

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО СВЯЗИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ ИМ. ПРОФ. М.А. БОНЧ-БРУЕВИЧА» (СПбГУТ)

Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности

**ЛЕКЦИИ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

**«ОБЩАЯ ХИМИЯ»**

**Направление подготовки 05.03.06 Экология и природопользование**

**Разработчик: ст. преподаватель Кондратьева М. В.**

**Санкт-Петербург  
2018**

## Лекция №1. Строение атома.

### Введение

Большую роль в установлении сложной природы атома и расшифровке его структуры сыграло открытие и изучение радиоактивности (явление испускания некоторыми элементами излучения, способного проникать через вещества, ионизировать воздух, вызывать засвечивание фотографических пластинок). Впервые в 1896г. радиоактивность обнаружена А. Беккерелем у соединений урана. Мария и Пьер Склодовские-Кюри обнаружили радиоактивность и у соединений тория, а в 1898 г. они открыли в составе урановых руд присутствие двух новых радиоактивных элементов – полония и радия. Опыты супругов Кюри показали, что атомы радия в процессе радиоактивного излучения распадаются, превращаясь в атомы других элементов, в частности, в атомы гелия. Впоследствии было установлено, что другим продуктом распада радия является инертный газ радон.

В 1903 г. Дж. Томсон предложил модель строения атома, согласно которой атом состоит из положительного ядра и электронов. Развивая эти представления, Э. Резерфорд в 1911г. предложил ядерную модель строения атома. Существенным шагом в развитии представлений о строении атома стала предложенная в 1913г. Н. Бором теория, объединившая, по сути, ядерную модель атома с квантовой теорией света. Основные положения своей теории *Бор сформулировал в виде следующих постулатов*: 1) *электрон может вращаться вокруг ядра только по некоторым определенным круговым орбитам (стационарным орбитам)*; 2) *Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии*; 3) *Излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую*.

В 1900г. М. Планк предположил, что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно. При этом, он определил энергию каждой такой порции как  $E=h*\nu$  (уравнение Планка), где  $\nu$  – частота излучения;  $h=6,626*10^{-34}$  Дж\*с – постоянная Планка. Т.о. согласно *определению Планка квант – это минимальная порция электромагнитного излучения с определенной частотой*. В 1905г. А. Эйнштейн при изучении явления фотоэлектрического эффекта пришел к выводу, что электромагнитная энергия существует только в форме квантов, а излучение представляет собой поток неделимых материальных «частиц» - *фотонов*, энергия которых определяется уравнением Планка. Фотон не является ни частицей, ни волной – ему свойственна корпускулярно-волновая двойственность.

### Атом и его строение

*Атом* любого элемента состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, в целом же атом – система электронейтральная. Атомное ядро состоит из нуклонов: протонов (заряд +1, массовое число 1) и нейтронов (заряд 0, массовое число 1). Заряд ядра, равный порядковому номеру элемента в таблице Д.И. Менделеева, совпадает с числом протонов: массовое число ядра равно суммарному количеству протонов и нейтронов. У одного элемента возможно существование атомов с различным массовым числом ядер – изотопов, т.е. атомов с различным числом нейтронов и одинаковым числом протонов.

Согласно современным представлениям, *электрон* обладает одновременно свойствами волны и частицы, поэтому для описания его поведения нельзя пользоваться

привычными характеристиками, такими как скорость и траектория движения. Вместо этого используют полную энергию электрона (сумма потенциальной и кинетической энергии) и вероятность обнаружения электрона в заданной области пространства.

Состояние электрона в атоме характеризуется волновой функцией, являющейся решением *волнового уравнения Шредингера*. Из математического анализа уравнения вытекает дискретность значений энергии электрона, момента количества орбитального движения и проекции этого момента на выделенное в пространстве направление. Дискретность выражается квантовыми числами: главным –  $n$ , орбитальным –  $l$ , магнитным –  $m_l$ . Четвёртое квантовое число –  $m_s$ , называют спиновым. Волновая функция при определённых значениях трёх квантовых чисел ( $n, l, m_l$ ) описывает состояние электрона, характеризующееся так называемой атомной орбиталью (АО).

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

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

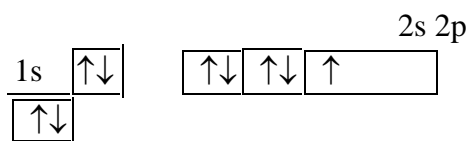
*Орбитальное квантовое число* –  $l$  определяет форму АО и энергетический подуровень (т.е. квантование вытянутости эллиптической орбиты) и может принимать значения от нуля до  $n-1$ .

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

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

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

Строение атома фтора выражается электронной формулой  $1s^2 2s^2 2p^5$  и электронно-графической формулой:



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

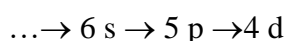
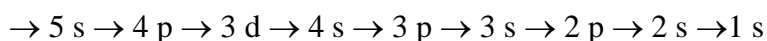
отличаться значением хотя бы одного квантового числа. При переходах электронов с одной орбиты на другую атом поглощает или излучает энергию.

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

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

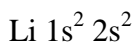


Закономерная последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней в атомах с увеличением порядкового номера элемента выражается *правилами Клечковского*, которые называют правилом суммы  $n + \ell$ . Согласно *I-му правилу Клечковского*, при росте заряда ядра атома последовательное заполнение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

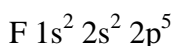


Правила Клечковского позволяют заранее предвидеть появление в периодической системе Д.И. Менделеева рядов из d -, а затем из f - элементов, которые находятся между s - и p - элементами больших периодов.

