По такому механизму протекают реакции термического разложения соединений:



$\text{N}^{+5} + 1e \rightarrow \text{N}^{+4}$ процесс восстановления, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - окислитель

$\text{O}^{2-} - 2e \rightarrow \text{O}_2^0$ процесс окисления, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - восстановитель

3. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования, дисмутации). В этом случае степень окисления *одного и того же элемента* и повышается, и понижается. Реакции диспропорционирования характерны для соединений или элементов веществ, соответствующих одной из промежуточных степеней окисления элемента:

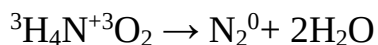


$\text{Mn}^{+6} - 1e \rightarrow \text{Mn}^{+7}$ процесс окисления, K_2MnO_4 - восстановитель

$\text{Mn}^{+6} + 2e \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ процесс восстановления, K_2MnO_4 - окислитель

Mn^{+6} находится в промежуточной степени окисления.

4. Реакции компрпропорционирования – внутримолекулярные реакции окисления-восстановления, в которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента (т.е. обратные реакции диспропорционирования): $\text{N}^{+3}_2\text{H}_4\text{N}^{+3}\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$



$\text{N}^{+3} - 3e \rightarrow \text{N}^0$ процесс окисления, NH_4NO_2 - восстановитель

$N^{+3} + 3e \rightarrow N^0$ процесс восстановления, NH_4NO_2 — окислитель

N_2^0 находится в промежуточной степени окисления.

Ⓢ Решение типовых задач

Пример 1. Определить степень окисления марганца в соединениях: MnO_2 , K_2MnO_4 , $KMnO_4$.

Решение. Для определения степени окисления атомов элементов составляют простейшие алгебраические уравнения. Степень окисления марганца примем за x :

$$MnO_2 \quad x + 4 \cdot (-2) = 0 \quad x = +4$$

$$K_2MnO_4 \quad 2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0 \quad x = +6$$

$$KMnO_4 \quad 1 + x + 4 \cdot (-2) = 0 \quad x = +7$$

Пример 2. Определить степень окисления азота, серы, хрома в ионах: NO_3^- , SO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$.

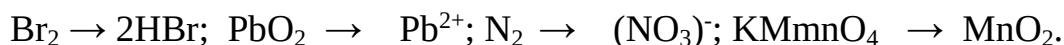
Решение. Для определения степени окисления атомов элементов составляют простейшие алгебраические уравнения. Степень окисления элементов примем за x :

$$NO_3^- \quad x + 3 \cdot (-2) = -1 \quad x = +5;$$

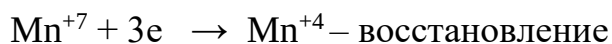
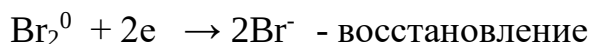
$$SO_4^{2-} \quad x + 4 \cdot (-2) = -2 \quad x = +6;$$

$$Cr_2O_7^{2-} \quad 2x + 7 \cdot (-2) = -2 \quad x = +6$$

Пример 3. Указать, в каком из процессов происходит окисление, а в каком восстановление:



Решение. Находим степени окисления элементов и составляем электронный баланс:



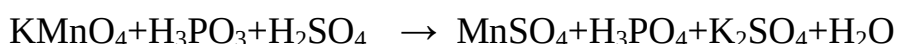
Пример 4. Исходя из степени окисления азота и серы в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 определить, какие из них могут быть только

восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Высшая степень окисления азота равна +5, т.к. он находится в 5 группе периодической таблицы, серы - +6 (VI группа). Низшая степень окисления равна (№ группы — 8). У азота: $5 - 8 = -3$, у серы низшая степень окисления: $6 - 8 = -2$.

Степень окисления азота (N) в указанных соединениях соответственно равна: $\text{NH}_3 - 3$ (низшая), $\text{HNO}_2 + 3$ (промежуточная), $\text{HNO}_3 + 5$ (высшая); серы (S): $\text{H}_2\text{S} - 2$ (низшая), $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4$ (промежуточная), $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6$ (высшая). Отсюда: NH_3 , $\text{H}_2\text{S} -$ только восстановители; HNO_3 , H_2SO_4 , — только окислители; HNO_2 , H_2SO_3 , — окислители и восстановители.

Пример 5. Определить коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:



Рассчитать молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя.

Решение. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, какие элементы изменяют свою степень окисления и отражаем это в электронных уравнениях:

$\text{P}^{+3} - 2\text{e} = \text{P}^{5+}$ — окисление, H_3PO_3 — восстановитель

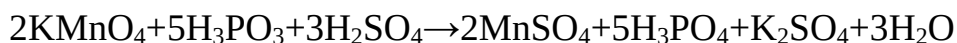
$\text{Mn}^{+7} + 5\text{e} = \text{Mn}^{+2}$ — восстановление, KMnO_4 — окислитель

Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель. Таким образом, коэффициент 2 - для окислителя (KMnO_4) и продукта его восстановления (MnSO_4), а коэффициент 5 - для восстановителя (H_3PO_3) и продукта его окисления (H_3PO_4).

Далее уравниваем катионы металлов (K); кислотные остатки (SO_4^{2-}); водород.

Правильность уравнивания проверяем по кислороду (35 атомов кислорода).

Уравнение реакции будет иметь вид:



Молярная масса эквивалента восстановителя:

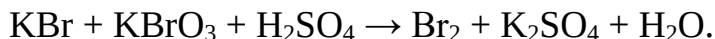
$$M_3(\text{H}_3\text{PO}_3) = M(\text{H}_3\text{PO}_3)/-n_e = M(\text{H}_3\text{PO}_3)/2 = 82/2 = 41 \text{ г/моль}$$

Молярная масса эквивалента окислителя:

$$M_3(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/+n_e = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158/5 = 31,6 \text{ г/моль}$$

Задания для выполнения контрольной работы

146. Определить степень окисления мышьяка в следующих соединениях: AsH_3 , As_2O_5 , As_2S_3 , AsCl_3 . На основании метода электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



147. Определить степень окисления серы в следующих соединениях: H_2S , Na_2SO_4 , SO_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, K_2SO_3 . На основании метода электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:

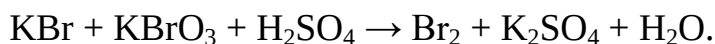
$\text{P} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI}$. Рассчитать молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя.

148. В каком из указанных процессов происходит окисление элемента, в каких восстановление: $\text{Cr}^{3+} \rightarrow (\text{CrO}_4)^{2-}$; $(\text{ClO}_3)^- \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{MnO}_2 \rightarrow (\text{MnO}_4)^-$? Какие из перечисленных ионов могут играть роль окислителей, восстановителей или проявлять окислительно-восстановительную двойственность и почему: $(\text{ClO}_4)^-$; $(\text{MnO}_4)^-$; $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$; $(\text{CrO}_4)^{2-}$; $(\text{NO}_3)^-$?

149. В каком из указанных процессов происходит окисление элемента, в каких восстановление: $\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2$; $\text{CuS} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4$; $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{H}_2$; $\text{Cl}_2 \rightarrow (\text{2ClO}_3)^-$? Какие из перечисленных молекул могут играть роль окислителей, восстановителей или проявлять окислительно-восстановительную двойственность и почему: HNO_3 , H_2S , NH_3 , HNO_2 ?

150. В каком из указанных процессов происходит окисление элемента, в каких восстановление: $\text{Cl}^- \rightarrow (\text{ClO}_3)^-$; $(\text{SO}_3)^{2-} \rightarrow (\text{SO}_4)^{2-}$; $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$; $(\text{2IO}_3)^- \rightarrow \text{I}_2$? Какие из перечисленных ионов могут играть роль окислителей, восстановителей или проявлять окислительно-восстановительную двойственность и почему: $(\text{MnO}_4)^-$, $(\text{MnO}_4)^{2-}$, $(\text{NO}_2)^-$, $(\text{SO}_3)^{2-}$, S^{2-} ?

151. В каком из перечисленных соединений степень окисления марганца равна +4: H_2MnO_4 ; HMnO_4 ; H_2MnO_3 ; MnO_3 ? На основании метода электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



Рассчитать молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя.

152. В каком из перечисленных соединений степень окисления хлора равна +1: HClO_4 ; KClO_3 ; KClO ; KCl ? В каком из указанных процессов происходит окисление элемента, в каких восстановление: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^-$; $2\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$?

153. В каком из указанных процессов происходит окисление элементов, в каких восстановление: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$? Какие из перечисленных ионов могут играть роль окислителей, восстановителей или проявлять окислительно-восстановительную двойственность и почему: Cu^{2+} ; S^{2-} ; Br^- ; Fe^{3+} ; Al^{3+} ; Cl^- ?

154. В каком из указанных процессов происходит окисление элементов, в каких восстановление: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$; $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^{+6}$; $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$.

Какие из перечисленных ионов могут играть роль восстановителей, окислителей или проявлять окислительно-восстановительную двойственность и почему: Ag^+ , SO_3^{2-} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} .

155. В каком из указанных процессов происходит окисление элементов, в каких восстановление: $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{IO}_3^-$; $2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2$; $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$; $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$; $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$?

Пользуясь методом электронного баланса, подобрать коэффициенты в уравнении реакции: $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

156. Какие из перечисленных молекул могут играть роль окислителей, восстановителей или проявлять окислительно-восстановительную двойственность и почему: H_2SO_4 , H_2SO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 .

Пользуясь методом электронного баланса, подобрать коэффициенты в уравнении реакции: $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$;

157. Какие из перечисленных соединений могут быть окислителями и почему? H_3PO_4 , MnO_2 , PH_3 , CO , HNO_2 , H_2O_2 , O_2 , H_2 , H_2S .

Пользуясь методом электронного баланса, подобрать коэффициенты в уравнении реакции: $\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$;

158. Даны схемы переходов: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{NaH} \rightarrow \text{NaOH}$; $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3$. Какому процессу соответствует каждый переход: окислительному, восстановительному, обменному?

Пользуясь методом электронного баланса, подобрать коэффициенты в уравнении реакции: $\text{HgS} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;

Определить молярные массы эквивалентов окислителей, восстановителей в данных реакциях;

159. Даны схемы переходов: $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$; $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$; $\text{C} \rightarrow \text{CO}$; $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$. Какому процессу соответствует каждый переход: окислительному, восстановительному, обменному?

Пользуясь методом электронного баланса, подобрать коэффициенты в уравнении реакции: $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Определить молярные массы эквивалентов окислителей, восстановителей в данных реакциях.

160. Даны схемы переходов: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$, $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}^{2-}$, $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{FeO}$, $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. Какому процессу соответствует каждый переход: окислительному, восстановительному, обменному?

Пользуясь методом электронного баланса, подобрать коэффициенты в уравнении реакции: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2$;

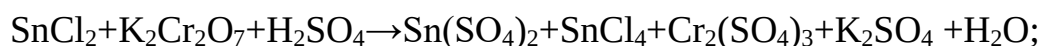
Определить молярные массы эквивалентов окислителей, восстановителей в данных реакциях.

161. Определить степень окисления серы, входящей в состав следующих соединений: H_2S , Al_2S_3 , H_2SO_3 , K_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, SO_3 . Какие из веществ являются только окислителями, только восстановителями, и окислителями и восстановителями, и почему? Пользуясь методом электронного баланса, подобрать коэффициенты в уравнении реакции: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{FeO}_4 + \text{CO}_2 + \text{KNO}_2$;

Определить молярные массы эквивалентов окислителя, восстановителя в реакции.

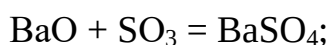
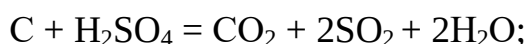
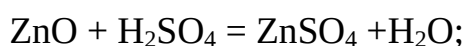
162. Указать количество электронов, отданных или присоединенных атомами согласно схемам: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{HSO}_3)^-$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeO}$, $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2$. Какому процессу соответствует каждый переход: окислительному, восстановительному, обменному?

Пользуясь методом электронного баланса, подобрать коэффициенты в уравнении реакции:



Определить молярные массы эквивалентов окислителей, восстановителей в данных реакциях.

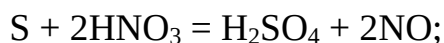
163. Какие из перечисленных уравнений реакций являются окислительно-восстановительными? Ответ обосновать.



164. Какие из перечисленных уравнений реакций являются окислительно-восстановительными? Ответ обосновать.



165. Какие из перечисленных уравнений реакций являются окислительно-восстановительными? Ответ обосновать.



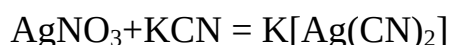
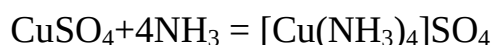
Тема 3.5. Комплексные соединения

? Вопросы для самостоятельной работы

1. В чем сущность координационной теории Вернера? Комплексообразователи и лиганды, их виды.
2. Основные типы комплексных соединений. Номенклатура.
3. Природа химических связей в комплексных соединениях.
4. Способность атомов различных элементов к комплексообразованию.

5. Диссоциация комплексных соединений.
6. Константа образования и константы нестойкости комплексных соединений.
7. Биологическая роль комплексных соединений. Важнейшие бионеорганические комплексы.

Комплексные частицы обычно получают в результате объединения более простых частиц (молекул, атомов или ионов) за счет донорно-акцепторной связи. Комплексное соединение можно рассматривать как продукт соединения более простых молекул, из которых каждая отдельно взятая способна существовать самостоятельно. *Например:*



Свойства и строение комплексных соединений объясняет координационная теория Вернера (1893 г., Швейцария)

Комплексообразователь — центральный ион в комплексе. Эту роль обычно выполняет ион металлов d- семейства.

Лиганды — отрицательно заряженные частицы или нейтральные молекулы, имеющие дипольный характер: H_2O , NH_3 , NO , CO , CN^- , NO , Cl^- , I^- , OH^- и др.

Координационное число — число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексообразователь.

Внутренняя координационная сфера образована комплексообразователем и лигандами. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют **внешнюю сферу** комплексного соединения. При составлении комплексного соединения внутренняя сфера от внешней отделяется квадратными скобками.



рис. 6. Составляющие комплексного соединения

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов.

Обычно комплексные соединения в растворах диссоциируют на внешнюю и внутреннюю координационные сферы практически полностью по типу сильных электролитов (первичная диссоциация): $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NO}_3^-$

Диссоциация внутренней координационной сферы носит название *вторичной*, является обратимым процессом и проходит по типу слабых электролитов: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$.

Взаимодействие между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары $\bar{e}$, поставляемых лигандами (лиганды – донор $\bar{e}$, комплексообразователь – акцептор).

Момент наступления равновесия характеризуется константой равновесия, которая в случае комплексного иона носит название **константы нестойкости** (K_n). K_n характеризует прочность данного комплексного иона: чем больше K_n , тем меньше его устойчивость. Речь идёт об устойчивости только внутренней сферы.

На самом деле диссоциация комплексных ионов всегда протекает по стадиям, аналогично диссоциации многоосновных кислот. K_n учитывает суммарную устойчивость внутренней сферы. Иногда прочность комплексного иона характеризуют константой устойчивости: $K_{уст} = 1/K_n$

Название комплексного соединения произносят справа налево. Первым в именительном падеже называют анион (он может быть комплексный или внешнесферный), а затем – в родительном падеже катион.

В названии комплексного иона лиганды (табл. 8) называют в первую очередь, а комплексообразователь – в последнюю.

Классификация комплексных соединений.

1. По принадлежности к классу соединений

- Кислоты — комплексные соединения, внешняя сфера которых содержат H^+ : $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{AuCl}_4]$.

- Основания — комплексные соединения, внешней сферой которых являются ионы OH^- : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{H}$.
- Соли — комплексные соединения, внешняя сфера которых являются кислотные остатки или катионы металлов: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$.

2. По заряду комплексного иона:

- Катионные — внутренняя сфера заряжена положительно: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
- Анионные - внутренняя сфера заряжена отрицательно: $[\text{AlF}_4]^-$.
- Электронейтральные — внутренняя сфера не имеет заряда: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$.

3. По природе лиганда

- Аквакомплексы — лигандами являются молекулы воды. Например: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$.
- Аммиакаты — лигандами являются молекулы аммиака. Например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.
- Гидроксокомплексы — соединения с OH -группами в виде лигандов. Например: $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.
- Ацидокомплексы, содержащие в качестве лигандов анионы кислоты: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
- Карбонилы, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода (II): $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.
- В зависимости от вида лигандов комплексы бывают однородные и неоднородные:
 - в однородных комплексах все лиганды являются частицами одного вида: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$;
 - в неоднородных комплексах присутствуют лиганды разного вида: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Таблица 8. Название лигандов

Ионный лиганд	Название	Нейтральный лиганд	Название
F^- ,	фторо	H_2O	аква
Cl^-	хлоро,	NH_3	амин
Br^-	бром	NO	нитрозил
I^-	иодо	CO	карбонил
CN^-	циано		
CO_3^{2-}	карбонато		
NO_3^-	нитрато		
NO_2^-	нитрито		
SO_4^{2-}	сульфато		
$S_2O_3^{2-}$	тиосульфато		
OH^-	гидроксо		

Номенклатура комплексных соединений

1. Вначале указывают название аниона, затем катиона (как неорг. соедин.)
2. При названии комплексного иона указывают вначале лиганды, затем комплексообразователь.
3. Число лигандов указывают греч. числительными: ди, три, тетра, пента, гекса.
4. Лиганды перечисляют по порядку справа налево. Если в комплекс входит несколько лигандов, то их включают в следующем порядке: катионные, нейтральные, анионные. Соответственно в названии комплекса их перечисляют в обратном порядке.
5. Комплексный катион: для названия комплексообразователя используют русское название элемента в родит. падеже и с.о. указывают в скобках римскими цифрами. Например: $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ – хлорид гексаамминкобальта (II); $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ гидроксид тетраамминмеди (II).

6. Комплексный анион: используют латинское название комплексообразователя, суффикс «ат» + с.о. в скобках римскими цифрами. Например: $\text{Na}_2[\text{PbI}_4]$ – тетраiodоплюмбат (II) натрия; $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]$ – тетранитратомеркурат(II) калия.

7. Нейтральный комплекс: используют русское название комплексообразователя в именит. падеже без указания с.о. Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлороамминплатина.

Ⓢ Решение типовых задач

Пример 1. Написать формулу комплексного соединения $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$, указать все составляющие. Дать название комплексному соединению.

Решение. Комплексное соединение состава $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ записывается так $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; комплексообразователь Fe^{3+} ; лиганды CN^- ; координационное число 6; внутренняя сфера $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; внешняя сфера 3K^+ .

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

Пример 2. Вычислить заряд комплексного иона, образованного платиной в степени окисления +4 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

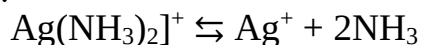
Решение. Степень окисления Pt = +4, заряд NH_3 равен нулю, а заряд двух хлорид-ионов -2, алгебраическая сумма зарядов: $+4 + (-2) = +2$. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+2}$.

Пример 3. Написать уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Написать выражения для констант нестойкости комплексных ионов. Дать название комплексным соединениям. Какой комплексный ион является более прочным?

Решение.

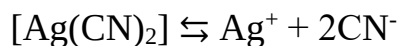
Первичная диссоциация $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

Вторичная диссоциация:



Первичная диссоциация: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightleftharpoons \text{K}^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

Вторичная диссоциация:



Константы нестойкости указанных ионов:

$$K_n([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 7,2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_n ([Ag(CN)_2]^-) = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}$$

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид диаминсеребра (I)

$K[Ag(CN)_2]$ – дицианоаргентат (I) калия

В приведенных примерах комплекс $[Ag(CN)_2]^-$ более прочен, чем $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Задания для выполнения контрольной работы

166. Константы нестойкости комплексных ионов $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ соответственно равны $1,0 \cdot 10^{-7}$; $2,6 \cdot 10^{-11}$; $4,6 \cdot 10^{-14}$. Какой из этих ионов является более прочным? Чему равно координационное число и заряд комплексообразователя в этих соединениях? Дать название комплексному соединению $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.

167. Определить заряд и координационное число комплексообразователя в соединениях $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_4[TiCl_8]$, $K[Ag(CN)_2]$. Дать название комплексным соединениям.

168. Написать уравнения первичной и вторичной диссоциации следующих соединений: $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$. Дать название комплексным соединениям.

169. Определить заряд комплексного иона, координационное число и заряд комплексообразователя в соединениях $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $K_2[HgI_4]$. Дать название комплексным соединениям.

170. Чему равны координационное число и заряд комплексообразователя в соединениях $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $Na[Ag(CN)_2]$? Дать название комплексным соединениям.

171. Написать формулы комплексных соединений, имеющих состав:

$AgCl \cdot 2NH_3$, $AgCN \cdot KCN$, $CoCl_3 \cdot 3KCl$.

Указать заряд и координационное число комплексообразователя, величину и знак заряда комплексного иона.

172. Безводный хлорид хрома $CrCl_3$, присоединяя аммиак, может образовать две комплексные соли: $CrCl_3 \cdot 5NH_3$ и $CrCl_3 \cdot 6NH_3$. Написать комплексные формулы

этих солей и уравнения их первичной диссоциации на ионы, зная, что из раствора одной соли нитрат серебра осаждает весь содержащийся в ней хлор, а из другой - только $2/3$ входящего в ее состав хлора.

173. Написать уравнения первичной диссоциации на ионы следующих комплексных солей кобальта, заключив комплексные ионы в квадратные скобки: $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{KNO}_3$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

174. Комплексная соль имеет состав $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. При действии на ее раствор нитратом серебра осадка не образуется, а хлорид бария осаждает из раствора $(\text{SO}_4)^{2-}$. Написать уравнение диссоциации этой соли на ионы, заключив комплексный ион в квадратные скобки.

175. Определить знак заряда у следующих комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, имея в виду, что комплексообразователями являются ионы Cr^{3+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Co^{3+} .

176. Назвать комплексные соединения и напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов. Определить степень окисления атома-комплексообразователя и его координационное число. Указать, какой из комплексных ионов является катионом, а какой — анионом: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$; $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$.

177. Составить координационную формулу комплекса. Написать уравнение диссоциации в растворе комплекса, комплексного иона и выражение константы нестойкости комплексного иона - нитрат тетрааквадиамминкобальта (III).

178. Написать уравнения первичной и вторичной диссоциации следующих комплексных соединений и выражения для их констант нестойкости: $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$; $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Назвать соединения.

179. Чему равен заряд, координационное число комплексообразователя в соединениях: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{Rb}[\text{SbCl}_6]$? Написать первичную и вторичную диссоциации комплексных соединений. Дать названия комплексным соединениям.

180. Написать формулы комплексных соединений по их названиям. Привести уравнение электролитической диссоциации по типу сильного и слабого

электролита и константу нестойкости комплексного соединения: а) трихлорогидрооксокобальтат (III) натрия; б) нитрат диаквотетрамин никеля (II).

181. Написать формулы комплексных соединений по указанным названиям: а) хлорид тетраамминцинка (II), б) тетраиодокобальтат (II) натрия. Составить уравнение реакции между любым указанным соединением и раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в молекулярной и ионно-молекулярной формах, учитывая, что образуется нерастворимое комплексное соединение.

182. Указать названия соединений, определить степень окисления и координационное число комплексообразователя: а) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; в) $\text{K}[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$. Составить уравнения первичной и вторичной диссоциации перечисленных веществ и записать соответствующие им выражения констант нестойкости комплексных ионов.

183. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Написать уравнения первичной и вторичной диссоциации этих соединений.

184. Определить заряд комплексного иона, координационное число и степень окисления комплексообразователя в следующих соединениях: а) $\text{Mg}[\text{CuI}_4]$; б) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; в) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Br}_2$. Написать уравнение первичной и вторичной диссоциации комплексной соли а) и константу ее нестойкости.

185. Написать выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$; $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

Раздел 4. Аналитическая химия. Качественный и количественный анализ

Аналитическая химия — наука о принципах, методах, средствах определения состава веществ и их химической структуры.

Аналитическая химия имеет огромное практическое значение в жизни общества, она создает средства для химического анализа и обеспечивает его

осуществление — в этом ее главное предназначение. Без эффективного химического анализа невозможно функционирование ведущих отраслей народного хозяйства, систем охраны природы и здоровья населения, оборонного комплекса, невозможно развитие многих смежных областей знания. Анализ обеспечивает контроль многих технологических процессов, качества продукции, лекарственных препаратов, окружающей среды и т.д.

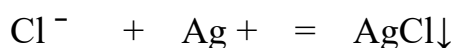
Анализ — это метод исследования, основанный на разложении сложного вещества на более простые составные части и последующем определении этих составных частей особыми способами. Противоположностью анализа в химии является синтез — получение сложного вещества из более простых.

Цель аналитической химии — установление качественного и количественного состава вещества или смеси веществ. В соответствии с этим аналитическая химия состоит из двух больших разделов — качественного и количественного анализа.

Аналитические реакции — реакции, используемые для качественного и количественного анализа и сопровождающиеся аналитическим сигналом.

Аналитический сигнал — внешний эффект, позволяющий судить об осуществлении химического процесса: выпадении или растворении осадка, изменении окраски раствора, выделении газа, тепла, появлении запаха, изменении электропроводности и т.д.

Происходящее химическое превращение называется аналитической реакцией, а вещество, его вызывающее, — реагентом. Примером аналитической реакции может быть реакция взаимодействия хлорид-ионов с катионами серебра, в результате которой образуется белый творожистый осадок $\text{AgCl}\downarrow$. При этом можно сказать, что хлориды являются реагентом на катионы серебра, и наоборот:



Требования к аналитической реакции:

- 1) должна протекать быстро, практически мгновенно;
- 2) быть необратимой, т. е. протекать преимущественно в одном направлении;
- 3) быть по возможности специфической;

4) отличаться высокой чувствительностью.

Все методы анализа принято разделять на химические, физические и физико-химические.

В химических методах анализа для получения аналитического сигнала используется химическая реакция. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы).

Физико-химические методы анализа основаны на регистрации аналитического сигнала какого-то физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) при проведении химической реакции.

Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-то физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции.

В последнее время в отдельную группу методов анализа выделяют так называемые *биологические методы*, в которых для получения аналитического сигнала используются реакции, протекающие в живых организмах или с участием выделенных из них биологических субстратов (ферментов, антител и др.).

Тема 4.1. Качественный анализ

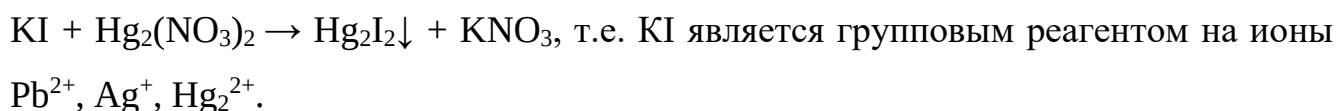
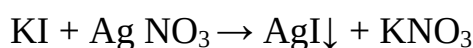
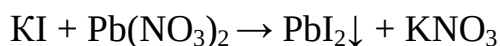
Качественный анализ – обнаружение и идентификация компонентов анализируемого образца.

Специфическими называются реакции, которые дают возможность обнаруживать одни ионы в присутствии различных других ионов. Примером реакции с участием специфического реагента является выделение газообразного NH_3 при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион NH_4^+ . Ни один катион не мешает обнаружению иона NH_4^+ , потому что только он реагирует со щелочами с выделением NH_3 , который определяют по специфическому запаху:



Примером специфической реакции является взаимодействие иода с крахмалом, при котором наблюдается фиолетовое окрашивание.

Селективные (избирательные) реагенты – реагенты, дающие сходный внешний эффект с несколькими ионами. Реактив, позволяющий выделить из смеси группу ионов, называется *групповым*:



При идентификации веществ используют *систематический* или *дробный анализ*.

Дробный анализ – обнаружение ионов специфическими и селективными реакциями в отдельных порциях анализируемого раствора, проводимой в любой последовательности.

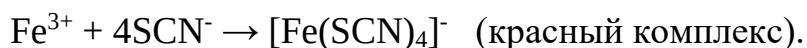
Большинство аналитических реакций недостаточно специфично и дает сходный эффект с несколькими ионами. Поэтому в процессе анализа приходится прибегать к отделению ионов друг от друга. Таким образом, открытие ионов проводится в определенной последовательности. Последовательное разделение ионов и их открытие носит название *систематического* хода анализа. Систематический ход анализа основан на том, что сначала с помощью групповых реактивов разделяют смесь ионов на группы и подгруппы, а затем уже в пределах этих подгрупп обнаруживают каждый ион характерными реакциями. Групповыми реагентами действуют на смесь ионов последовательно и в строго определенном порядке.

В ряде случаев прибегают не к систематическому разделению ионов, а к дробному методу анализа. Этот метод основан на обнаружении ионов специфическими реакциями, проводимыми в отдельных порциях исследуемого раствора. Так, например, ион Fe^{2+} можно открыть при помощи реактива $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии любых ионов. Дробный анализ имеет ряд преимуществ перед систематическим ходом анализа: возможность обнаруживать ионы в

отдельных порциях в любой последовательности, а также экономия времени и реактивов.

К сожалению, селективных, тем более специфических реагентов очень мало, поэтому при анализе сложной смеси приходится прибегать к маскированию мешающих ионов, переводя их в реакционно инертную форму.

Мешающие ионы – ионы, присутствие которых не позволяет увидеть в растворе аналитического сигнала реакции от действия реактива на определенный ион или уменьшает чувствительность реакции. Чтобы устранить влияние посторонних ионов, используют маскирующие средства, которые переводят мешающие ионы или в малодиссоциирующие ионы, или в комплексные соединения. Например, определению ионов кобальта мешает наличие ионов железа:



Для устранения влияния ионов железа добавляют фторид-ионы, которые образуют бесцветный устойчивый комплекс: $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_6]^{3-}$. Свободных ионов Fe^{3+} в растворе нет, и данной реакцией можно определить наличие ионов кобальта.

В аналитической химии все ионы делят на аналитические группы. Делают это с помощью специальных (групповых) реагентов, которые с рядом ионов, реагируя в одних и тех же условиях, образуют соединения с близкими свойствами – малорастворимые осадки или устойчивые растворимые комплексы. Это и позволяет разделить сложную смесь на более простые составные части.

Классификация катионов

Существует несколько схем деления катионов на аналитические группы с помощью групповых реагентов. Одна из них основана на использовании различий в растворимости *хлоридов, сульфатов и гидроксидов*. Действуя на смесь катионов в строго определенном порядке растворами HCl , H_2SO_4 , NH_3 и NaOH (групповые реагенты), можно разделить содержащиеся в смеси катионы на 6 аналитических

групп. Эту схему называют *кислотно-щелочной* по названиям используемых в ней групповых реагентов (табл. 9 и табл. 7 приложения).

Есть другая схема – сероводородная, в которой групповыми реагентами служат HCl, H₂S и (NH₄)₂CO₃. Разделение катионов на 5 аналитических групп основано на различии свойств образуемых ими хлоридов, сульфидов и карбонатов.

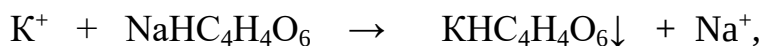
Таблица 9. Классификация катионов по кислотно-основному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ , NH ₄ ⁺	Нет	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворяются в воде
II	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	HCl	Хлориды не растворяются в воде
III	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	H ₂ SO ₄	Сульфаты не растворяются в воде
IV	Al ³⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Sn ²⁺	Избыток конц. NaOH	Гидроксиды не растворяются в воде, но растворяются в избытке щелочи
V	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Sb ³⁺	Избыток конц. NH ₄ OH	Гидроксиды не растворяются в воде, избытке щелочи, растворе аммиака
VI	Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺	Избыток конц. NH ₄ OH	Гидроксиды не растворяются в воде и избытке щелочи, но растворяются в избытке раствора аммиака

Аналитические реакции катионов I группы

1. Специфические реакции катиона калия, K⁺:

а) действие натрия гидротартрата (кислой соли винной кислоты) NaHC₄H₄O₆:

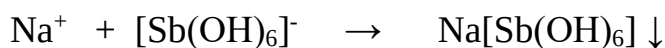


образуется белый кристаллический осадок калия гидротартрата, растворимый в кислотах и щелочах;

б) окрашивание пламени. Летучие соли калия окрашивают пламя газовой горелки в фиолетовый цвет.

2. Специфические реакции катиона натрия, Na⁺:

а) действие калия гексагидроксостибиата (V) K[Sb(OH)₆]:



образуется белый кристаллический осадок

Осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ растворим в горячей воде и частично в щелочах;

б) окрашивание пламени. Соли натрия окрашивают пламя горелки в желтый цвет.

3. Специфическая реакция катиона аммония, NH_4^+ : щелочи NaOH или KOH взаимодействуют с солями аммония с выделением газообразного аммиака при нагревании: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

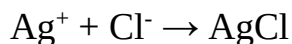
Выделяющийся аммиак можно обнаружить по запаху или с помощью фенолфталеиновой бумажки, смоченной дистиллированной водой. Образующиеся ионы OH^- изменяют окраску фенолфталеина с бесцветной на малиновую.

Аналитические реакции катионов II группы

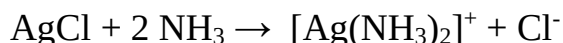
Групповым реагентом на катионы второй аналитической группы является 2 М раствор соляной кислоты, который с катионами Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} образует белые осадки AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 .