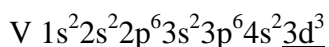
Принадлежность элемента к электронному семейству определяется характером заполнения энергетических подуровней: s- элементы – заполнение внешнего s - подуровня при наличии на предвнешнем уровне двух или восьми электронов, например:



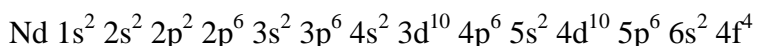
p- элементы – заполнение внешнего p- подуровня, например:



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



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



) на другие валентные подуровни того же уровня, имеющие незаполненные АО. При этом с тех АО, которые в основном (соответствующем минимальной энергии атома) состоянии были заняты полностью, «уходит» по одному электрону последовательно, т.е. возможно несколько возбуждённых состояний. Возбуждение меняет валентное состояние атома (число его неспаренных электронов). Например, валентными электронами атома осмия в основном состоянии являются следующее:  $5d\downarrow$  или частично ( $\uparrow\downarrow$ ). Если на валентных энергетических уровнях имеются вакантные АО, то при возбуждении атома (получении ими порции энергии) становится возможным «разъединение» валентных электронов, то есть их переходы с тех подуровней, где все АО заняты полностью ( $6s^2$ ). Их распределение по квантовым ячейкам:

5d 6s



(атом осмия находится в 4-валентном состоянии).

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

## Лекция №2 Периодический закон и

### периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

В настоящее время *периодический закон* формулируется следующим образом: «*свойства простых веществ, а также свойства и формы соединений элементов находящихся в периодической зависимости от зарядов ядра атомов элементов*».

Периодичность в изменении свойств химических элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, является результатом периодического повторения структуры внешнего электронного слоя, что связано с последовательным заполнением атомных орбиталей в соответствии с принципом наименьшей энергии. Каждый элемент в одно и то же время обладает как набором сугубо индивидуальных свойств, связанных с особенностью строения его атомов, так и совокупностью свойств, сходных со свойствами его электронных аналогов.

Химический элемент – это вид атомов, характеризующихся определённым зарядом ядра равным порядковому номеру в периодической системе. Он может существовать как в форме изолированных атомов или ионов, так и в форме атомов и ионов в составе соединений с другими атомами.

Химические соединения состоят из атомов или ионов, находящихся в связанном состоянии, и характеризуются определённым составом и строением. Они могут существовать в различных формах и состояниях, в виде как кристаллов, так и изолированных молекул.

Периодическая система Д.И. Менделеева – это наглядное графическое изображение периодического закона. Наиболее распространена её так называемая короткопериодная форма.

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА**

Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																
1	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
1	1	H	(H)														He
2	2	Li	Be	B	C	N	O	F									Ne
3	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl									Ar
4	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni						
5	5	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br								Kr	
6	6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd						
7	7	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I							Xe		
8	8	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt						
9	9	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At							Rn		
10	10	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt							
		R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	RO <sub>3</sub>	RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HR								
ЛАНТАНОИДЫ		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
АКТИНОИДЫ		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

s - элементы (розовые)  
 p - элементы (желтые)  
 d - элементы (синие)  
 f - элементы (зеленые)

В структуре таблицы (системы) выделяют периоды, группы и подгруппы.

Периодом называют горизонтальную совокупность элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра. Каждый период начинается s-элементом с конфигурацией внешнего электронного уровня  $ns^1$  и завершающийся р-элементом с конфигурацией внешнего электронного уровня  $ns^2np^6$  (кроме первого периода, который заканчивается гелием –  $1s^2$ ). Номер периода определяется значением главного квантового числа внешнего электронного уровня. Первые три периода называют малыми и состоят они только из s- и р-элементов. Четыре остальных периода называют большими. В составе четвертого и пятого периодов появляются d-элементы, а в шестой и седьмой периоды входят f-элементы. В связи с закономерным изменением электронного строения атомов в пределах малых периодов свойства элементов изменяются резко, в больших периодах – медленно.

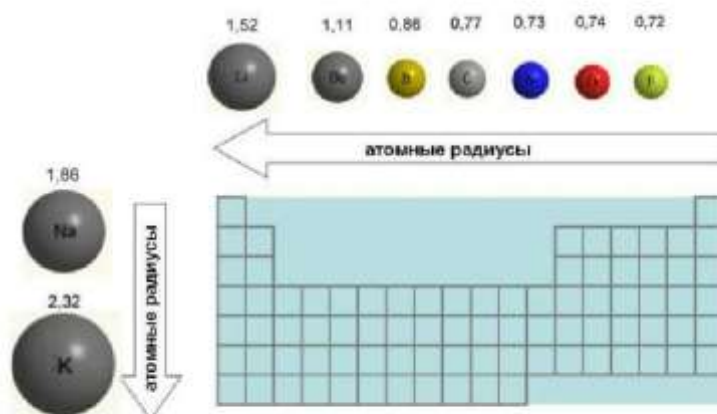
Группой называют совокупность элементов, расположенных в таблице вертикально в порядке возрастания заряда ядра. В периодической системе находится 8 групп т.к. на внешнем электронном уровне не может быть больше восьми валентных электронов. Каждая группа состоит из главной и побочной подгрупп. В состав главных подгрупп входят только s- или р-элементы, а побочных – d- и f-элементы (f-элементы вынесены в отдельные строки внизу таблицы). Атомы элементов одной подгруппы являются полными электронными аналогами, т.е. распределение валентных электронов по уровням полностью совпадает (за некоторыми исключениями, например Nb –  $5s^14d^4$  вместо  $5s^24d^3$ ). Атомы элементов группы в целом не являются полными электронными аналогами.

Рассмотрим характер изменения некоторых свойств элементов с изменением заряда ядра их атомов.

Радиусы атомов элементов и ионов – условные величины. Их обычно вычисляют из межатомных (межядерных) расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также и от характера химической связи между ними и от агрегатного состояния вещества.

Атомные радиусы в периоде с увеличением зарядов ядра в основном уменьшаются (что не исключает локальных максимумов) в связи с увеличением сил кулоновского притяжения. Радиусы одинаково заряженных ионов изменяются по такому же закону. В подгруппе с увеличением заряда ядра атомные и ионные радиусы, как правило, увеличиваются, что связано с увеличением числа электронных уровней.

## Периодическая система элементов



Энергия ионизации ( $I$ ) (потенциал ионизации) в периоде возрастает с ростом заряда ядра (хотя и не монотонно т.к. зависит от энергетического состояния электрона), в главных и третьей побочной подгруппах – убывает сверху вниз в связи с появлением нового энергетического уровня. В остальных побочных подгруппах энергия ионизации возрастает с ростом заряда ядра.