1. Реакции катиона серебра, Ag^+ :

а) реакция с групповым реагентом. Соляная кислота и растворимые в воде хлориды с катионом серебра образуют белый творожистый осадок AgCl :



Осадок AgCl растворяется в избытке раствора аммиака с образованием бесцветного комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:



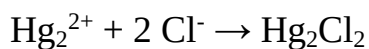
Полученное комплексное соединение устойчиво только в присутствии избытка аммиака и может быть разрушено сильными кислотами (HNO_3 , H_2SO_4) с образованием осадка AgCl : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{AgCl} + 2 \text{NH}_4^+$

б) Специфическая реакция с иодидом калия, KI . Иодид калия образует с катионом Ag^+ светло-желтый осадок иодида серебра, практически не растворимого в воде и концентрированном растворе аммиака: $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}$

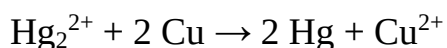
2. Реакции катиона ртути, Hg_2^{2+} :

а) реакция с групповым реагентом. Соляная кислота и растворимые в воде хлориды с катионом ртути (I) образуют белый осадок хлорида ртути (I) – Hg_2Cl_2

(каломель), при взаимодействии которого с раствором аммиака (специфическая реакция) образуется белый осадок соединения $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ и выделяется металлическая ртуть черного цвета:



б) специфическая реакция: восстановление ртути (I) металлической медью. Металлическая медь восстанавливает Hg_2^{2+} до металла с образованием амальгамы:



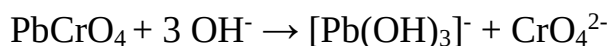
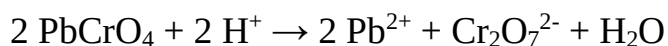
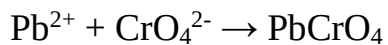
3. Реакции катиона свинца, Pb^{2+} :

а) реакция с групповым реагентом. Соляная кислота и растворимые в воде хлориды образуют с катионами свинца Pb^{2+} белый осадок хлорида свинца, растворимый в горячей дистиллированной воде: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2$

б) специфическая реакция с иодидом калия, KI. Иодид калия образует с ионами свинца Pb^{2+} осадок золотисто-желтого цвета, растворимый в горячей дистиллированной воде: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2$

При охлаждении раствора PbI_2 снова выпадает в осадок в виде золотисто-желтых кристаллов. Эту реакцию часто называют «реакцией золотого дождя»;

в) специфическая реакция с хроматом калия, K_2CrO_4 . Хромат калия с катионами свинца Pb^{2+} образует осадок хромата свинца PbCrO_4 желтого цвета, растворимый в сильных кислотах и щелочах, но не растворимый в уксусной кислоте:



Аналитические реакции катионов III группы

Групповым реагентом на катионы третьей аналитической группы является 1 М раствор серной кислоты, которая с катионами Ba^{2+} , Ca^{2+} образует осадки малорастворимых сульфатов BaSO_4 и CaSO_4 белого цвета.

1. Реакции катиона бария, Ba^{2+} :

а) реакция с групповым реагентом. Серная кислота и растворимые сульфаты с ионами бария Ba^{2+} образуют белый кристаллический осадок, не растворимый в минеральных кислотах: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$

б) специфическая реакция с хроматом калия, K_2CrO_4 или дихроматом калия, $K_2Cr_2O_7$. Хромат калия с ионами бария Ba^{2+} при pH 4-5 образует желтый осадок хромата бария $BaCrO_4$: $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4$

Хромат бария растворим в сильных кислотах (кроме H_2SO_4), но не растворим в уксусной кислоте;

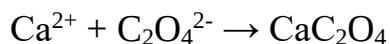
в) окрашивание пламени. Летучие соли бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет.

2. Реакции катиона кальция, Ca^{2+} :

а) реакция с групповым реагентом. Серная кислота и растворимые сульфаты в концентрированных растворах образуют с катионом кальция Ca^{2+} кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ белого цвета, имеющие игольчатую форму:



б) специфическая реакция с оксалатом аммония, $(NH_4)_2C_2O_4$. Оксалат аммония с ионами кальция Ca^{2+} образует белый кристаллический осадок CaC_2O_4 , не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах:

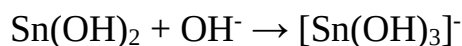
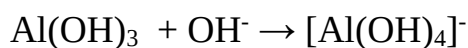


в) окрашивание пламени. Летучие соли кальция окрашивают пламя газовой горелки в оранжево-красный цвет.

Аналитические реакции катионов IV группы

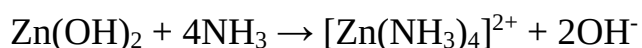
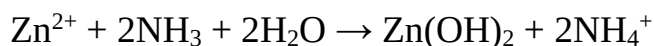
Групповым реагентом на катионы IV аналитической группы является 2 М раствор гидроксида натрия NaOH. При действии NaOH на раствор, содержащий ионы IV аналитической группы, сначала образуются аморфные осадки соответствующих гидроксидов: серо-зеленый $Cr(OH)_3$, белые $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$. Так как гидроксиды хрома (III), цинка, алюминия и олова(II) проявляют амфотерные свойства, то они растворяются в избытке щелочи с образованием соответствующих гидроксосоединений:



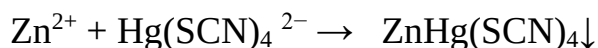
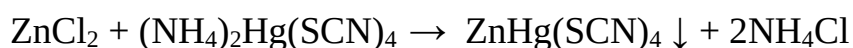


1. Реакции катиона цинка, Zn^{2+} :

а) реакция с раствором аммиака. Ионы Zn^{2+} с раствором аммиака образуют белый осадок гидроксида цинка, который растворяется в избытке аммиака с образованием аммиаката цинка:



б) специфическая реакция с раствором тетрароданомеркурата аммония. $(\text{NH}_4)_2\text{Hg(SCN)}_4$ с ионами Zn^{2+} образует бесцветные кристаллы характерной формы:



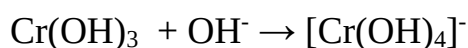
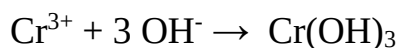
2. Реакции катиона алюминия, Al^{3+} :

а) реакция с раствором аммиака. Ионы Al^{3+} образуют с раствором аммиака белый аморфный осадок гидроксида алюминия Al(OH)_3 , не растворимый в избытке аммиака: $\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + 3\text{NH}_4^+$

б) специфическая реакция с ализарином. Ализарин $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ образует с Al(OH)_3 внутрикомплексную соль красного цвета (алюминиевый лак).

3. Реакции катиона хрома (III), Cr^{3+} :

а) реакция с групповым реагентом. Гидроксиды натрия и калия осаждают ионы Cr^{3+} в виде гидроксида Cr(OH)_3 серо-зеленого цвета, который растворяется в избытке щелочи с образованием зеленого раствора тетра- или гексагидроксохромата (III):



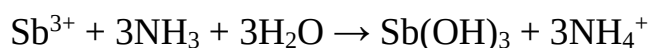
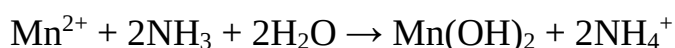
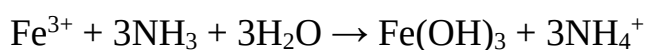
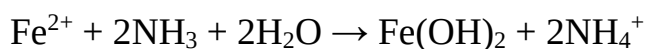
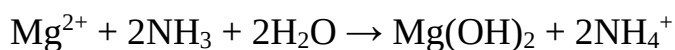
б) специфическая реакция с пероксидом водорода в щелочной среде. Ионы Cr^{3+} в избытке щелочи окисляются пероксидом водорода H_2O_2 до хромат-ионов CrO_4^{2-} желтого цвета: $2\text{Cr}^{3+} + 10\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$

4. Специфическая реакция катиона олова, Sn^{2+} : реакция с солями висмута (III) в щелочной среде. Ионы Sn^{2+} в щелочной среде окисляются солями висмута (III) до Sn^{4+} с образованием черного осадка металлического висмута:



Аналитические реакции катионов V группы

Групповым реагентом на катионы V аналитической группы является 25%-й раствор NH_3 . При действии раствора аммиака на раствор, содержащий катионы V аналитической группы, образуются аморфные осадки соответствующих гидроксидов: белые $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, красно-бурый $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и желто-розовый $\text{Mn}(\text{OH})_2$, которые не растворимы в избытке NH_3 :



Гидроксиды $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ растворяются в насыщенном растворе NH_4Cl : $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

Основания $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ не растворяются в растворах щелочей и аммиака, но легко растворяются в сильных кислотах.

Гидроксид железа (II) в щелочной среде быстро окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III): $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

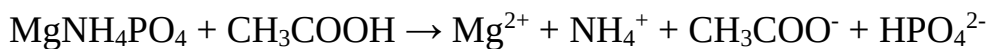
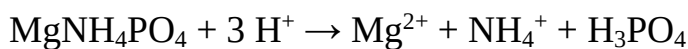
Гидроксид сурьмы $\text{Sb}(\text{OH})_3$ растворяется в растворах щелочей и концентрированной соляной кислоте с образованием соответствующих комплексных ионов $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{SbCl}_4]^-$.

1. Специфические реакции катиона магния, Mg^{2+} :

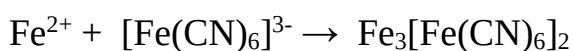
а) реакция с 8-оксихинолином, $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$. Ионы Mg^{2+} в аммиачной среде (pH = 9-10) с 8-оксихинолином образуют зеленовато-желтый осадок оксихинолята магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 + 2\text{H}^+$

б) реакция с гидрофосфатом натрия, Na_2HPO_4 . Катионы магния Mg^{2+} в присутствии аммиака и хлорида аммония образуют белый кристаллический

осадок фосфата магния и аммония MgNH_4PO_4 , который легко растворяется в уксусной и сильных кислотах:

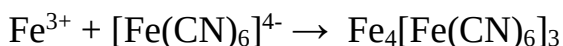


2. *Специфическая реакция катиона железа (II), Fe^{2+} :* реакция с гексацианоферратом (III) калия, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ионы Fe^{2+} в кислой среде с гексацианоферратом (III) калия образуют синий осадок гексацианоферрат (III) железа (II) (турнбулева синь):

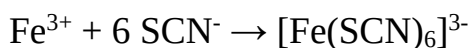


3. *Специфические реакции катиона железа (III), Fe^{3+} :*

а) реакция с гексацианоферратом (II) калия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ионы Fe^{3+} в кислой среде с гексацианоферратом (II) калия образуют темно-синий осадок гексацианоферрат (II) железа (III) (берлинская лазурь):



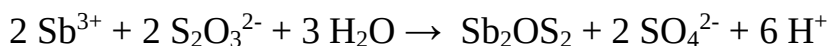
б) реакция с роданидом аммония, NH_4SCN , или роданидом калия, KSCN . Ионы Fe^{3+} в кислой среде ($\text{pH} = 2$) с роданидом аммония или калия образуют комплексное соединение, которое окрашивает раствор в кроваво-красный цвет:



4. *Специфическая реакция катиона марганца (II), Mn^{2+} :* реакция с висмутатом натрия, NaBiO_3 . Ионы Mn^{2+} в азотно-кислой среде окисляются висмутатом натрия до ионов MnO_4^{4-} , окрашивающих раствор в малиновый цвет:



5. *Специфическая реакция катиона сурьмы (III), Sb^{3+} :* реакция с тиосульфатом натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Катионы Sb^{3+} при нагревании с тиосульфатом натрия образуют осадок красного цвета (сероксид сурьмы (III) Sb_2OS_2):

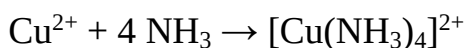


Аналитические реакции катионов VI группы

Групповым реагентом на катионы VI аналитической группы является 25%-й раствор NH_3 . При действии избытка раствора аммиака на раствор, содержащий

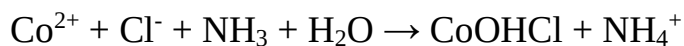
катионы VI аналитической группы, образуются окрашенные растворы комплексных соединений – аммиакатов.

1. *Реакция катиона меди (II), Cu^{2+} с групповым реагентом.* Катионы Cu^{2+} с избытком концентрированного раствора аммиака образуют комплексное соединение - аммиакат меди, окрашенный в ярко-синий цвет:

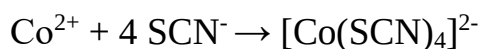


2. *Реакции катиона кобальта (II), Co^{2+} :*

а) реакция с групповым реагентом. Катионы Co^{2+} с избытком концентрированного раствора аммиака образуют комплексное соединение - аммиакат кобальта (II) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, окрашенное в светло-коричневый цвет:

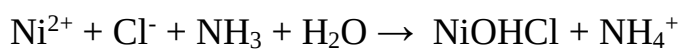


б) специфическая реакция с роданидом аммония, NH_4SCN (или роданидом калия, KSCN). Катионы Co^{2+} в нейтральной или слабокислой среде с роданид-ионами образуют комплексный ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, окрашенный в синий цвет:

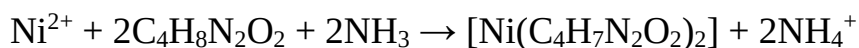


3. *Реакции катиона никеля (II), Ni^{2+} :*

а) реакция с групповым реагентом. Катионы Ni^{2+} с раствором аммиака сначала образуют светло-зеленый осадок основной соли никеля (II), который затем растворяется в избытке концентрированного раствора аммиака с образованием синего раствора аммиаката никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$:



б) специфическая реакция с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева), $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Катионы Ni^{2+} в аммиачной среде (pH 9) образуют с диметилглиоксимом малорастворимую внутрикомплексную соль яркого розового цвета:



Классификация анионов

Общепринятой классификации анионов не существует. Чаще всего используется классификация анионов по растворимости солей бария и серебра (табл. 10 и табл. 8 приложения).

Таблица 10. Классификация анионов по растворимости солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	BaCl_2	Соли бария малорастворимые в воде
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3	Соли серебра малорастворимые в воде
III	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^-	Группового реагента нет	Большинство солей хорошо растворимы в воде

Задания для выполнения контрольной работы

186. Аналитические реакции. Примеры уравнений таких реакций. Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Какие анионы относятся к первой аналитической группе? Охарактеризуйте их свойства. Написать реакции открытия сульфат - иона.

187. Характеристика катионов первой аналитической группы. Охарактеризовать свойства этих катионов. Привести примеры основных специфических реакций на катионы первой группы. Условия выполнения данных аналитических реакций.

188. Характеристика катионов второй аналитической группы. Указать групповой реактив и привести уравнения реакций действия его на катионы группы в молекулярном и ионном виде. Привести уравнение специфической реакции на ион Pb^{2+} в молекулярном и ионном виде с описанием условий проведения реакции (по кислотно-основной классификации).

189. Перечислить катионы третьей аналитической группы. Охарактеризовать свойства соединений этих катионов (растворимость их оснований и солей). Действие группового реактива на катионы данной группы. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде (по кислотно-основной классификации).

190. Перечислить катионы четвертой аналитической группы. Охарактеризовать свойства соединений этих катионов (растворимость их оснований и солей). Действие группового реактива на катионы данной группы. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде (по кислотно-основной классификации).
191. Классификация анионов. Какие анионы относятся ко второй аналитической группе? Охарактеризовать их свойства. Составить уравнения реакций их открытия (кислотно-основная классификация).
192. Дать характеристику групповому реактиву. Перечислить групповые реактивы на катионы V, VI аналитических групп по кислотно-основной классификации. Написать уравнения реакций для данных катионов в молекулярной и ионной форме.
193. Дробный и систематический анализ. Какие реакции лежат в основе дробного анализа? Привести примеры уравнений таких реакций в молекулярном и ионном виде. Описать ход проведения систематического анализа для смеси катионов первой и второй групп (по кислотно-основной классификации).
194. Перечислить катионы, относящиеся к IV аналитической группе по кислотно-основной классификации, указать групповой реактив, его действие, охарактеризовать свойства этих катионов. Написать уравнения специфических реакций для иона Zn^{2+} .
195. Характеристика катионов пятой аналитической группы по кислотно-основной классификации. Действие группового реактива. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Какой реактив является специфическим для обнаружения иона Fe^{2+} ? Представить действие его в молекулярном и ионном виде, указав внешний эффект, и дать название образующемуся веществу.
196. Классификация анионов. Охарактеризовать аналитические группы анионов и действие на них групповых реактивов. Составить уравнения реакций для анионов первой аналитической группы в молекулярном и ионном виде (по кислотно-основной классификации).

197. Что такое специфическая реакция? Привести примеры уравнений специфических реакций для катионов пятой аналитической группы (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}). Описать внешние эффекты.

198. Описать ход анализа по определению смеси катионов первой и второй аналитической групп, используя кислотно-основную классификацию. Что позволяют установить предварительные испытания. В чем суть систематического анализа? На чем основано отделение ионов первой аналитической группы от второй. Привести уравнения соответствующих реакций.

199. Указать, к каким аналитическим группам относятся перечисленные катионы. Отметить групповые реагенты и показать их действие на примере приведенных катионов. Составить уравнения специфических реакций обнаружения указанных катионов, условия их проведения и аналитические эффекты: Na^+ , Cr^{3+} .

200. Указать, к каким аналитическим группам относятся перечисленные катионы. Отметить групповые реагенты и показать их действие на примере приведенных катионов. Составить уравнения специфических реакций обнаружения указанных катионов, условия их проведения и аналитические эффекты: Ca^{2+} , Sn^{2+} .

☞ Тема 4.2. Количественный анализ.

Гравиметрия

Для решения задач на эту тему необходимо знать:

1. На чём основаны методы количественного анализа?
2. Классификация методов количественного анализа.
3. Гравиметрический метод анализа, аналитический сигнал в данном методе. Основные операции гравиметрии.
4. Расчет гравиметрического фактора.
5. Расчет результатов анализа.

Количественный анализ - определение концентраций или масс компонентов анализируемого образца.

Гравиметрический (от лат. *gravis* – тяжёлый и греч. *metreo* – измеряю) метод анализа основан на выделении определяемого вещества в чистом виде и его взвешивании. Аналитический сигнал – масса продукта химической реакции.

Устаревшее название гравиметрии – весовой метод анализа. Такое название не совсем верно, поскольку аналитическим сигналом в гравиметрии является масса, а не вес. Основным инструментом являются весы. Метод характеризуется высокой точностью, но длителен и трудоемок. Его применяют в основном для определения влажности и зольности в продуктах питания, лекарственных препаратах.

Гравиметрический анализ основан на *законе сохранения массы вещества* при химических превращениях: масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе образовавшихся веществ.

Навеска – масса пробы анализируемого вещества, взятого для анализа.

В гравиметрическом анализе используют методы осаждения, отгонки (прямой и косвенной), выделения.

1. Методы отгонки могут быть прямые и косвенные. В методе прямой отгонки определяемый компонент выделяют из пробы в виде газообразного продукта, улавливают и затем определяют его массу.

В методах косвенной отгонки массу газообразного продукта определяют по разности масс анализируемого компонента до и после термической обработки.

2. Метод выделения основан на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и точном его взвешивании. В основе метода лежит экстракция – извлечение вещества с помощью растворителя. Таким образом можно определять содержание металлов в сплавах. К примеру, сплав, содержащий золото, растворяют в азотной кислоте. Золото, которое не реагирует с азотной кислотой, остаётся в неизменном виде. Его отфильтровывают, промывают и взвешивают.

3. В методе осаждения навеску определяемого вещества растворяют в воде, к полученному раствору добавляют необходимое количество реагента, реакция которого с определяемым веществом сопровождается выпадением осадка. Образовавшийся осадок отделяют от раствора, отмывают от посторонних веществ, высушивают, если необходимо, прокаливают и затем измеряют его массу.

Основные этапы гравиметрического определения методом осаждения:

1. Расчет массы навески исходной анализируемой пробы. В зависимости от количества образующегося осадка $m(\text{кристал. осадка}) = 0,5 \text{ г}$

$m(\text{аморфного осадка}) = 0,1 \text{ г}$.

Среди всех веществ нет ни одного абсолютно нерастворимого - все вещества в той или иной степени растворяются в воде. Между осадком малорастворимого соединения и его ионами в насыщенном растворе устанавливается равновесие:



которое описывается константой равновесия, называемой **произведением растворимости** (ПР). Величина ПР равна:

$$\text{ПР} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

в общем виде: $\text{K}_n\text{A}_m(\text{к}) \leftrightarrow n\text{K}^{m+} + m\text{A}^{n-}$

Произведение растворимости K_nA_m запишется в виде:

$$\text{ПР} = [\text{K}^{m+}]^n * [\text{A}^{n-}]^m$$

Произведение растворимости (ПР, K_{sp}) — это произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при постоянных температуре и давлении. Это постоянная величина, которая является константой равновесия гетерогенной химической реакции растворения (или осаждения) малорастворимого электролита в определённом растворителе. ПР характеризует растворимость соединений в отсутствии посторонних веществ. Чем меньше значение ПР, тем меньше растворимость

- Следствие ПР:

1. условие выпадения осадка: $\text{ПР} > \text{ПР}$

2. условие растворение осадка: $\text{ПР} < \text{ПР}$

Количество труднорастворимого соединения, распавшегося на ионы, называется растворимостью (s).

2. Взвешивание (взятие) навески анализируемого образца (пробы) на аналитических весах.

3. Растворение навески анализируемого образца.

4. Расчет осадителя: проводят с учетом возможного содержания компонента в пробе. Если осадитель летуч, то берут 2-3-х кратный избыток (HCl, NH₄OH), если осадитель нелетуч – 1,5 (H₂SO₄, соли).
5. Осаждение, т.е. получение осаждаемой формы определяемого компонента в виде осадка.
6. Фильтрование (отделение осадка от маточного раствора).
7. Промывание осадка.
8. Высушивание, озоление (превращение фильтра в золу) и при необходимости прокаливание осадка до постоянной массы, т.е. получение гравиметрической формы; взвешивание гравиметрической формы на аналитических весах.
9. Расчет результатов анализа, их статистическая обработка и представление.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают из раствора, называется *осаждаемой* формой. Соединение, масса которого является аналитическим сигналом и которое взвешивают, называют *гравиметрической* формой (табл. 11).

Таблица 11. Получение гравиметрической формы

Определяемый ион	Осадитель	Осажденная форма	Гравиметрическая форма
SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	BaSO ₄	BaSO ₄
Fe ³⁺	OH ⁻	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃

Из приведенных в таблице примеров видно, что не всегда гравиметрическая форма совпадает с осажденной формой вещества.

Гравиметрический фактор представляет собой отношение молекулярной массы определяемого вещества к молекулярной массе гравиметрической (весовой) формы и вычисляется по формуле:

$$F = a M(\text{опр.в-ва}) / b M(\text{г.ф.}),$$

где *a*, *b* – стехиометрические коэффициенты;

M(опр.в-ва) – молекулярная масса определяемого вещества;

M(г.ф.) – молекулярная масса гравиметрической формы.

Массовую долю определяемого компонента в навеске определяют по формуле $C = m_{\text{гр.ф}} \cdot F \cdot 100 / m_n, \%$.

Ⓢ Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать гравиметрический фактор при определении калия по схеме: $K \rightarrow K_2PtCl_6 \rightarrow Pt$.

Решение. Находим стехиометрическое соотношение между соединениями схемы: $2K(OB) \rightarrow K_2PtCl_6 \rightarrow Pt(ГФ)$

$M(\text{опр.в-ва}) = M_K = 39; a = 2$

$M(\text{г.ф.}) = 195; b = 1 \quad F = 2 \cdot 39 / 1 \cdot 195 = 0,400$

Пример 2. Вычислить гравиметрический фактор при определении кальция в виде оксида кальция.

Решение. $ГФ = \frac{M(Ca)}{M(CaO)} = \frac{40}{56} = 0,7143$

Ответ: 0,7143.

Пример 3. Вычислить гравиметрический фактор при определении пирита FeS_2 , если схема гравиметрического анализа: $FeS_2 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \rightarrow 2BaSO_4$.

Решение. Расставим коэффициенты в схеме анализа по сере

$FeS_2 \rightarrow 2H_2SO_4 \rightarrow 2BaSO_4 \rightarrow 2BaSO_4$. Определяемая форма - FeS_2 , гравиметрическая форма - $BaSO_4$

Гравиметрический фактор $F = M(FeS) / 2M(BaSO_4) = 120 / 2 \cdot 233 = 0,2571$.

Пример 4. Вычислить растворимость PbC_2O_4 в воде.

Решение. Для нахождения ПР необходимо использовать табл. 9 приложения.

При растворении PbC_2O_4 в воде протекает диссоциация по уравнению



$$ПР(PbC_2O_4) = [Pb^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

Если S – растворимость PbC_2O_4 (моль/л), то

$$S = [Pb^{2+}] = [C_2O_4^{2-}], \quad ПР(PbC_2O_4) = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{ПР(PbC_2O_4)} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-10}} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пример 5. Рассчитать массу навески сплава, которую необходимо взять для гравиметрического определения цинка в виде пирофосфата цинка $Zn_2P_2O_7$, если сплав содержит около 10% цинка, а оптимальная масса гравиметрической формы равна 0,4 г.

Решение. Вычислим гравиметрический фактор, а затем массу навески:

$$F(Zn / Zn_2P_2O_7) = \frac{2M(Zn)}{M(Zn_2P_2O_7)} = \frac{2 \cdot 65,37}{304,68} = 0,4291$$

$$m(\text{нав.}) = \frac{m(\text{ГФ}) \cdot F(Zn/Zn_2P_2O_7)}{\omega_{\%}(Zn)} \cdot 100\% = \frac{0,4 \cdot 0,4291}{10\%} \cdot 100\% = 1,7 \text{ г}$$

Пример 6. Рассчитать массовую долю свинца в препарате, если из навески массой 0,8354 г получено 0,5002 г хромата свинца.

Решение. Вычисляем гравиметрический фактор, а затем массовую долю свинца:

$$F(Pb / PbCrO_4) = \frac{M(Pb)}{M(PbCrO_4)} = \frac{207,19}{323,18} = 0,6411$$

$$\omega_{\%}(Pb) = \frac{m(PbCrO_4) \cdot F(Pb/PbCrO_4)}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \frac{0,5002 \cdot 0,6411}{0,8354} \cdot 100\% = 38,39\%$$

Ответ: 38,39%

Пример 7. Для определения влажности препарата в бюкс массой 10,1420 г поместили навеску препарата массой 0,8215 г. После высушивания препарата до постоянной массы при 125°C масса бюкса с остатком составила 10,7865 г. Рассчитайте массовую долю влаги в анализируемом препарате.

Решение. Определим вначале массу сухого остатка, а затем массовую долю влаги в образце $C\%(H_2O)$:

$$m(\text{остатка}) = m_2(\text{бюкса с остатком}) - m(\text{бюкса}) = 10,7865 - 10,1420 = 0,6445 \text{ г}$$

$$\begin{aligned} \omega_{\%}(H_2O) &= \frac{m(\text{навески}) - m(\text{остатка})}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \\ &= \frac{0,8215 - 0,6445}{0,8215} \cdot 100\% = 21,54\% \end{aligned}$$

Ответ: 21,54%.

Пример 8. Сколько мл 5%-го раствора нитрата серебра (плотность = 1,03 г/мл) необходимо взять для количественного осаждения хлорида серебра из 200 мл 0,01 М раствора соляной кислоты?

Решение: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$.

1. Исходя из формулы молярной концентрации, $m(\text{HCl}) = C_M \cdot M \cdot V(\text{раствора}) = 0,01 \cdot 36,5 \cdot 0,2 = 0,073 \text{ г}$.

В 200 мл 0,01 М раствора соляной кислоты содержится 0,073 г HCl.

2. $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$, $M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ г/моль}$

x г AgNO_3 0,073 г HCl

170 г AgNO_3 36,5 г HCl,

$m(\text{HCl}) = 170 \cdot 0,073 / 36,5 = 0,34 \text{ г}$

3. Из формулы массовой доли находим массу раствора HCl:

$m(\text{раствора}) = m(\text{вещества}) \cdot 100 / C\% = 0,34 \cdot 100 / 5 = 6,8 \text{ г}$

4. $V(\text{раствора}) = m(\text{раствора}) / \rho = 6,8 / 1,03 = 6,6 \text{ мл}$

5. Т.к. соляная кислота летучая, берем в 2-х кратном избытке: $6,6 \cdot 2 = 13,2 \text{ мл}$.

Задания для выполнения контрольной работы

201. Гравиметрический анализ. Перечислить основные требования к осадку. Сколько мл 0,5н раствора оксалата аммония потребуется для осаждения иона кальция из раствора, полученного при растворении 0,7 г карбоната кальция?

202. Охарактеризовать основные операции гравиметрического анализа. Определить содержание бария в образце химически чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, если навеска чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 0,4872 г. Масса осадка сульфата бария после прокаливания составила 0,4644 г.

203. Характеристика гравиметрического метода анализа. Преимущества и недостатки метода. Сколько миллилитров 0,5 М раствора HCl потребуется для растворения 0,5 г карбоната кальция при двукратном избытке соляной кислоты?

204. Операции гравиметрического анализа. Для количественного определения иона бария растворили навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 0,4526 г. Какой объем 2н раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения иона бария?

205. Весовой анализ. Основные операции весового анализа. Требования, предъявляемые к осадкам (аморфным и кристаллическим). Сколько мл 1N раствора хлорида бария потребуется для осаждения сульфат - иона, если растворено 2 г медного купороса, содержащего 5% примесей? Учесть избыток осадителя.
206. Гравиметрический анализ. Что называют «навеской»? Чем определяется выбор величины навески анализируемого вещества? На аналитических весах отвесили навеску в 0,7178 г х.ч. хлорида кальция. Приготовили из нее 250 мл раствора. Определить эквивалентную концентрацию и титр данного раствора.
207. Охарактеризовать основные этапы весового анализа. Растворимость сульфида цинка равна $1,5 \cdot 10^{-6}$ г в 100 мл раствора. Вычислить произведение растворимости.
208. Весовой анализ. Преимущества и недостатки данного метода анализа. При определении железа весовым методом из 1,5 г вещества было получено 0,48 г Fe_2O_3 . Чему равна массовая доля железа в образце?
209. На раствор массой 150 г, содержащем нитрат серебра, подействовали соляной кислотой. В результате получен осадок массой 5,3 г. Определите % содержание нитрата серебра в растворе.
210. Гравиметрия. Преимущества и недостатки метода. Задача: при анализе 0,8105 г сплава получено 0,5008 г Al_2O_3 . Определить процентное содержание алюминия в сплаве.
211. Весовой анализ. Перечислить условия осаждения кристаллических и аморфных веществ. Какую навеску сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует взять для определения в нем железа в виде Fe_2O_3 (считая норму осадка равной 0,2 г).
212. Что такое осаждаемая и гравиметрическая форма? Для анализа взято 0,5850 г хлорида бария. При его обработке серной кислотой образовался осадок сульфата бария в количестве 0,5642 г. Сколько граммов бария входит в состав осадка? Определить процентное содержание бария во взятой навеске.
213. Требования к осадителю. Определить величину произведения растворимости йодида свинца, если его растворимость равна $1,1 \cdot 10^{-1}$ г/л.

214. Отличие осаждаемой формы от гравиметрической. Вычислить процентное содержание кремния в чугуна, если из навески чугунных стружек, равной 1,4255 г, в результате гравиметрического анализа получена гравиметрическая форма SiO_2 массой 0,0420 г.
215. Рассчитать произведение растворимости фосфата магния, если его растворимость равна 0,001 моль/л.
216. Какой объем 0,1 М раствора HCl потребуется для осаждения серебра из навески AgNO_3 массой 0,6 г? Учесть избыток осадителя.
217. Какой объем физиологического раствора, содержащего около 0,9% хлорида натрия ($\rho=1$ г/мл), следует взять для анализа, чтобы масса весовой формы AgCl составила 0,36 г?
218. Вычислить гравиметрический фактор при определении серы, если анализ выполняется по схеме: $\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{CuO}$.
219. Вычислить гравиметрический фактор при определении карбида кальция, если анализ выполняется по схеме: $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{AgCl}$.
220. Сколько миллилитров 10%-го раствора нитрата серебра необходимо для осаждения хлорида серебра из 100,00 мл 0,01 М раствора соляной кислоты? Учесть избыток осадителя.
221. Вычислить растворимость гидроксида магния, если произведение растворимости данной соли при 25 °С равно $1,12 \cdot 10^{-11}$.

Тема 4.3. Титриметрический метод анализа

Для решения задач на эту тему необходимо знать:

1. Единицы количества вещества.
2. Объёмный (титриметрический) анализ.
3. Концентрации, применяемые в объёмном анализе. Закон эквивалентов для реагирующих растворов.
4. Способы титрования. Расчеты прямого, обратного, заместительного титрования.
5. Стандартные растворы. Способы приготовления.
6. Техника титрования.
7. Классификация методов титриметрического анализа по типу реакции.

8. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации).
9. Редоксиметрические методы объёмного анализа. Метод перманганатометрии).
10. Осадительное титрование. Аргентометрия. Способы определения конечной точки титрования.
11. Комплексонометрическое титрования.

Титриметрическими называют методы анализа, основанные на титровании.

Титрование - медленное прибавление титрованного раствора (титрант, рабочий раствор) к анализируемому раствору до достижения точки эквивалентности - конца реакции. *Титрант, титрованный раствор* - это раствор с точно известной концентрацией.