Сродством к электрону ( $E$ ) – называют энергию, которая выделяется при присоединении дополнительного электрона к атому, иону или молекуле. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов. Сродство к электрону зависит не только от заряда атома, но и степени заполнения атомных орбиталей валентных уровней.

Электроотрицательность ( $ЭО$ ) представляет собой обобщенную характеристику элемента, связанную не с электронами на отдельных орбиталях, а с внешними электронами вообще, определяемую как сумма энергии ионизации и сродства к электрону. Под электроотрицательностью понимают относительную характеристику способности атома, притягивать электронную пару. Относительная электроотрицательность в периоде возрастает и уменьшается в подгруппе с ростом заряда ядра. Относительную  $ЭО$  по Полингу определяют как отношение  $ЭО$  элемента к  $ЭО$  атома лития.

Окислительная способность элемента меняется так же как и электроотрицательность, а восстановительная – наоборот.



Плотность простых веществ в периоде обычно проходит через максимум, лежащий примерно по середине периода и закономерно возрастает в подгруппе с ростом заряда ядра.

Основные свойства высших оксидов и гидроксидов элементов в периоде закономерно ослабевают, что связано с увеличением силы притяжения гидроксид-ионов к центральному атому с ростом заряда его ядра и уменьшением атомного радиуса, а в подгруппе, в основном, усиливаются, потому что атомный радиус элементов возрастает.

Кислотные свойства этих соединений изменяются в обратном направлении. Неметаллические свойства в периоде, как правило, усиливаются слева направо, а в подгруппе – ослабевают сверху вниз, металлические – наоборот. Граница между металлами и неметаллами в таблице проходит по диагонали В (бор) – At (астат) таким образом, что все неметаллы находятся в верхней правой части таблицы (исключение составляют d-элементы).

### Основные классы неорганических соединений, номенклатура.

Основными классами неорганических соединений являются *оксиды, кислоты, соли и основания*.

**Оксиды** представляют собой соединения элементов с кислородом. Оксиды подразделяют на солеобразующие и несолеобразующие. Солеобразующие оксиды делят на основные (образуют соли с кислотами), кислотные (образуют соли с основаниями) и амфотерные (образуют соли как с кислотами, так и с основаниями). Основным оксидам отвечают основания, кислотным – кислоты, а амфотерным – гидраты, которые проявляют как кислотные, так и амфотерные свойства. Кислотные оксиды представляют собой ангидриды кислот ( $\text{SO}_2$  – серный ангидрид,  $\text{N}_2\text{O}_5$  – азотный ангидрид).

**Примеры:**  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  – несолеобразующие оксиды;  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  – кислотные оксиды;  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  – основные оксиды и т.д.

В настоящее время общепринятой является международная номенклатура оксидов. Согласно международной номенклатуре в названии оксида указывается валентность элемента:  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  – оксиды меди [II] и [III] соответственно. Существует также русская номенклатура, согласно которой окисью называется единственно возможный оксид элемента, в остальных случаях название дается в соответствии с числом атомов кислорода. Оксиды, в которых элемент проявляет низшую валентность, называются закисями.

**Примеры:**  $\text{MgO}$  – окись магния;  $\text{NiO}$  – одноокись никеля;  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  – полуторокись никеля;  $\text{Cu}_2\text{O}$  – полуокись меди.

Пероксиды (перекиси) металлов являются солями перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и лишь формально относятся к оксидам. Приставка *пер* в названии соединений обычно указывает на принадлежность соединения к перекисным, но существуют исключения: соли кислот  $\text{HMnO}_4$  (перманганаты) и  $\text{HClO}_4$  (перхлораты) перекисными не являются, а приставка *пер* в названии этих соединений указывает на максимальную насыщенность соединений кислородом.

**Гидроксиды (основания)** классифицируют по их силе (сильные – все щелочи кроме  $\text{NH}_4\text{OH}$  и слабые), а также по растворимости в воде (растворимые – щелочи и



нерастворимые). Важнейшими щелочами являются KOH (едкое кали) и NaOH (едкий натр).

В состав **кислот** входит водород, способный замещаться металлом, а также кислотный остаток. Коэффициент  $x$ , отвечающий количеству атомов водорода, а, следовательно, равный валентности кислотного остатка, называют основностью кислоты. Кислоты классифицируют по их силе ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  – сильные кислоты;  $HCN$  – слабая кислота), на кислородсодержащие ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) и бескислородные ( $HCN$ ,  $HI$ ); а также по основности ( $x$ ) -

$HCN$  – одноосновная кислота,  $H_2SO_3$  – двухосновная кислота,  $H_3PO_4$  – трехосновная кислота. Важнейшим свойством кислот является их способность образовывать соли с основаниями. Названия кислот образуют от того элемента, которым образована кислота, при этом названия бескислородных кислот оканчивается словом водород ( $HCN$  – циановодород или синильная кислота). Названия кислородсодержащих кислот образуют от того элемента, которым образована кислота, с добавлением слова кислота ( $H_3AsO_4$  – мышьяковая кислота,  $H_2CrO_4$  – хромовая кислота). В случаях, когда один элемент образует несколько кислот различие между кислотами проявляют в окончаниях названий (на *ная* или *овая* оканчиваются названия тех кислот, в которых элемент проявляет наивысшую валентность; на *истая* или *овистая* оканчиваются названия тех кислот, в которых элемент проявляет валентность ниже максимальной).

**Примеры:**  $HNO_3$  – азотная кислота, а  $HNO_2$  – азотистая кислота;  $H_3AsO_4$  – мышьяковая кислота, а  $H_3AsO_3$  – мышьяковистая кислота.

Одному и тому же оксиду могут соответствовать несколько кислот, при этом наиболее богатая водой форма имеет в названии приставку орто, а наименее богатая – мета (ортофосфорная кислота  $H_3PO_4$  – на одну молекулу ангидрида  $P_2O_5$  приходится три молекулы воды; метафосфорная кислота  $HPO_3$  – на одну молекулу ангидрида  $P_2O_5$  приходится одна молекула воды). Следует также учитывать и то, что ряд кислот имеют исторически сложившиеся названия.