Рис 7. Прибор для титриметрического метода анализа

Точка эквивалентности (ТЭ) - момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества согласно уравнению реакции. ТЭ еще можно назвать стехиометрической точкой, теоретической конечной точкой титрования. В момент эквивалентности титрование прекращают, по объему титранта и его концентрации вычисляют результат анализа. Конечная точка титрования - это точка (момент) титрования, устанавливаемая экспериментально по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. Главной целью титрования является как можно более точное установление ТЭ (момента окончания реакции).

Аликвота – это точно известная часть раствора, взятая для анализа градуированной или мерной пипеткой и помещённая в колбу для титрования.

В основе всех количественных расчётов в титриметрических методах анализа лежит **закон эквивалентов**: вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам (молярным массам их эквивалентов). Это означает: для того, чтобы вещества реагировали между собой без остатка, их надо брать в эквивалентных количествах: $n_{\text{экв } 1} = n_{\text{экв } 2}$; $C_{H1}V_1 = C_{H2}V_2$.

Титриметрический анализ широко применяется в биохимических, клинических, санитарно-гигиенических и других лабораториях, в экспериментальных исследованиях и для клинических анализов. Например, при установлении кислотно-щелочного равновесия, определении кислотности желудочного сока, кислотности и щелочности мочи и др. Титриметрический анализ служит также одним из основных методов химического анализа в контрольно-аналитических аптечных лабораториях.

В титриметрии используют три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя.

Прямое титрование - это титрование раствора определяемого вещества А непосредственно раствором титранта В. Его применяют в том случае, если реакция между А и В протекает быстро. $A + B = AB$

$$n_{\text{э}}(A) = n_{\text{э}}(B), C_{\text{H}}(A) V(A) = C_{\text{H}}(B) V(B)$$

Обратное титрование заключается в добавлении к определяемому веществу А избытка точно известного количества стандартного раствора (титранта) Т1 и после завершения реакции между ними титрования оставшегося количества Т1 раствором титранта Т2. Этот способ применяют в тех случаях, когда реакция между А и В протекает недостаточно быстро либо нет подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности реакции.

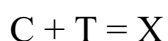
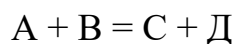
$$A + T1 (\text{избыток}) = C + T1 (\text{остаток})$$

$$T1 (\text{остаток}) + T2 = D$$

$$n_{\text{э}}(T1) = n_{\text{э}}(A) + n_{\text{э}}(T2)$$

$$C_H(A) \cdot V(A) = C_H(T1) \cdot V(T1) - C_H(T2) \cdot V(T2)$$

Титрование по заместителю заключается в титровании титрантом Т не определяемого количества вещества А, а эквивалентного ему количества заместителя С, получающегося в результате предварительно проведенной реакции между определяемым веществом А и каким-либо реагентом. Такой способ титрования применяют обычно в тех случаях, когда невозможно провести прямое титрование.



$$nэ(A) = nэ(C) = nэ(D) = nэ(T)$$

$$nэ(A) = nэ(T)$$

Стандартные растворы

Для приготовления рабочих растворов (титрантов) применяют три способа.

1. Первичный стандартный раствор. Титрованные растворы некоторых веществ можно получить по точной навеске, отвешенной на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Навеску вещества высыпают в мерную колбу определенного объема и растворяют в воде, налитой до отметки. Приготовленный таким образом раствор часто называют раствором с приготовленным титром, по которому устанавливают точные титрованные растворы. Этот способ приготовления рабочих растворов можно применять только в тех случаях, когда растворимое вещество химически чистое и не изменяется при хранении. Такие вещества называются стандартными.

2. Вторичный стандартный раствор. Поскольку химически чистых веществ немного, то обычно используют другой способ: сначала готовят раствор исследуемого вещества приблизительно той концентрации, которая требуется. Для этих целей на технических весах отвешивают немного больше вещества, чем нужно по расчетной норме, и растворяют в мерной колбе определенного объема. Затем точно устанавливают его титр по раствору известной концентрации. Растворы, полученные таким образом, называют растворами с установленным титром.

3. Титрованные растворы готовят из так называемых фиксаналов, выпускаемых промышленностью. Фиксаналы представляют собой точную навеску вещества, насчитанную на определенный объем и запаивную в ампулах. Для приготовления титрованного раствора из фиксанала содержимое ампулы переносят в мерную колбу и доводят водой до определенного объема.



Рис.8. Фиксаналы

Техника титрования

Правильное определение точки эквивалентности при титровании зависит не только от выбора индикатора, но и от порядка титрования. По методу нейтрализации титруют растворы кислот растворами оснований или наоборот. Этот порядок следует учитывать при выборе индикатора. Например, если титруют кислоту основанием и в качестве индикатора используют метиловый оранжевый (или метиловый красный), то розовая окраска индикатора от избыточной капли щелочи должна перейти в желтую. Такое изменение окраски гораздо хуже улавливается глазом, чем переход ее из желтой в розовую. Поэтому с метиловым оранжевым (или метиловым красным) рекомендуют титровать растворы оснований растворами кислот. Следует заметить, что при использовании индикаторов для фиксирования конечной точки титрования возможно появление индикаторной ошибки. Она образуется в случае несовпадения pH раствора в точке эквивалентности и pT индикатора.

Для уменьшения индикаторной ошибки титрование проводят с так называемым «свидетелем». В запасную коническую колбу (или стакан) наливают дистиллированную воду в количестве, приблизительно равном объему жидкости, получающейся в конце титрования. Прибавляют к воде столько же капель индикатора, сколько и к титруемому раствору, и приливают из бюретки 1-2 капли титранта, вызывающего изменение окраски раствора. С помощью «свидетеля» вводят также поправку в результаты титрования на прибавленный избыток титранта, т.е. из затраченного его объема вычитают объем двух капель ($\approx 0,04$ мл), использованных на окрашивание индикатора в «свидетеле».

Правильное определение точки эквивалентности зависит от количества прибавленного индикатора. Иногда стараются прилить побольше индикатора, полагая, что большая интенсивность окраски раствора облегчит определение точки эквивалентности. Но чем больше прибавлено индикатора, тем труднее заметить изменение окраски, так как оно будет происходить медленнее. Для установления конечной точки титрования имеет значение не столько яркость окраски раствора, сколько четкость ее изменения. Опытным путем найдено, что на 10-15 мл анализируемого раствора следует брать одну каплю раствора индикатора, а на 25 мл не более 2 капель.

В зависимости от типа химической реакции, протекающей между определяемым веществом и титрантом, выделяют (табл. 9 приложения):

- кислотно-основное титрование - титриметрические методы анализа, основанные на реакциях нейтрализации;
- комплексометрическое титрование - титриметрические методы анализа, основанные на реакциях образования растворимых комплексных соединений;
- осадительное титрование - титриметрические методы анализа, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений;
- окислительно-восстановительное титрование - титриметрические методы анализа, основанные на окислительно-восстановительных реакциях.

Кривая титрования – графическое изображение зависимости изменения концентрации определяемого вещества или связанного с ней параметра: pH

раствора, окислительно-восстановительного потенциала и т.д. от объёма прибавленного титранта. Кривые титрования необходимы для изучения процесса титрования, правильного выбора индикатора и оптимизации условий титрования.

Кисотно-основное титрование

Кисотно-основное титрование является фармакопейным методом анализа. Кисотно-основное титрование применяют для количественного определения различных лекарственных препаратов: аскорбиновой, ацетилсалициловой, барбитуровой кислот, аминокислот, метионина, уротропина, дикумарина, бетазина и многих других. В клинических лабораториях определяют кислотность различных биологических жидкостей: крови, желудочного сока, желчи, мочи и др.

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях взаимодействия между кислотами и основаниями, то есть на реакции нейтрализации: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$.

Типы кислотно-основного титрования:

Ацидиметрическое	Алкалиметрическое
титрант – кислота	титрант – основание
$\text{OH}^- + \boxed{\text{H}_3\text{O}^+} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \boxed{\text{OH}^-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{B} + \boxed{\text{H}_3\text{O}^+} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HA} + \boxed{\text{OH}^-} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Реакция нейтрализации не сопровождается внешним эффектом, и точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов, которые изменяют окраску при переходе точки эквивалентности.

Индикатором (лат. *Indicator* - указатель) называется вещество, видимо изменяющее свои свойства (окраску, люминесценцию, растворимость) при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. У правильно выбранного индикатора изменение окраски должно происходить в точке эквивалентности или вблизи неё.

В методах кислотно-основного титрования для определения конечной точки титрования используют кислотно-основные индикаторы. *Кислотно-основные индикаторы* - слабые органические кислоты или основания, кислотная и основная формы которых отличаются по окраске, т.е. вещества, окраска которых зависит от pH (табл. 12).

Таблица 12. Интервал и окраска перехода индикаторов

Индикатор	Окраска до области перехода	Область перехода индикатора, pH	pT индикатора	Окраска после области перехода
Метиловый оранжевый	Красная	3,1 – 4,4	3,7	Желтая
Лакмус	Красная	6,0 – 8,0	7,0	синяя
Фенолфталеин	Бесцветная	8,0 – 10,0	9,0	малиновая
Метиловый красный	Красная	4,4 – 6,2	5,3	Желтая

Рассмотрим двуцветный индикатор лакмус, содержащий азолитминовую кислоту, молекулы которого имеют красную окраску в растворе, а анионы – синюю: $\text{HInd} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ind}^-$.

красный *синий*

При увеличении концентрации ионов водорода (например, от прибавления избыточной капли титранта кислоты) равновесие диссоциации индикатора в соответствии с принципом Ле Шателье смещается влево в сторону образования неионизированных молекул HInd красного цвета. При добавлении гидроксид-ионов (например, избыточная капля титранта щёлочи) уменьшается концентрация ионов H^+ за счет образования молекул воды ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), равновесие ионизации смещается в сторону образования ионной формы индикатора Ind^- синего цвета. Таким образом, в кислых средах лакмус имеет красную окраску, а в щелочных – синюю.

Изменение окраски кислотно-основных индикаторов происходит в определённом интервале pH , называемом *интервалом перехода окраски индикатора*. Значение pH , при котором заканчивают титрование с данным индикатором, называется *показателем титрования* (для данного индикатора) – pT . Области перехода и показатели титрования важнейших индикаторов указаны в табл. 10.

В ходе кислотно-основного титрования изменяется pH раствора. Кривые титрования строят для изучения зависимости pH титруемого раствора от объёма добавленного титранта (или от степени оттитрованности).

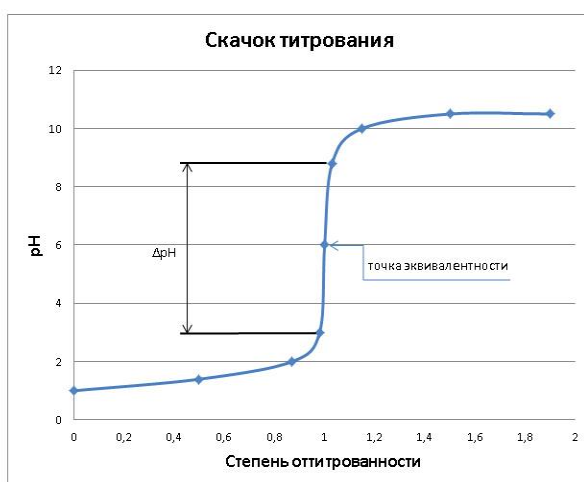


рис.9. Кривая титрования

Вблизи ТЭ наступает резкое изменение pH раствора (ΔpH) скачок титрования. Анализ кривых титрования позволяет определить величину скачка титрования и правильно выбрать индикатор.

Выбирают индикатор таким образом, чтобы интервал перехода окраски и показатель титрования pT входили в границы скачка титрования на кривой титрования.

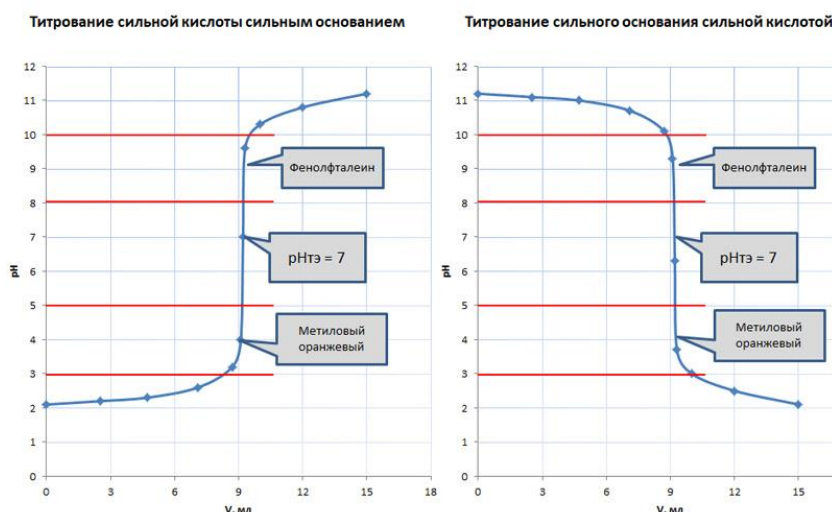


Рис.10. Кривые титрования сильной кислоты сильным основанием и
сильного основания сильной кислотой

При титровании сильной кислоты сильным основанием ($\text{NaOH} + \text{HCl}$) или наоборот в точке эквивалентности образуется соль, состоящая из сильных электролитов, которая не подвергается гидролизу и в точке эквивалентности $\text{pH} = 7$. Скачок титрования: $\text{pH} = 4-10$.

В соответствии с таблицей 10 при титровании сильной кислоты сильным основанием пригодны следующие индикаторы: метиловый красный, лакмус, фенолфталеин, метиловый красный, т.к. pT этих индикаторов входят в интервал скачка титрования.

Титрование слабой кислоты сильным основанием: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$. pH слабой кислоты будет выше, чем сильной, т.к. слабая кислота дает в раствор меньше ионов водорода $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

Т.к. кислота слабая и дает меньше ионов водорода в раствор, то происходит сужение скачка титрования в кислой области.

При эквивалентном взаимодействии слабой кислоты и сильного основания, образуется соль, которая подвергается гидролизу:

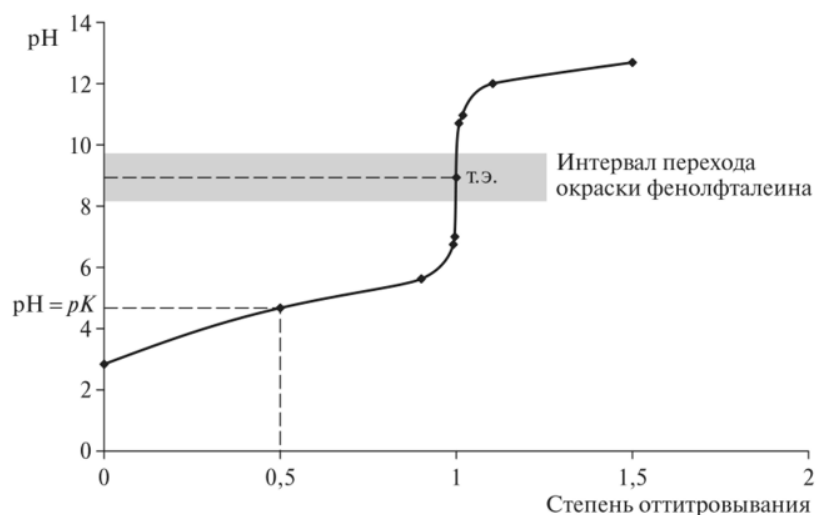
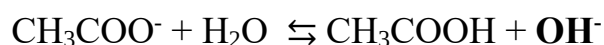
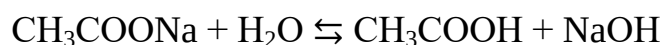


Рис.11. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

В связи с образованием OH^- точка эквивалентности находится в щелочной среде, $\text{pH(т.э.)} = 8,9$. Интервал скачка: $\text{pH}=7,8 - 10$.

Для титрования пригодны индикаторы: фенолфталеин

Титрование слабого основания сильной кислотой: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$. pH слабого основания будет ниже, чем сильного, т.к. слабое основание дает в раствор меньше гидроксид-ионов $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$.

Т.к. основание слабое и дает меньше гидроксид-ионов в раствор, то происходит сужение скачка титрования в щелочной области.