**Соли** являются продуктом замещения водорода в кислоте на металл или гидроксогрупп в основании на кислотный остаток. Нормальные (средние) соли получают при полном замещении; кислые – при неполном замещении водорода кислоты на металл; основные – при неполном замещении гидроксогрупп основания на кислотный остаток. Кислая соль может быть образована только кислотой, основность которой 2 и более, а основная – металлом, заряд которого 2 и более.

**Примеры:**  $NaHS$ ,  $KHCO_3$  – кислые соли (гидросульфид натрия и гидрокарбонат натрия);  $MgOHCl$ ,  $CaOHCl$  – основные соли (хлориды гидрокси магния и кальция);  $NaCl$ ,  $CuS$  – нормальные соли (хлорид натрия и сульфид меди).

Название кислоты	Формула	Пример соли	Название соли
Серная	$H_2SO_4$	$K_2SO_4$	сульфат К
сернистая	$H_2SO_3$	$Na_2SO_3$	сульфит Na
соляная	$HCl$	$Ca(Cl)_2$	хлорид Ca
иодоводородная	$HI$	$KI$	иодид К
сероводородная	$H_2S$	$Na_2S$	сульфид Na
азотная	$HNO_3$	$KNO_3$	нитрат К
азотистая	$HNO_2$	$NaNO_2$	нитрит Na

ортофосфорная	$H_3PO_4$	$K_3PO_4$	ортофосфат К
хлорная	$HClO_4$	$NaClO_4$	перхлорат Na
хлорноватая	$HClO_3$	$NaClO_3$	хлорат Na
хлористая	$HClO_2$	$NaClO_2$	хлорит Na
хлорноватистая	$HClO$	$NaClO$	гипохлорит Na
кремниевая	$H_2SiO_3$	$CaSiO_3$	силикат Ca
алюминиевая	$H_3AlO_3$	$K_3AlO_3$	алюминат К
ортоборная	$H_3BO_3$	$K_3BO_3$	ортоборат К
мышьяковая	$H_3AsO_4$	$K_3AsO_4$	арсенат К
мышьяковистая	$H_3AsO_3$	$K_3AsO_3$	арсенит К
двуфосфорная	$H_4P_2O_7$	$K_4P_2O_7$	дифосфат К
угольная	$H_2CO_3$	$K_2CO_3$	карбонат К
фосфористая	$H_3PO_3$	$K_3PO_3$	фосфит К
фтороводород	$HF$	$KF$	фторид К
хромовая	$H_2CrO_4$	$K_2CrO_4$	хромат К
синильная	$HCN$	$KCN$	цианид К

### Основные законы общей химии. Стехиометрия. Химический эквивалент.

1. *Закон постоянства состава. Соотношение масс элементов, формирующих данное соединение, постоянно и не зависит от способа получения этого соединения.*
2. *Закон кратных отношений. Установлен Дальтоном в 1803г. В случае, когда два элемента образуют между собой несколько химических соединений, тогда имеет место отношение массы одного из элементов, приходящееся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, как небольших целых чисел. Таким образом, элементы способны входить в состав соединений только в определенных пропорциях. Открытие этого закона явилось подтверждением атомной теории строения вещества. Только теперь идеи М.В. Ломоносова о строении вещества получили опытное подтверждение, и разработка атомно-молекулярного учения получила своё дальнейшее развитие.*

Законы постоянства состава и кратных отношений не носят всеобщего характера, в отличии, например, от закона сохранения массы, основательность которого доказывается открытиями, сделанными после его установления. Дело в том, что после открытия изотопов получил подтверждение факт о постоянстве соотношения между массами элементов, образующих данное вещество, но только при условии постоянства изотопного состава этих элементов. Так, например, тяжелая вода содержит порядка 20% по массе водорода, тогда как обычная – только около 11%. Закон кратных отношений неприменим и в случае соединений переменного состава, открытых академиком Н.С. Курнаковым в начале XX века (пример: оксиды титана переменного состава  $TiO_{1,46-1,56}$  и  $TiO_{1,9-2,0}$ ), а также в случае, когда молекула вещества состоит из большого числа атомов (например, углеводороды состава  $C_{20}H_{42}$  и  $C_{21}H_{44}$ ).

3. *Закон объёмных отношений. Этот закон в качестве обобщения вывел французский ученый Гей-Люссак (второе название закона – «химический»). Объёмы газов, участвующих в акте химического взаимодействия, относятся друг к другу и к объёмам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа. Так, например, при взаимодействии 2 объёмов водорода и 1 объёма кислорода, образуются 2 объёма водяного пара.*

4. *Закон Авогадро.* Установлен итальянским физиком Авогадро в 1811 г. *Одинаковые объемы любых газов, отобранные при одной температуре и одинаковом давлении, содержат одно и тоже число молекул.* Таким образом, можно сформулировать понятие количества вещества: 1 моль вещества содержит число частиц, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$  (называемое постоянной Авогадро) или содержит столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12г изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Следствием этого закона является то, что 1 моль любого газа занимает при нормальных условиях ( $P_0 = 101,3 \text{ кПа}$  и  $T_0 = 298 \text{ К}$ ) объём, равный 22,4л.

Под относительной атомной массой элемента понимают массу его атома, выраженную в атомных единицах массы (а.е.м.). В качестве относительной молекулярной массы элемента понимают массу его молекулы, выраженную в атомных единицах массы. Масса 1 моль данного вещества называется его мольной массой (выражается в г/моль). Относительной плотностью первого газа по отношению ко второму называется отношение массы первого газа к массе того же объёма второго газа, взятого при одной температуре и одинаковом давлении.

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

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

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

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

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

**Примеры:** эквивалент кислорода равен:  $\mathcal{E}_\text{O} = \frac{16}{2} = 8$  г-эquiv; эквивалент угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  равен:  $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{62}{2} = 31$  г-эquiv; эквивалент едкого натра NaOH равен:  $\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = \frac{40}{1} = 40$  г-эquiv; эквивалент хлорида кальция  $\text{CaCl}_2$  равен:  $\mathcal{E}_{\text{CaCl}_2} = \frac{111}{2 * 1} = 55,5$  г-эquiv.

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

$$\frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

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

Приближенное значение мольной массы атомов элемента позволяет определить *правило Дюлонга и Пти: Атомная теплоёмкость большинства простых веществ в твёрдом состоянии лежит в пределах 22-29 Дж/(моль\*К) [в среднем около 26 Дж/(моль\*К)]*. Отсюда следует, что разделив 26 на удельную теплоёмкость простого вещества, легко определить приближённое значение мольной массы атомов соответствующего элемента.

Понятие валентности возникло в химии в середине 19 века. Д.И. Менделеев установил связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе. *Валентность элемента – это способность его атомов соединяться с другими атомами в определённых соотношениях*. Способность атомов данного элемента соединяться друг с другом или с атомами других элементов может выражаться и другими способами – ковалентностью (число химических связей, образуемых атомом данного соединения) или координационным числом (число атомов, непосредственно окружающих данный атом).

### **Лекция №3: Химическая связь. Основные типы химической связи.**

#### **Методы ВС и МО.**

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

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

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

Принципиально возможны два механизма образования ковалентной связи:

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

Причиной образования любого типа химической связи является понижение энергии системы, которая сопровождает этот процесс. Разность энергии начального и конечного состояния системы называется энергией связи ( $E_{св}$ ) и определяется количеством теплоты,

выделяющейся при её образовании. Энергия ковалентных химических связей оценивается значениями порядка 125-1050 кДж/моль.

Расстояние между ядрами двух связанных атомов называется длиной связи. Длина и энергия связи зависят от её кратности, которая определяется числом электронных пар, связывающих два взаимодействующих атома. Чем кратность связи выше, тем больше энергия связи и меньше длина.

Ковалентную связь характеризуют насыщенность, направленность и полярность.

Насыщенность ковалентной связи обусловлена ограниченными валентными возможностями атомов, т.е. их способностью к образованию строго определённого числа связей, которое обычно лежит в пределах: от 1 до 6. Общее число валентных орбиталей в атоме определяет максимально возможную ковалентность элемента. Число уже использованных для этого орбиталей определяет ковалентность элемента в данном соединении.

Если атом образует все связи только за счёт спаривания электронов, то обычно говорят просто о его валентности, которая определяется числом неспаренных электронов в основном или возбуждённом состояниях.

Если атом образует связи по обменному и донорно-акцепторному механизмам, то говорят о ковалентности.

В таком случае валентность бора в молекуле  $\text{BF}_3$  равна трём, а в комплексном ионе  $\text{BF}_4^-$  – ковалентность равна четырём. При образовании связи возникает одна область перекрывания орбиталей, симметричная относительно линии, соединяющей ядра – межъядерной оси,  $\sigma$ - способами. При образовании  $\delta$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$  связей направленность ковалентной связи является результатом стремления атомов к образованию наиболее прочной связи за счёт возможно большей электронной плотности между ядрами взаимодействующих атомов. Это достигается при такой пространственной направленности перекрывания электронных облаков, которая совпадает с их собственной. Исключения составляют  $s$ - электронные орбитали, поскольку они имеют сферическую форму. Перекрывание орбиталей может осуществляться различным образом, образуя различные по энергии связи. В первом случае возникают две, во втором – четыре области перекрывания.  $\delta$ - или  $\pi$ - связи для остальных электронных орбиталей той же формы и с тем же главным квантовым числом остаётся только возможность бокового перекрывания по разные стороны от линии связи, перпендикулярно которой в этом случае проходит узловая плоскость. В результате образуются  $\sigma$ - связи. После образования между двумя атомами - связей, которые образует центральный атом в сложных молекулах или ионах, определяет для него значение координационного числа. Число Связи, образованные атомом за счёт орбиталей с различным значением орбитального квантового числа, должны быть энергетически неравноценными, что, однако, не подтверждается экспериментом. В подобных случаях пользуются представлением о гибридизации орбиталей, согласно которым при образовании связи орбитали разной симметрии смешиваются и превращаются в гибридные орбитали одинаковой формы и усредненной энергии, что обеспечивает равноценность образуемых ими связей. В гибридизации могут участвовать не только одноэлектронные, но так же двухэлектронные атомные орбитали. В этом случае, на гибридных орбиталях остаётся такое же число неподеленных электронных пар, которое было на исходных атомных орбиталях.

Геометрическая конфигурация молекул полностью определяется типом гибридизации орбиталей центрального атома только при условии, что все гибридные атомные орбитали участвуют в образовании связей. Если же хотя бы на одной из них остаётся неподеленная электронная пара, то конфигурация, определяемая типом гибридизации не реализуется. *Приблизительное значение валентных углов в различных молекулах составляет 90°. Значение валентного угла в молекуле воды, например, равно 104,5°.*

Метод валентных связей позволяет объяснить полярность ковалентной связи. Если электроотрицательность атомов, образующих молекулу, одинакова или очень близка, то общая электронная пара располагается симметрично по отношению к обоим ядрам. Такая ковалентная связь называется неполярной (гомоядерные молекулы). Например, в молекуле H<sub>2</sub> связь ковалентная неполярная.

), расстояние между которыми ( $\delta^+$  и  $\delta^-$ ). Если электроотрицательность атомов различная, то электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного атома. В этом случае центры (+) и (-) зарядов не совпадают, и возникает система (электрический диполь) из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов ( $l$ , равного произведению эффективного заряда на длину диполя) называют длиной диполя. Подобные ковалентные связи называют полярными. Степень полярности такой связи оценивается значением электрического момента диполя-

$$=q \cdot \mu l.$$

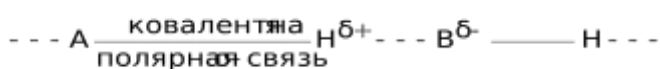
) превышает 1,9, то образуется ионная связь – предельный случай ковалентной полярной связи. Её можно рассматривать как электростатическое притяжение, возникающее между разноименно заряженными ионами.  $\Delta$ Наконец, если разница электроотрицательностей (

Ионная связь, в отличие от ковалентной, является ненаправленной, ненасыщенной, а координационные числа в ионных соединениях определяются соотношением радиусов взаимодействующих ионов. Например, в молекуле NaCl связь относится к ионной.