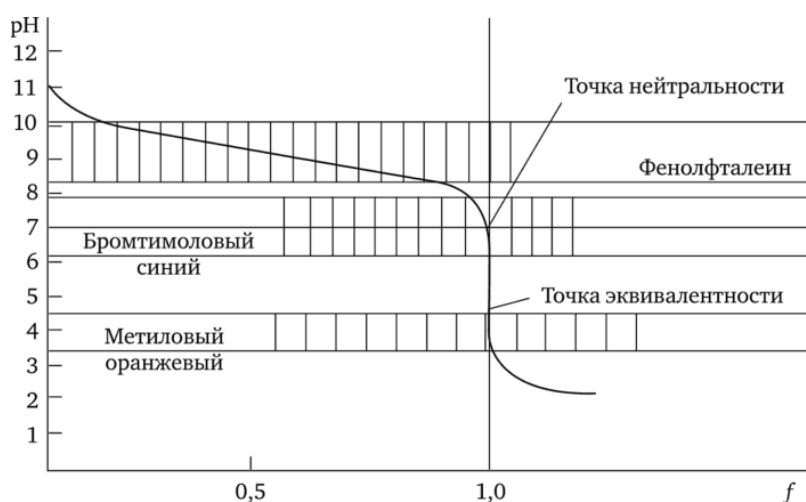
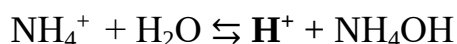
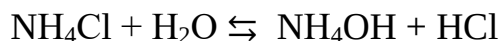


Рис.12. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

При эквивалентном взаимодействии слабого основания и сильной кислоты, образуется соль, которая подвергается гидролизу:



В связи с образованием H^+ точка эквивалентности находится в кислой среде, $\text{pH(т.э.)} = 5,1$. Интервал скачка: $\text{pH}=4,0 - 6$.

Для титрования пригодны индикаторы: метиловый красный, метиловый оранжевый, т.к. pT индикатора входит с скачок титрования.

Осадительное титрование

Методы осаждения используют для определения неорганических соединений галогенидов, цианидов, тиоцианатов, растворимых солей серебра. Эти методы также применяют для определения лекарственных препаратов: димедрола гидрохлорида, бромкамфоры, новокаина гидрохлорида и др.

Титриметрические методы осаждения основаны на применении при титровании реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых соединений. От гравиметрического метода осаждения они отличаются тем, что при титровании к определяемому веществу прибавляют эквивалентное количество осадителя в виде стандартного раствора. Содержание определяемого компонента (вещества) рассчитывают по величине объема титранта, израсходованного на осаждение определяемого вещества.

В количественном анализе могут быть использованы только те реакции, которые отвечают следующим требованиям:

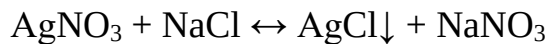
1. Реакция между определяемым веществом и стандартным раствором (титрантом) должна протекать в условиях, обеспечивающих образование осадка с минимальной растворимостью ($S \leq 10^{-5}$ моль/дм³).
2. Реакция образования осадка должна протекать быстро, количественно, стехиометрично. При этом не должно наблюдаться образование пересыщенных растворов.
3. Должна быть возможность выбора индикатора для фиксирования конечной точки титрования.
4. Явления адсорбции и соосаждения не должны влиять на результаты определения.

Методы осаждения дают возможность количественно определять соединения, анионы которых образуют осадки с катионами:

- | | |
|-----------|---|
| - серебра | $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$ |
| - ртути | $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ |
| - бария | $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ |
| - свинца | $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow$ |

- цинка $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-} \rightarrow \text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow$

Аргентометрия. Аргентометрический титриметрический метод анализа основан на применении в качестве осадителя стандартного раствора серебра нитрата для осаждения Cl^- , Br^- , I^- и др.:



Стандартный раствор 0,1 моль/дм³ нитрата серебра может быть приготовлен:

- как первичный стандартный раствор;
- как вторичный стандартный раствор.

Способы определения конечной точки титрования. В методе аргентометрии используют как безындикаторные, так и индикаторные способы фиксирования конечной точки титрования:

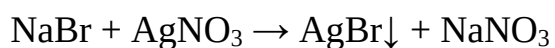
1. Безындикаторные способы.

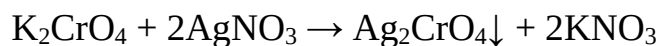
Хлорид – ионы определяют по так называемому способу равного помутнения (метод Гей-Люссака). При этом анализируемый раствор титруют стандартным раствором серебра нитрата, конец титрования определяют путем отбора двух проб титруемого раствора в две пробирки вблизи конечной точки титрования: в одну из них прибавляют каплю стандартного раствора нитрата серебра, в другую – каплю стандартного раствора хлорида натрия такой же концентрации. В недотитрованном растворе появляется помутнение в пробирке с серебра нитратом, в перетитрованном – в пробирке с натрия хлоридом. В конечной точке титрования раствор в обеих пробирках имеет одинаковое помутнение.

2. Индикаторные способы.

В зависимости от применяемого индикатора в аргентометрии различают следующие методы:

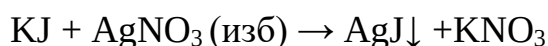
- метод Мора, основанный на реакции между ионами серебра и галогенид – ионами в присутствии индикатора - раствора калия хромата, дающий с ионами серебра красно-бурый осадок хромата серебра:



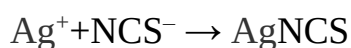
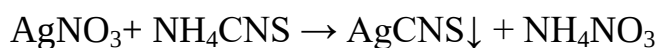


Когда определяемые галогенид-ионы практически полностью осаждаются в виде AgHal , только тогда начинает выпадать кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 ; это и будет конечная точка титрования.

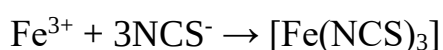
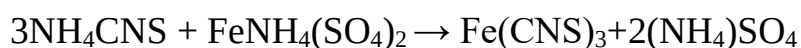
- метод Фольгарда. Обратное титрование по методу Фольгарда используют для определения галогенидов, йодидов и бромидов. К раствору испытуемого вещества-галогенида прибавляют точно отмеренный объем избытка титрованного раствора серебра нитрата, образуется осадок белого цвета:



Непрореагировавший остаток раствора серебра нитрата титруют стандартным раствором аммония тиоцианата в присутствии индикатора:



Индикатором в этом методе являются ионы железа(III) (раствор железоммонийных квасцов) $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В конце титрования при добавлении избытка раствора аммония тиоцианата, испытуемый раствор окрашивается в красный цвет.



Окислительно-восстановительное титрование

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на использовании реакций окислительно-восстановительных процессов.

Методы окислительно-восстановительного титрования пригодны для определения многих органических соединений, в том числе фармацевтических препаратов, подавляющее большинство которых являются потенциальными восстановителями.

В зависимости от свойств используемого титранта различают оксидиметрию и редуктометрию.

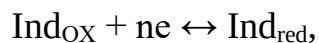
Оксидиметрия - метод определения восстановителей путем титрования их стандартными растворами окислителей. Например, в перманганатометрии в качестве титранта используют раствор калия перманганата, в броматометрии - раствор калия бромата, в хроматометрии - раствор калия хромата (дихромата).

Редуктометрия - метод определения окислителей путем титрования их стандартными растворами восстановителей. Например, в гидразинометрии в качестве титранта используют раствор гидразина гидрохлорида, в аскорбинометрии - раствор аскорбиновой кислоты, в феррометрии - растворы солей железа (II).

Определение конечной точки титрования в редокс-методах осуществляют безиндикаторным методом или с помощью специфических и редокс-индикаторов.

Безиндикаторные методы используют в том случае, когда титрант окрашен, а продукт его реакции бесцветный (перманганатометрия), или в том случае, когда продукт реакции имеет интенсивную окраску (броматометрия).

К специфическим индикаторам относят крахмал, используемый в йодометрии и образующий с йодом продукт адсорбции интенсивно синего цвета. Обратимые редокс-индикаторы - это индикаторы, которые видимо и обратимо изменяют свою окраску в зависимости от изменения окислительно-восстановительного потенциала системы. Таким образом, в растворе редокс-индикатора существует равновесие между окисленной и восстановленной формами, имеющими разную окраску:



где Ind_{ox} - окисленная, а Ind_{red} - восстановленная формы индикатора, n - количество электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе.

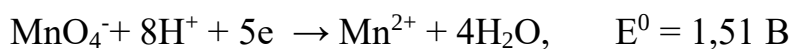
Перманганатометрия — метод, основанный на использовании калия перманганата в качестве титранта для определения соединений, которые обладают восстановительными свойствами.

Перманганатометрическое титрование — фармакопейный метод анализа. Он широко применяется для анализа восстановителей: катионов Fe^{2+} , Cu^{+} , Mn^{2+} , Sn^{2+}

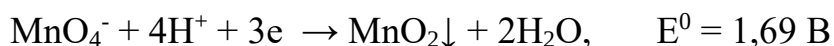
и др.; анионов NO_2^- , SCN^- , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, а также ряда лекарственных препаратов – пероксида водорода H_2O_2 , пероксида магния MgO_2 , дубильных веществ и др. Его используют для определения ионов железа в клиническом и фармацевтическом анализах. В клиническом анализе методом перманганатометрии определяют содержание мочевой кислоты в моче и крови, кальция в сыворотке крови и оксалатах, окислительного фермента каталазы и сахара в крови, легкоокисляющихся органических соединений (щавелевой, винной, яблочной, лимонной кислот).

Продукты восстановления перманганат-ионов могут быть различными в зависимости от pH среды:

- в сильноокислой среде:



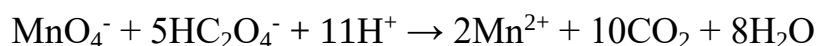
- слабоокислой или нейтральной среде:



- слабощелочной среде:



Для анализа чаще всего используют окислительные свойства MnO_4^- в сильноокислой среде, так как продуктом их восстановления в этом случае являются бесцветные ионы Mn^{2+} (в отличие от бурого осадка MnO_2), которые не мешают наблюдать изменение окраски титруемого раствора от избыточной капли титранта. Титрант метода - раствор перманганата калия - готовят как вторичный стандартный раствор и стандартизуют по стандартным веществам: щавелевой кислоте, оксалату натрия, оксиду мышьяка (III), соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

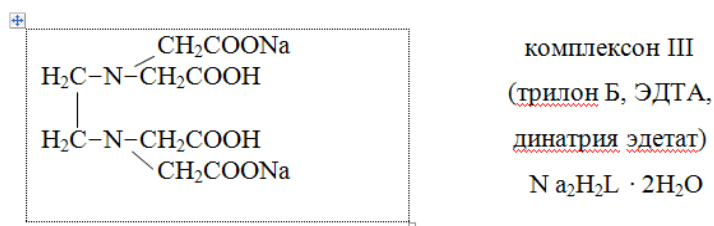


В перманганатометрии обходятся без применения специального индикатора, так как сам перманганат имеет интенсивную окраску, а его избыточная капля вызывает появление исчезающей в течение 30 с розовой окраски раствора.

Комплексонометрическое титрование

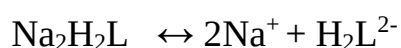
В аналитической химии широко применяется метод анализа, основанный на использовании реакций, сопровождающихся образованием внутрикомплексных (хелатных) соединений с органическими соединениями - комплексоном. Комплексоном называют аминополикарбоновые кислоты и их производные.

Наиболее распространенным комплексоном является динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты:

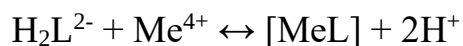
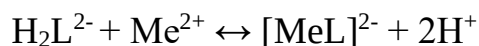


Комплексонометрия (трилонометрия) - титриметрический метод анализа, основанный на реакциях взаимодействия комплексонов (чаще всего трилона Б) с катионами щелочно-земельных и тяжелых металлов, которые приводят к образованию растворимых в воде бесцветных прочных внутрикомплексных соединений. Трилон Б (комплексон III) образует внутрикомплексные соединения с катионами металлов за счет валентных связей с карбоксильными группами, вытесняя из них атомы водорода, а также за счет координационных связей ионов-комплексообразователей с атомами азота.

В растворе трилон Б диссоциирует на ионы:



Схематически реакции комплексообразования с катионами, имеющими различные степени окисления, можно представить следующими уравнениями:

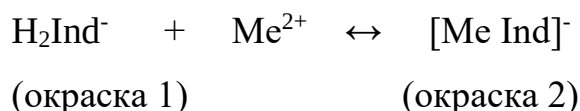


Во всех случаях независимо от степени окисления катионов они реагируют с комплексоном в соотношении 1: 1.

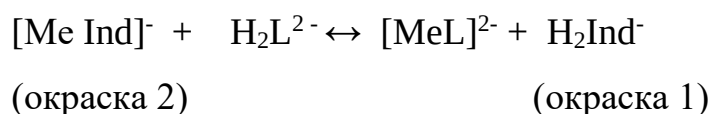
В качестве титранта используют растворы 0,1; 0,05 или 0,02 моль/дм³ трилона Б.

Приготовление стандартного раствора трилона Б: динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б, комплексон III, динатрия эдетат) гигроскопична, поэтому из нее готовят вторичный стандартный раствор, а затем определяют его точную концентрацию по стандартным веществам - химически чистым Zn, ZnO, CaCO₃. Стандартизуют приготовленный раствор трилона Б также по стандартным растворам ZnSO₄ или MgSO₄.

При комплексонометрическом титровании используют металлохромные индикаторы (металлоиндикаторы). Металлоиндикаторы - это органические красители (мурексид, эриохром черный Т, эриохром сине-черный Б, цинкон и др.), которые образуют с определяемыми ионами растворимые в воде окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплекс катиона металла с трилоном Б. При этом комплекс катиона с индикатором и свободный индикатор имеют различную окраску:



При комплексонометрическом титровании к анализируемому раствору прибавляют металлоиндикатор, который образует с определяемыми катионами комплекс, имеющий определенную окраску. В процессе титрования трилоном Б комплекс катионов металла с индикатором разрушается и образуется бесцветный, очень прочный комплекс катионов с трилоном Б, а в раствор переходят ионы свободного индикатора:



Конечную точку титрования определяют по собственной окраске индикатора (окраска 1).

Ошибки в количественном анализе

Любое измерение имеет определенную ошибку, связанную с точностью измерительной аппаратуры, особенностями метода и случайными причинами. Во время анализа возникают ошибки при выполнении отдельных операций (взятии

навески, растворении и т. д.). Ошибки в количественном анализе делятся на систематические, случайные и промахи.

Систематические ошибки вызывают однотипные (одного знака) отклонения от истинного значения. Они зависят от особенностей данного метода анализа (методические ошибки), неточности измерений (инструментальные ошибки), недостаточной чистоты реагентов (реактивная ошибка), индивидуальных особенностей самого аналитика. Их можно выявить, уменьшить или внести поправки.

Случайные погрешности не имеют определенного знака, в их появлении отсутствуют любые закономерности. Их нельзя устранить введением каких-либо поправок, но они могут быть значительно уменьшены при повышении тщательности работы и увеличении числа параллельных определений.

Промахи — это грубые погрешности, возникающие при неверных измерениях, расчетах, неправильных записях и т. д. При обработке экспериментальных данных результаты с грубыми ошибками должны быть выявлены и отброшены.

По способу выражения погрешности количественных определений делят на абсолютные и относительные.

Абсолютной ошибкой (Δx_i) называют разность между полученным результатом (X_i) и истинным значением величины ($X_{\text{ист}}$), которую определяют как $\Delta x_i = X_i - X_{\text{ист}}$.

Относительной ошибкой называется отношение абсолютной ошибки к истинному значению определяемой величины, выраженное в процентах:

$$X = (\Delta x_i / X_{\text{ист}}) \cdot 100.$$

Задания для выполнения контрольной работы

222. Сформулируйте закон эквивалентов. Напишите математические выражения закона эквивалентов. Хлорид кальция широко используется в лечебной практике. Определить, сколько грамм кристаллического $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и воды потребуется для приготовления 100 мл 3%-го раствора (плотность=1г/мл). Рассчитать

молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр этого раствора.

223. В качестве вяжущего и асептического средства в медицине используют хлорид цинка. Определить молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, содержащего 5 г хлорида цинка в 100 г раствора (плотность=1г/мл).

224. С помощью перманганата калия можно лечить змеиные укусы при отсутствии специальной сыворотки. Для этого в место укуса вводят шприцем 0,5 – 1,0 мл 1%-ного раствора перманганата калия. Рассчитать массу перманганата калия и объем воды, необходимые для приготовления 75 мл такого раствора, имеющего плотность 1,005 г/мл.

225. Что такое индикаторы? Какую окраску имеет метилоранж при $\text{pH} \leq 3,1$; при $\text{pH} \geq 4,4$? В каком случае титрования можно применять данный индикатор?

226. Типичные случаи титрования в методе нейтрализации. Сколько граммов гидроксида бария было в растворе, если на нейтрализацию этого раствора израсходовано 25 мл 0.8н раствора HCl?

227. Какие растворы называются стандартными, стандартизированными? Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, а также титр раствора BaCl_2 , приготовленного растворением соли массой 0,125 г в объеме 350 мл.

228. Что такое титрование, способы титрования, эквивалентная точка титрования? На титрование 25 мл раствора хлорида калия затрачен 22 мл раствора нитрата серебра с титром 0,003588 г/мл. Определить массу хлорид - ионов в растворе.

229. Фиксирование точки эквивалентности в методе нейтрализации титриметрического анализа. Привести примеры. Навеску х.ч. соляной кислоты массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,00 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 18,34 мл NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH и его титр.

230. Какие индикаторы применяются при определениях методом нейтрализации? Определить массу Na_2CO_3 в 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл этого

раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 20,20 мл раствора HCl с концентрацией 0,1010 моль/л.

231. Что такое область перехода индикатора? Сколько граммов HCl содержится в 250,0 мл раствора HCl , если на титрование 20,00 мл этого раствора расходуется 24,37 мл 0,9850 н. раствора AgNO_3 .

232. 1,1622 г поваренной соли растворили в воде и раствор разбавили до 200,0 мл. К 20,00 мл этого раствора прибавили 25,00 мл 0,1000 н. раствора AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 5,080 мл 0,0900 н. раствора NH_4SCN . Определить массовую долю хлорида натрия в образце соли.

233. Дать определение понятий: скачок титрования, точка эквивалентности. Запишите закон эквивалентов для прямого, обратного титрования. Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, а также титр раствора CdCl_2 , приготовленного растворением навески 0,325 г в объеме 1000 мл.

234. Что такое титрование, титрант, аликвота? Чем отличаются понятия «точка эквивалентности» и «конечная точка титрования»? Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, а также титр раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, приготовленного растворением соли массой 0,115 г в объеме 350 мл.

235. Описать принцип аргентометрического титрования по Фольгарду. В какой среде и почему проводится такое титрование? Какова молярная концентрация эквивалента и титр хлороводородной кислоты, если на нейтрализацию 20 мл ее раствора израсходовано 30 мл раствора гидроксида натрия $C_{\text{H}}(\text{NaOH})=0,15$ моль/л.

236. Классификация титриметрических методов анализа по типу реакций. Привести примеры. Навеску х.ч щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) массой 3,1513 г растворили в мерной колбе объемом 500 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора затратили 24,36 мл раствора NaOH . Рассчитать $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$ и $T(\text{NaOH})$.

237. К раствору, содержащему 0,2266 г технического хлорида магния, прилили 25,00 мл 0,1121 н. AgNO_3 , избыток которого оттитровали 11,10 мл 0,0579 н. NH_4SCN . Вычислить массовую долю (%) MgCl_2 в образце.

238. Редоксиметрия, сущность метода. Классификация метода редоксиметрии по типу титранта. Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию

эквивалента, а также титр раствора $Zn(NO_3)_2$, приготовленного растворением соли массой 0,74 г в объеме 750 мл.

239. Осадительное титрование, сущность метода. Классификация осадительного титрования по типу титранта. Какая масса KCl содержится в 50,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его израсходовали 17,00 мл 0,05252 н. $Hg_2(NO_3)_2$?

240. Техника титрования. Какая масса KCl содержится в 350,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его израсходовали 24,00 мл 0,1050 н раствора $AgNO_3$?

241. Комплексонометрическое титрование, сущность метода. Применение комплексонометрии. Для определения общей жесткости было взято 25,00 мл воды и на ее титрование израсходовано 2,20 мл раствора трилона Б ($C_n = 0,05$ моль/л). Какова жесткость (в °Ж) анализируемой воды? Какая вода по степени жесткости?

242. Перманганатометрия. Сущность и реакции метода. Фиксирование конечной точки титрования. Условия проведения перманганатометрических определений. Рассчитать C_n раствора $KMnO_4$ в кислой, нейтральной, щелочной среде, если его титр равен 0,0320 г/см³.

243. Индикаторы кислотно-основного титрования. Объяснить, почему эти индикаторы меняют окраску в процессе титрования. Определить молярную концентрацию гидроксида калия, если на титрование 15,00 мл его израсходовано 18,70 мл раствора HCl с титром, равным 0,002864 г/мл.

244. Что такое комплексоны и для чего они применяются? Определить объем (мл) 0,1 н раствора трилона Б израсходованного при определении жесткости воды методом комплексонометрии, если объем пробы воды равен 100 мл. Общая жесткость $Ж^\circ = 3^\circ$.

245. В каком из перечисленных титрований точка эквивалентности лежит при $pH=7$, $pH>7$:

а) $KOH + HCl$ б) $CH_3COOH + NaOH$ в) $HClO_4 + NaOH$ г) $NH_4OH + HCl$. Ответ обосновать.

246. Классификация методов титриметрического анализа: кислотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное, комплексонометрическое. Привести примеры. Сколько граммов H_3PO_4 содержится в данном растворе, если

на титрование его с фенолфталеином затрачено 25,50 мл 0,2000 н раствора NaOH?.

247. В какой области pH (кислой, нейтральной, щелочной) лежит точка эквивалентности при титровании раствора: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой. Ответ обосновать.

248. К водному раствору Na_2SO_3 добавили 25,00 мл 0,1 н. раствора I_2 . На титрование избытка йода пошло 4,00 мл 0,09 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить массу сульфита натрия.

249. В чем заключается метод определения общей жесткости с помощью комплексона III?

Вычислить массу муравьиной кислоты, содержащейся в 100 мл раствора, если на титрование 20 мл этого раствора было израсходовано 12,25 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,3550 моль/л.

250. В чем сущность осадительного титрования по методу Мора? Для определения, каких ионов он используется? Рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, а также титр раствора H_2SO_4 , приготовленного растворением кислоты массой 0,752 г в объеме 600 мл.

251. Способы титрования: прямое, обратное титрование, титрование заместителя. Расчет результатов титриметрического определения. Какая масса NaCl содержится в 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его израсходовали 16,45 мл 0,0500 М AgNO_3 ?

252. Первичные стандарты, требования, предъявляемые к ним. Фиксаналы. Вторичные стандарты. Навеску х.ч щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) массой 3,1513 г растворили в мерной колбе объёмом 500 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора затратили 24,36 мл раствора NaOH. Рассчитать С эк (NaOH) и Т (NaOH).

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА, ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ АНАЛИЗА

Химическую посуду, предназначенную для работы в аналитической лаборатории, можно условно разделить на две группы: посуда общего назначения и посуда специального назначения. К посуде общего назначения относят ту, которая обязательно присутствует в лаборатории, и без которой нельзя провести многие работы по анализу, это пробирки, стаканы, колбы, воронки простые и делительные, колбы Бунзена и Эрленмейера (конические), холодильники и др. К посуде специального назначения относят: аппарат Киппа, склянки Тищенко, дефлегматоры, пикнометры, ареометры, приборы для определения температур плавления и кипения и др. К мерной посуде относят: мерные цилиндры, пипетки и бюретки, мерные колбы.

Пробирки (рис.13): обычно применяют стеклянные цилиндрические и конические вместимостью 2-10 мл. Цилиндрические пробирки используют для проведения качественных реакций, а конические — для реакций осаждения (разделение ионов и отделение раствора от осадка центрифугированием).



Рис. 13. Пробирки конические и цилиндрические

Бюксы стеклянные (рис.14) с притертыми крышками служат для взвешивания, высушивания твердых и жидких веществ, а также для их хранения.



Рис. 14. Бюксы

Воронки стеклянные (рис.15) служат для переливания жидкостей и титрования. При необходимости разделения несмешивающихся жидкостей используют делительные воронки, которые представляют собой толстостенные цилиндры, на ножке которых расположен кран. Верхняя часть воронки закрывается пробкой.



6

Рис. 15. Воронка для фильтрации (а), делительная воронка (б)

Капельницы (рис. 16) используют в основном для хранения индикаторов, а также для отмеривания жидкостей каплями.

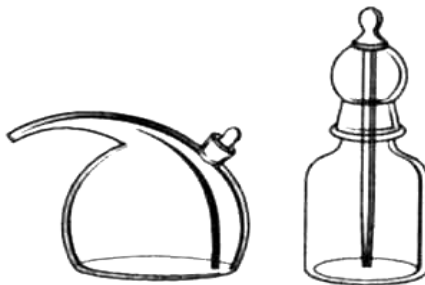


Рис. 16. Капельницы

Мерные цилиндры (рис. 17а) и стаканы (рис. 17б) служат для приблизительного измерения объемов вспомогательных растворов, приготовления растворов неточной концентрации. Мерные цилиндры и стаканы непригодны для точного измерения объемов! Цилиндры могут быть калиброваны на вливание (снизу вверх) и на выливание (сверху вниз);



Рис. 17. Цилиндры (а), стаканы (б)

Мерные колбы (рис. 18) служат для измерения точных объемов, рассчитанных на вливание, и приготовления растворов точной концентрации. Также их используют для точного разбавления (разведения) растворов. Мерные колбы представляют собой круглые плоскодонные сосуды с длинным узким горлышком. На боковой поверхности колбы обозначены ее объем (соответствующий кольцевой метке на горлышке) и температура, при которой измерялась вместимость. Мерные колбы изготавливаются объемом от 25 мл до 2 л.

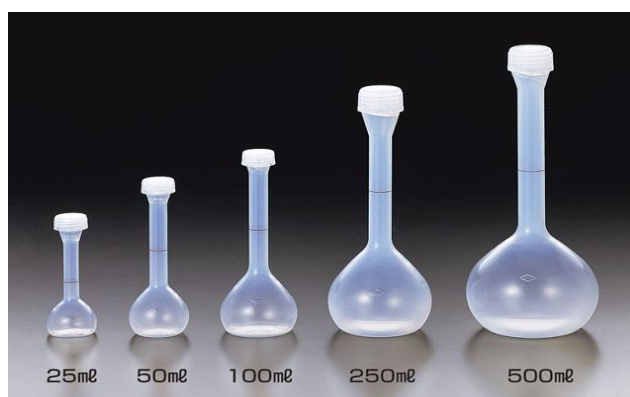


Рис. 18. Мерные колбы

При пользовании мерной колбой необходимо держать ее только за горлышко выше кольцевой метки. Для правильного наполнения колбу держать так, чтобы метка находилась точно на уровне глаз, сливаясь для наблюдателя в одну линию (в этом положении кольцевая метка видится отрезком прямой). Окончательно уровень раствора доводить по нижней части вогнутого мениска до кольцевой метки, то есть до тех пор, пока нижняя часть мениска не станет касаться метки (см. рис. 19).

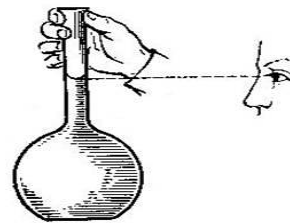


Рис. 19 Установка уровня

После доведения уровня жидкости до метки мерную колбу закрывают пробкой и, придерживая ее, многократно перемешивают полученный раствор, переворачивая колбу вверх-вниз.

Колбы химические (рис. 20) бывают круглодонные и плоскодонные (конические Эрленмейера и круглые). Последние широко используются в аналитической практике. Служат для проведения титриметрического анализа, перенесения в них аликвоты, хранения жидких реактивов и растворов. Круглодонные колбы применяют для нагревания жидкостей и растворов.

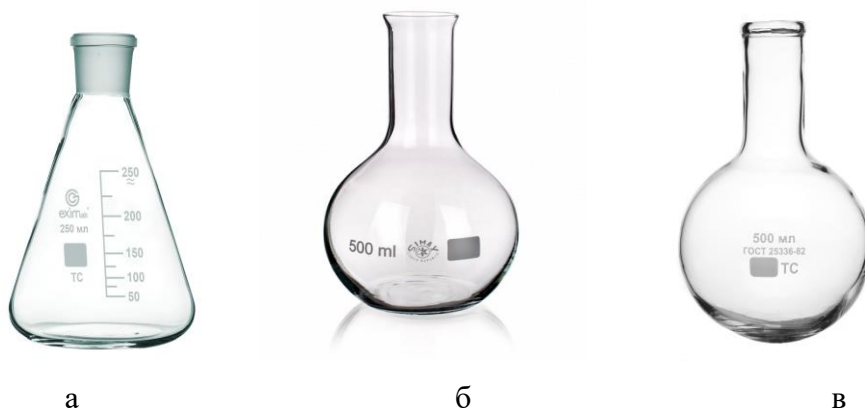


Рис. 20. Колбы: коническая (а), круглая плоскодонная (б), круглодонная (в)

Бюретки (рис. 21) предназначены для точного измерения объема раствора (титранта), пошедшего на титрование. Они представляют собой узкие стеклянные трубки со шкалой, калиброванной на выливание, объемом 25, 50 или 100 мл, с ценой деления 0,1 мл. Для измерения малых объемов жидкостей применяются бюретки емкостью от 1 до 10 мл (с ценой деления 0,01 мл). Такие бюретки

называются микробюретками. Чаще всего используют бюретки объемом 25 мл. Нижняя часть бюретки закачивается суженным концом, на котором имеется зажим, либо пришлифованный стеклянный кран, либо резиновая трубка с присоединенной стеклянной трубкой, оттянутой в капилляр (“носик”). Объем капли жидкости, вытекающей из бюретки, зависит от диаметра отверстия капилляра и составляет 0,02 - 0,05 мл.

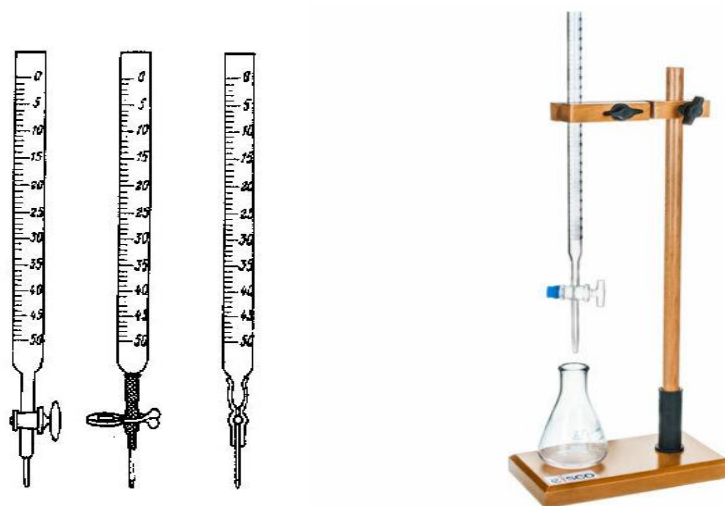


Рис.21. Бюретки

При пользовании бюреткой необходимо:

1. Укрепить бюретку в штативе (рис. 11) строго вертикально.
2. Наполнить бюретку раствором через воронку, после чего воронку сразу же убрать (оставлять воронку в бюретке нельзя). предварительно ополоснуть (2–3 раза) бюретку рабочим раствором (титрантом).
3. Заполнить бюретку раствором выше нулевого деления.
4. Удалить воздух из нижнего конца бюретки (“носика”), полностью заправив его раствором (для этого поднять вверх стеклянный наконечник и отжать зажим).
5. Установить уровень жидкости в бюретке на нулевое деление по нижней части вогнутого мениска.
6. При титровании опустить нижний конец бюретки в колбу для титрования так, чтобы он был направлен в центр колбы.



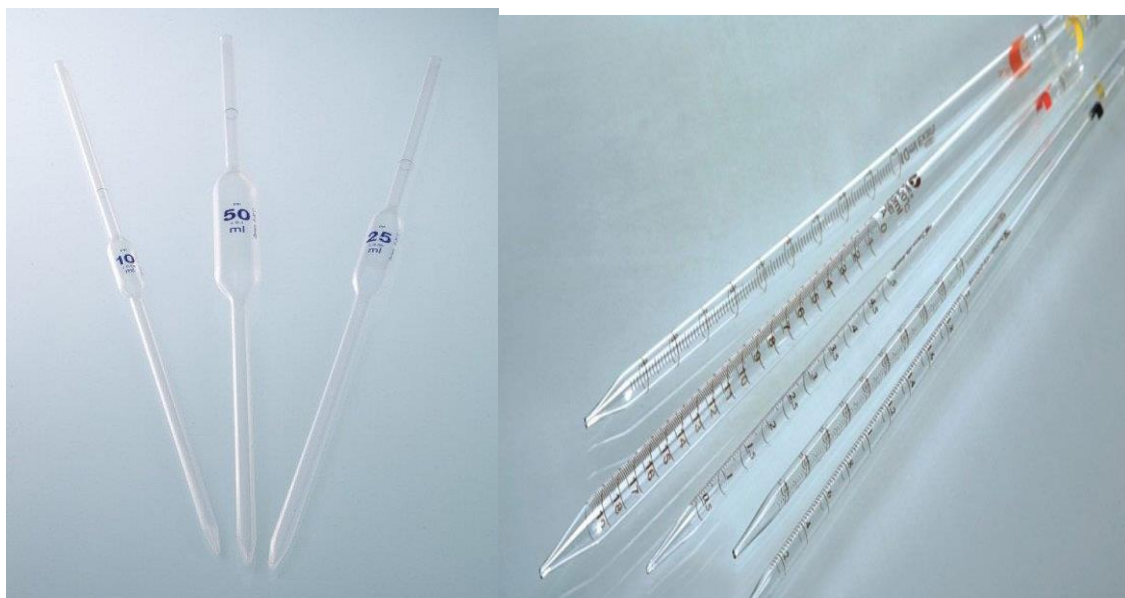
Рис. 22. Штатив

7. При титровании сливать раствор (титрант) в колбу постоянно перемешивая ее содержимое вращательными движениями руки.
8. Титрование прекратить, когда произойдет резкое изменение окраски раствора в колбе для титрования от приливания одной (последней) капли титранта.
9. При титровании жидкость из бюретки выливать медленно (по каплям), особенно в конце титрования.
10. При всех отсчетах по бюретке располагать глаза строго на уровне нижней части вогнутого мениска.
11. По окончании работы раствор вылить из бюретки, промыть ее водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной; в нерабочем состоянии бюретка должна быть заполнена дистиллированной водой.