Вторым способом объяснения ковалентной химической связи является метод молекулярных орбиталей. В этом случае химическая связь рассматривается как результат распределения электронов в молекуле по соответствующим молекулярным орбиталям, которые находят в наиболее простом приближении методом линейной комбинации атомных орбиталей. Из  $n$ -го числа атомных орбиталей образуется  $n$ -ое число молекулярных орбиталей.

Перекрытие двух атомных орбиталей приводит к образованию двух молекулярных орбиталей, одна из которых имеет более низкую, а другая более высокую энергию, чем первоначальные атомные орбитали. Соответственно эти молекулярные орбитали называют связывающей и разрыхляющей. Заполнение молекулярных орбиталей происходит так же как и атомных, т.е. в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

Водородной называют связь образуемую атомом водорода, который ковалентно связан с атомом сильно электроотрицательного элемента А и другим подобным атомом В:



Чем выше электроотрицательность атомов А и В, тем больше эффективные заряды  $\delta^+$  на атоме Н и  $\delta^-$  на атоме В, а следовательно, тем сильнее между ними электростатическое взаимодействие и прочнее водородная связь.

Силы взаимодействия между молекулами, которые называют Ван-дер-ваальсовыми или межмолекулярными, обусловлены тремя видами взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное. С ростом относительных молярных масс силы межмолекулярного взаимодействия возрастают и, как следствие, повышаются температуры плавления и кипения веществ.

Под *I-ым потенциалом ионизации* понимают энергию отрыва от атома первого электрона, под *II-ым потенциалом ионизации* понимают энергию отрыва от атома второго электрона и т.д. *Величина потенциала ионизации является мерой такого свойства элемента, как эффекта экранирования заряда ядра.* Последовательные потенциалы ионизации атома возрастают.

## Лекция №4 Основы термодинамики. I, II и III начало термодинамики.

### Основы термодинамических расчетов

Термодинамика - наука, изучающая закономерности процессов, сопровождающихся взаимным превращением различных видов энергии (например, взаимные превращения тепла и работы). Объектом исследования в термодинамике являются только макроскопические системы. Термодинамический метод широко используется при исследовании самых разнообразных систем, в том числе геологических, металлургических, обогатительных и других. Этот метод позволяет определить количественные соотношения при превращении различных видов энергии, установить возможность протекания данного процесса и его глубину, т.е. равновесное состояние, до которого он может протекать в данных условиях.

### I закон термодинамики

Термодинамику формируют три основных закона (или Начала). *Первый закон термодинамики* формулируется следующим образом: «*Невозможно создать вечный двигатель первого рода (perpetuum mobile), т.е. такой, который производил бы работу без каких-либо затрат энергии*». В раскрытии этого закона важную роль сыграли работы Гесса, Майера, Джоуля, Гельмгольца и др. Из этого закона следует принцип эквивалентности между теплотой и работой. Математическая запись данного закона выражается следующими уравнениями:

$$U + W \Delta Q =$$

$$W \delta Q = dU + \delta$$

U). Из этих трех энергетических величин только внутренняя энергия является функцией состояния системы и поэтому однозначно определяется параметрами системы (т.е. она является полным дифференциалом).  $\Delta W$ ; W), совершаемую системой и увеличение ее внутренней энергии ( $dU$ ;  $\delta Q$ ; Q), расходуется на работу ( $\delta$  Теплота, полученная системой (



Теплота и работа представляют собой формы передачи энергии и поэтому являются функциями процессов. Они не являются полными дифференциалами.

*Работа* делится на совершаемую против внешних сил, т.е. работу расширения

$$W_{\text{рас}} = \int P dV; W_{\text{рас}} = \int V dP; W = - \int P dV =$$

$W$  и работу, не связанную с изменением объема, условно называемую "полезной"  $W'$ ,

$$W' = W \delta \Sigma'$$

Последняя может совершаться только при изменении состава системы.

*Теплота* зависит от теплоемкости системы ( $c$ ) и температуры

$$n C(T) dT = \delta Q =$$

Следует учитывать, что сама *теплоемкость* тоже зависит от температуры. Эта зависимость выражается уравнением (для случая, когда  $T > T_0 = 298\text{K}$ ):

$$c(T) = a + bT + cT^2 + c'/T^2$$

Где:  $a, b, c, c'$  - коэффициенты, зависящие от природы и агрегатного состояния вещества, определены экспериментально и приведены в справочниках физико-химических величин. При использовании различных справочников результаты расчетов могут несколько отличаться.

В случае приближенных расчетов обычно достаточно использование выражения:

$$c(T) = a + bT$$

Для газообразных веществ различают теплоемкости при постоянном объеме ( $c_v$ ) и постоянном давлении ( $c_p$ ). Связь между этими величинами определяет *уравнение Майера*:

$$c_p - c_v = R \text{ Если } c_p, c_v \text{ К} - \text{ мольные, то } R = \text{const} = 8,31 \text{ Дж/моль}$$

$$c_p - c_v = R \text{ Если } c_p, c_v - \text{ массовые, то } R = R_{\text{уд}} \text{const} \neq$$

$8,31 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$  - Например, для воздуха значение этой величины при н.у. равно

Для идеальных газов теплоемкости постоянны и без учета энергии колебательного движения молекул (что справедливо при сравнительно невысоких температурах) равны:

- для одноатомных молекул  $c_v = 3/2 \cdot R$
- для двухатомных и линейных многоатомных молекул

$$c_v = 5/2 \cdot R$$

- для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул

$$c_v R \cdot = 3$$

Используя соотношение между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме, выражают следующую величину показателя адиабаты:

$$= c_p / c_v$$

значение которого для идеального газа зависит только от числа атомов в молекуле газа. Для теплоемкостей можно использовать и такие выражения как:

$$c_p - 1) \gamma R / (\gamma =$$

$$c_v - 1) \gamma = R / ($$

$$= 5/3 = 1,67 \text{ для одноатомных газов}$$

$$= 7/5 = 1,40 \text{ для двухатомных газов}$$

$$= 9/7 = 1,30 \text{ для трехатомных газов}$$

Для жидких и твердых веществ теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$  близки по величине:

$$c_p \cong c_v$$

Для систем, не совершающих полезной работы ( $W' = 0$ ), первый закон термодинамики принимает вид:

$$Q = dU + PdV \delta$$

$$Q \delta \text{ при } V = \text{const } \nu = dU, Q_{\nu} U \Delta =$$

$$Q \delta \text{ при } V = \text{const } p = dU + PdV = d(U + PV)$$

Величина  $H = U + PV$  называется *энтальпией* (или *теплосодержанием системы*). Энтальпия, подобно внутренней энергии, является функцией состояния системы и определяется ее параметрами:

$$Q \delta_p = dH, Q_p H \Delta =$$

### **Закон Гесса. Тепловые эффекты химических реакций**

*Тепловым эффектом* называется количество выделенной или поглощенной теплоты при следующих условиях: система совершает только работу расширения, объем или давление остаются постоянными, температуры исходных и конечных веществ одинаковы, реакция протекает практически до конца.

Для расчета тепловых эффектов различных процессов, (в том числе и состоящих из нескольких этапов) в термодинамике применяют *закона Гесса* (установлен экспериментально Г.И. Гессом), который формулируется следующим образом: «*Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса, а определяется лишь состоянием исходных и конечных веществ, в ней участвующих*». Тепловой эффект

химической реакции равен разности сумм произведений энтальпий образования конечных и исходных веществ на стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

$$\Delta_r H^0_{298} n \sum_{\text{кон}} \Delta_f H^0_{298} - n \sum_{\text{нач}} \Delta_f H^0_{298}$$

Для различных веществ при нормальных условиях ( $P_0=101,3$  кПа;  $T_0=298$ К) энтальпии образования обозначаются как  $\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль и приводятся в справочниках физико-химических величин.

Для реальных систем закон Гесса используют при вычислении общего количества теплоты, необходимого для нагревания (или выделяющегося при охлаждении) любой системы от  $T_1$  до  $T_2$  при  $P=\text{const}$ , где  $T_1 \geq T_2$ :

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n_p(T) dT$$

$$Q_p = n [a(T - T_0) + b/2(T^2 - T_0^2) + c/3(T^3 - T_0^3) + c'(1/T_0 - 1/T) + d/4(T^4 - T_0^4)].$$

### Закон Кирхгофа. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры

Тепловой эффект процесса зависит от температуры. Эта зависимость определяется *законом Кирхгофа*, который формулируется следующим образом: «Частная производная от теплового эффекта по температуре равна разности теплоемкости системы в конечном и исходном состояниях». Для процессов, протекающих при постоянном давлении, этот закон выражается уравнением:

$$dQ_p \Delta / dT = d(n \sum_{\text{кон}} C_p - n \sum_{\text{исх}} C_p) \Delta$$

Закон Кирхгофа справедлив для любых процессов при условии, что  $W^l=0$ , т.е.  $W=W_{\text{расш}}$ . Для приближенных расчетов:  $Q_p \Delta = \Delta_r H^0_{298} + \Delta_r a(T - 298) - \Delta_r b(T^2 - 298^2)/2$ . Где:  $\Delta_r a = \sum_{\text{кон}} a - \sum_{\text{исх}} a$ ;  $\Delta_r b = \sum_{\text{кон}} b - \sum_{\text{исх}} b$ .

### II закон термодинамики. Теорема Карно-Клаузиуса

Задачей второго закона термодинамики является определение условий, в которых возможно протекание самопроизвольных процессов, и условий, при которых наступает равновесие.

Коэффициент полезного действия (кпд) тепловой машины, работающей по квазистатическому циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела, а определяется только интервалом температур, в котором совершается работа. Справедливость этой посылки в термодинамике доказывает *теорема Карно-Клаузиуса*, являющаяся одной из формулировок II закона термодинамики:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

, где:  $Q_1$  – теплота, сообщенная рабочему телу при температуре  $T_1$  от источника тепла;  $Q_2$  – теплота, отданная телом при температуре  $T_2$  холодильнику.

Основной формулировкой второго закона является формулировка Больцмана: «Все процессы в природе переводят систему из состояния менее вероятного в более вероятное».

В 1865 г. Клаузиус ввел новую функцию состояния  $S$  – *энтропию*, являющуюся мерой хаоса, неупорядоченности системы, которая принята в качестве меры вероятности:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{математическая запись второго начала}).$$

Второе начало имеет статистическую интерпретацию:  $S = k \cdot \ln(w)$  (формула Больцмана), где:  $k = \frac{R}{N_a} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$  – константа Больцмана,  $w$  – термодинамическая вероятность (или статистический вес) макросостояния.

К]. В изолированной системе ( $Q=0$ ) приращение энтропии при равновесии равно приведенному теплу, а в самопроизвольных процессах больше приведенной теплоты. Энтропия является функцией состояния системы и однозначно определяется ее параметрами.  $Q/T$ , называется приведенным теплом и является рассеянной теплотой, следовательно и энтропия характеризует рассеянность теплоты; размерность ее соответствует [Дж/моль]. Величина, равная

### III закон термодинамики. Теорема Нернста. Постулат Планка

Важное значение в раскрытии этого закона принадлежит работам Нернста и Ричардса. В частности, Нернст в 1906г. в своей классической работе «О вычислении химического равновесия из термических данных» высказал гипотезу, суть которой эквивалентна следующему утверждению:

$S=0$ . Важнейшим следствием этой гипотезы является то, что  $\delta S=0$  и  $\rightarrow$  при  $T$  энтропия правильно сформированного (бездефектного) идеального кристалла при  $0\text{K}$  равна  $0$ . Этот постулат впервые сформулировал Планк в 1912г. По сути, это и есть формулировка третьего начала (закона) термодинамики:  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ ;  $S_{Tc}(T) dT/T =$

На основе этого закона разработаны современные методы вычислений изменения стандартной энергии Гиббса, а также констант равновесия при различных температурах.