Мерные пипетки используются для точного отмеривания порций растворов требуемого объема (рис. 23). Традиционные стеклянные пипетки бывают двух типов: на фиксированный объем и градуированные. Пипетки первого типа (пипетки Мора) (рис. 23а) представляют собой длинные узкие трубки с расширением в середине и оттянутым в капилляр нижним концом, в верхней узкой части имеют кольцевую метку, до которой их заполняют жидкостью. Пипетки Мора изготавливают объемом от 1 до 100 мл. Градуированные пипетки (рис. 23б) похожи на бюретки и имеют измерительную шкалу, калиброванную на выливание или наполнение.

При пользовании пипеткой необходимо:

- дважды ополоснуть ее исследуемым раствором для удаления капель воды;
- нижний конец пипетки глубоко погружают в раствор и через верхний конец с помощью груши осторожно засасывают раствор. При этом нужно добиться, чтобы раствор заполнил пипетку выше метки приблизительно на 2 - 3 см;
- затем быстро плотно закрывают верхнее отверстие пипетки пальцем и вынимают ее из раствора;
- осторожно манипулируя пальцем, выпускают лишний раствор до тех пор, пока нижний край мениска не достигнет метки. Потом палец снова плотно прижимают к отверстию.
- наполненную таким образом пипетку переносят в другой сосуд, открывают верхнее отверстие и дают жидкости стечь.



а

б

Рис. 23. Пипетки: Мора (а) и градуированные (б)

ПРИБОРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Баня водяная (рис. 24) применяется для нагревания растворов до 100°C. Бани бывают различных конструкций, со съемными кольцами для размещения колб, фарфоровых чашек, стаканов, пробирок.



а



б

Рис. 24. Бани водяные:

а – со снимаемыми кольцами; б – с отверстиями для колб

Муфельная (или тигельная) электрическая печь (рис.25) используется для прокаливания осадков. Обычно применяют печь, которой можно прокалывать одновременно от 12 до 25 тиглей с осадками. Температура муфельной (или тигельной) печи может достигать $800 \div 1200$ °С (и выше). Муфельные печи включают в электрическую сеть через реостат, позволяющий регулировать температуру.

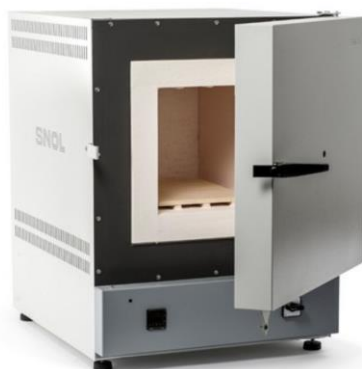


Рис. 25. Муфельная (или тигельная) электрическая печь

Центрифуга (рис.26) служит для отделения осадка от раствора. Она представляет собой металлический барабан, в котором на роторе электродвигателя укреплена пластина с гильзами (гнездами) для пробирок. Отделение осадков происходит под действием центробежной силы, развиваемой при быстром вращении ротора (до 1000 об/мин). Для

безопасности работы барабан центрифуги закрывается крышкой, которая удерживается специальными зажимами



Рис. 26. Центрифуга

Шкафы сушильные электрические (рис.27) незаменимы для высушивания осадков и химической посуды. Шкафы снабжены терморегулятором, который автоматически поддерживает необходимую температуру внутри шкафа. Температура контролируется термометром и ретируется переключателем. Внутри шкафа имеются полки с отверстиями, в которые помещают колбы, воронки с осадками.

Современная лаборатория химического анализа оснащена множеством специфичных приборов и разнообразным оборудованием. Со всеми приборами, а также с назначением их и правилами работы следует предварительно хорошо ознакомиться; многие из них требуют основательного изучения и практического освоения.



Рис. 27. Шкаф сушильный

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Номенклатура кислот и средних солей

Название кислоты	Формула	Название соли	
		русская номенклатура	межд. номенклатура
Азотистая	HNO_2	Азотистокислые	Нитриты
Азотная	HNO_3	Азотнокислые	Нитраты
Борная (орто)	H_3BO_3	Борнокислые	Бораты
Бромисто-водородная	HBr	Бромистые	Бромиды
Двухромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Двуххромовокислые	Дихроматы
Иодоводородная	HI	Йодистые	Иодиды
Кремневая	H_2SiO_3	Кремнекислые	Силикаты
Марганцовая	HMnO_4	Марганцовокислые	Перманганаты
Серная	H_2SO_4	Сернокислые	Сульфаты
Сернистая	H_2SO_3	Сернистокислые	Сульфиты
Сероводородная	H_2S	Сернистые	Сульфиды
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлористые	Хлориды
Угольная	H_2CO_3	Углекислые	Карбонаты
Уксусная	CH_3COOH	Уксуснокислые	Ацетаты
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	Фосфорнокислые (орто)	Фосфаты (орто)
Фосфорная (мета)	HPO_3	Фосфорнокислые (мета)	Фосфаты (мета)
Фтороводородная (плавиковая)	HF	Фтористые	Фториды
Хлорноватистая	HClO	Хлорноватистокислые	Гипохлориты
Хлористая	HClO_2	Хлористокислые	Хлориты
Хлорноватая	HClO_3	Хлорноватокислые	Хлораты
Хлорная	HClO_4	Хлорнокислые	Перхлораты
Хромовая	H_2CrO_4	Хромовокислые	Хроматы
Цианисто-водородная (синильная)	HCN	Цианистые	Цианиды
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Щавелевокислые	Оксалаты

Основания — сложные вещества, содержащие гидроксильную группу и катион металла.

Кислоты — сложные вещества, содержащие катион водорода и анион кислотного остатка.

Соли — сложные вещества, содержащие катион металла или аммония NH_4^+ и анион кислотного остатка.

Таблица 2

Термодинамические характеристики некоторых

веществ (стандартные условия)

Вещество	$\Delta H_{\text{образования}}^0$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/К·моль	ΔG^0_{298} кДж/моль
AgBr (к)	-100,4	107,1	-96,9
AgCl (к)	-127,0	96,3	-109,8
Al ₂ O ₃ (к)	-1675,7	50,9	-1582,3
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3441,8	239,2	-3100,9
Br ₂ (г)	30,9	245,5	3,1
C(графит)	0	5,7	0
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Ca (т)	0	0	41,6
CaCl ₂ (к)	-795,9	108,4	-749,4
CaCO ₃ (к)	-1206,8	91,7	-1128,4
CaO (г)	-635,1	38,1	-603,5
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Fe (к)	0	27,3	0
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄	-1117,1	146,2	-1014,2
FeS ₂ (к)	-178,2	52,9	-166,9
H ₂ (г)	0	130,5	0
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (ж)	-285,83	70,08	-237,25
HCl (г)	-92,31	186,79	-95,3
HI (г)	26,57	206,48	1,78
H ₂ S (г)	-20,9	205,69	-33,8
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NO (г)	90,3	210,6	86,6
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
NH ₄ NO ₃	-365,7	151,1	-184,0
O ₂ (г)	0	205,0	0
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₂ Cl ₂ (г)	-363,2	311,3	-318,9
PCl ₃ (ж)	-311,7	218,49	-274,49
PCl ₅ (г)	-366,9	364,4	-297,1
I ₂ (к)	0	116,1	0
Ti (к)	0	30,63	0
TiO ₂ (к)	-943,9	50,33	-888,6
C ₆ H ₁₂ O ₆	-2222,1	360,2	-1544,7
C ₂ H ₅ OH	-276,9	160,7	-174,1

Таблица 3

Относительная электроотрицательность элементов (по Полингу)

Группа							
1	2	3	4	5	6	7	8
H 2.1							
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.6	Cl 3.0	
K 0.9	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.7	Fe 1.9 Co 1.9 Ni 1.9
Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.6	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2 Rh 2.2 Pd 2.2
Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Li 1.0–1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2 Ir 2.2 Pt 2.2
Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.9	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-Md 1.1–1.2					

Таблица 4

Деление электролитов по силе

Сильные $\alpha \geq 30\%$	Средней силы $3\% < \alpha < 30\%$	Слабые $\alpha < 3\%$
		H ₂ O
Кислоты		
HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₃ , HClO ₄ , HMnO ₄ , H ₂ CrO ₄	HF, HClO ₂ , H ₃ PO ₄	H ₂ S, H ₂ SO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , HCN, HNO ₂ , CH ₃ COOH, HClO, H ₃ BO ₃
Основания		
NaOH, KOH, RbOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , CsOH	LiOH, Mg(OH) ₂	NH ₄ OH, Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ и все остальные гидроксиды
Соли		
NaCl, Al ₂ (SO ₄) ₃ и многие другие с ионной кристалли- ческой решеткой	Различные соли в зависимости от разбавления раствора	Mg(CN) ₂ , ZnCl ₂ , HgCl ₂ , Fe(SNC) ₃ и другие соли многозарядных ионов

Таблица 5

Растворимость солей, кислот и гидроксидов (оснований) в воде

Катионы	Анионы											
	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		р	р	р	р	р	р	р	р	н	р	р
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	р	р
Ba ²⁺	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	р	р
Ca ²⁺	м	р	р	р	м	н	м	н	н	н	р	р
Mg ²⁺	н	р	р	р	м	н	р	н	н	-	р	р
Al ³⁺	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	м
Mn ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Zn ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Cr ²⁺	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	р
Fe ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	и	н	-	р	р
Fe ³⁺	н	р	р	р	н	-	р	н	-	-	р	р
Co ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Ni ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Sn ²⁺	н	р	р	н	н	-	р	н	-	-	р	р
Pb ²⁺	н	м	м	н	н	н	н	н	н	-	р	р
Cu ²⁺	н	р	р	-	н	н	р	н	-	-	р	р
Ag ⁺	-	н	н	н	н	н	м	н	н	-	р	р
Hg ⁺	.	н	н	н	н	-	м	н	н	-	р	м
Hg ²⁺	-	р	н	н	н	-	р	н	-	-	р	р

Обозначения: р — растворимое вещество; н — нерастворимое; м — малорастворимое; «-» не существует в растворе вследствие гидролиза или не получено.

Таблица 6

Концентрация катионов водорода, гидроксид-ионов, pH и pOH для разбавленных водных растворов кислот, оснований, солей

[H ⁺]	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
[OH ⁻]	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹³	10 ⁻¹²	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

Таблица 7

Кислотно-основная классификация катионов

Показатель	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ (Pb ²⁺)	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , As ⁵⁺ , As ³⁺	Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
Характеристика группы	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды не растворимы в воде и разбавленных кислотах	Сульфаты не растворимы в воде и кислотах	Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды, не растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2 н раствор NaCl	2 н раствор H ₂ SO ₄	Избыток 4 н р-ра NaOH или KOH	Избыток 25%-го р-ра NH ₄ OH	Избыток 25%-го р-ра NH ₄ OH
Характер полученных соединений	Раствор K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	Осадок AgCl, PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂	Осадок BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ (PbSO ₄)	Раствор AlO ₂ ⁻ , CrO ₂ ⁻ , ZnO ₂ ²⁻ , SnO ₃ ²⁻ , AsO ₃ ²⁻	Осадок Mg(OH) ₂ , Mn(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Bi(OH) ₃ , HSbO ₂ , HSbO ₃	Раствор [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Co(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Ni(NH ₃) ₄] ²⁺

Таблица 8

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристики группы
1	Cl^- , Br^- , I^-	AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра практически не растворимы в воде и разбавленной азотной кислоте
2	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически не растворимы в воде
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде
<i>Примечание. В учебных лабораториях работа с соединениями из мышьяка не проводится</i>			

Таблица 9

Классификация титриметрических методов

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-)	HCl NaOH , Na_2CO_3
Окислительно-восстановительное $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Иодатометрия Ванадатометрия Титанометрия Хромометрия	KMnO_4 I_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3 KIO_3 NH_4VO_3 TiCl_3 CrCl_2
Осадительное	Аргентометрия Роданидометрия Меркурометрия	AgNO_3 NH_4CNS $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
Комплексонометрическое	Комплексонометрия	ЭДТА

Таблица 10

Индикаторы метода нейтрализации

Индикатор	Цвет		Область перехода рН - индикаторов	Показатель титрования, рТ	Концентрация индикатора, %. (растворитель)
	в кислоте	в щелочи			
Метиловый оранжевый	Красный	Желтый	3,1-4,4	4	0,05-0,1 (вода)
Метиловый красный	Красный	Желтый	4,4-6,2	5,5	0,2-60 (спирт)
Лакмус	Красный	Синий	5,0-8,0	7,0	1 (вода)
Фенолфталеин	Бесцветный	Малиновый	8,0-10,0	9,0	1-79 (спирт)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Список основной литературы

1. Гельфман, М. И. Неорганическая химия: учебное пособие для вузов/ М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. — 3-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2025. — 528 с. — ISBN 978-5-507-52362-7. — Текст: электронный// Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/448709>
2. Егоров, В. В. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия: учебник для вузов / В. В. Егоров, Н. И. Воробьева, И. Г. Сильвестрова. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2025. — 144 с. — ISBN 978-5-507-51073-3. — Текст: электронный// Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/503599>

Список дополнительной литературы

1. Мартынова Т. В. Неорганическая химия: учебник / Т.В. Мартынова, И.И. Супоничкая, Ю.С. Агеева. — 2-е изд., испр. и доп. - Москва: ИНФРА-М, 2023. — 348 с. + Доп. материалы [Электронный ресурс]. – (Высшее образование: Бакалавриат). – DOI 10/12737/1860987. – ISBN 978-5-16-017553-9. – Текст: электронный. – URL: <https://znanium.com/catalog/product/1860987>
2. Микрюкова Е. Ю. Общая, неорганическая и аналитическая химия: учебное пособие/ Е. Ю. Микрюкова, Т. М. Ахметов, Ч.А. Харисова – Казань: КГАВМ им. Баумана, 2021. – 150с. – Текст: электронный// Лань: электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com/book/177645>

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Общие методические рекомендации по изучению дисциплины	4
Варианты контрольных заданий	6
Методические советы по изучению отдельных тем дисциплины и вопросы контрольных заданий	9
Раздел I. Энергетика химических процессов	9
Тема 1.1 Основные понятия и законы химии	9
Задания для выполнения контрольной работы	14
Тема 1.2. Химическая термодинамика	15
Задания для выполнения контрольной работы	19
Тема 1.3 Химическая кинетика	20
Задания для выполнения контрольной работы	27
Раздел II. Строение атома и периодическая система	29
Задания для выполнения контрольной работы	39
Раздел III. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства	42
Тема 3.1 Способы выражения концентрации	42
Задания для выполнения контрольной работы	45
Тема 3.2 Растворы электролитов. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов	47
Задания для выполнения контрольной работы	52
Тема 3.3 Ионное произведение воды. Гидролиз солей	54
Задания для выполнения контрольной работы	57
Тема 3.4 Окислительно-восстановительные реакции	59
Задания для выполнения контрольной работы	64
Тема 3.5 Комплексные соединения	67
Задания для выполнения контрольной работы	73
Раздел IV. Аналитическая химия. Качественный и количественный анализ	75
Тема 4.1 Качественный анализ	77
Задания для выполнения контрольной работы	88
Тема 4.2 Количественный анализ. Гравиметрия	90
Задания для выполнения контрольной работы	96
Тема 4.3. Титриметрия	98
Задания для выполнения контрольной работы	116
Химическая посуда, используемая при проведении анализа	120
Приборы, используемые при химическом анализе	127
Приложения	130
Библиографический список	137

Составители: Васильцова Ирина Васильевна

Неорганическая и аналитическая химия

методическое пособие по изучению дисциплины и задания для
контрольных работ студентам заочного отделения по направлению подготов-
ки 36.05.01 Ветеринария, 36.03.01 Ветеринарно- санитарная экспертиза

.