### Определение термодинамической вероятности осуществления процесса

$H - \Delta G = \Delta$  Для определения термодинамической вероятности осуществления процесса используют понятие изобарно-изотермического потенциала или энергии Гиббса  $G = U + PV - TS = H - TS$ . Энергия Гиббса является функцией состояния системы и имеет размерность энергии (кДж). При постоянном давлении и температуре энергия Гиббса может служить признаком самопроизвольного процесса или наличия равновесия. Самопроизвольно происходят только процессы, ведущие к ее уменьшению, при равновесии она постоянна и минимальна по величине. Изменение энергии Гиббса определяют как:

$$H \Delta(TS), \Delta_{-x.p.} n \sum_{\text{кон}} \Delta(f H^0_{298})_{\text{кон}} n \sum_{\text{нач}} \Delta(f H^0_{298})_{\text{нач}} S \Delta; \quad x.p. (n S \sum^0_{298})_{\text{кон}} (n S \sum^{-0}_{298})_{\text{нач}}$$

$G \Delta$  Если значение  $> G$ , тем менее вероятен этот процесс.  $\Delta 0$ , то процесс термодинамически мало вероятен, причем, чем более положительно значение

$G=0$ , то система находится в равновесии.  $\Delta$  Если значение

Если  $\Delta G < 0$ , тем более вероятен этот процесс.  $\Delta G$ , то процесс термодинамически вероятен, причем, чем более отрицательно значение

### Энергия Гельмгольца

Величина  $F=U-TS$  является функцией состояния системы и носит название изохорно-изотермического потенциала или энергии Гельмгольца (размерность энергии (Дж)). При  $T, P = \text{const}$  энергия Гельмгольца может служить признаком наличия равновесия или самопроизвольности процессов. При равновесии она постоянна и минимальна по величине. Самопроизвольно могут протекать только процессы, которые приводят к ее убыли.

#### Расчет энергетических величин и выражения первого закона термодинамики для предельных процессов идеального газа

Наименование процессов	Характеристика	Соотношение параметров	$U\Delta$	Q	W	Выражение для первого закона термодинамики
Изохорный	$V = \text{const}$	$P/T = \text{const}$	$nC_v(T_2 - T_1)$	$nC_v(T_2 - T_1)$	0	$U\Delta Q =$
Изобарный	$P = \text{const}$	$V/T = \text{const}$	$nC_p(T_2 - T_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$	$nR(T_2 - T_1)$	$U + W\Delta Q =$
Изотермический	$T = \text{const}$	$PV = \text{const}$	0	$nRT \ln(P_1/P_2)$ $nRT \ln(V_2/V_1)$	$nRT \ln(P_1/P_2)$ $nRT \ln(V_2/V_1)$	$Q = W$
Адиабатический	$Q = 0$	$P^\gamma V = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}$	$nC_v(T_2 - T_1)$ $\times -1) \gamma -$ $[(1/V_2 - 1/V_1)]$ $(P_2 V_2 - P_1 V_1)$	0	$-nC_v(T_2 - T_1) \times -1) \gamma -$ $[(1/2 V_2 - 1/2 V_1)]$	$U\Delta W = -$

### Лекция №5. Химическая кинетика и химическое равновесие.

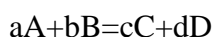
*Химическая кинетика* – это раздел химии, изучающий скорости химических реакций. Химические реакции могут протекать с различными скоростями (от малых долей секунды до десятилетий и более продолжительных временных интервалов). При рассмотрении вопроса о скорости реакций необходимо различать гомогенные и гетерогенные реакции. *Гомогенные системы* состоят из одной фазы (например, любая газовая смесь), а *гетерогенные* – из нескольких фаз (например, вода со льдом). *Фазой* является часть системы, отделённая от других её частей поверхностью раздела, при переходе через которую происходит скачкообразное изменение свойств.

*Скорость гомогенной реакции* – это количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объёма системы. *Скоростью*

гетерогенной реакции является количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице поверхности фазы (или массы, объёма твердой фазы, когда затруднительно определение величины поверхности твёрдого тела):

$v_{\text{гомог}} = \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ ;  $v_{\text{гетерог}} = \frac{\Delta n}{S \Delta t}$ . Т.е. скорость гомогенной реакции можно определить как изменение концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции, протекающее за единицу времени.

Большинство химических реакций являются обратимыми, то есть могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Рассмотрим обратимую реакцию:



Скорости прямой и обратной реакций связаны с концентрациями реагентов следующими уравнениями:

$$v_{\text{х.р. пр}} = k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b \text{ и } v_{\text{х.р. обр}} = k_{\text{обр}} [C]^c [D]^d$$

С течением времени скорость прямой реакции будет уменьшаться вследствие расхода реагентов **A** и **B** и понижения их концентраций. Напротив, скорость обратной реакции по мере накопления продуктов **C** и **D** будет возрастать. Поэтому через некоторый промежуток времени скорости прямой и обратной реакций сравняются друг с другом. Установится состояние системы, в котором отсутствуют потоки вещества и энергии, называемое химическим равновесием. Все обратимые процессы протекают не полностью, а лишь до состояния равновесия, в котором из условия  $v_{\text{х.р. пр}} = v_{\text{х.р. обр}}$  следует:

$$k_{\text{пр}} / k_{\text{обр}} [C]^c [D]^d [A]^a [B]^b = K$$

где **K** - константа химического равновесия, которая зависит от температуры и природы реагентов, но не зависит от концентрации последних. Это математическое выражение закона действующих масс, который позволяет рассчитывать состав равновесной реакционной смеси.

Важнейшими факторами, влияющими на скорость реакции, являются:

1. Природа реагирующих веществ;
2. Концентрации реагирующих веществ;
3. Температурный фактор;
4. Наличие катализаторов.

В некоторых случаях скорость гетерогенных реакций зависит также от интенсивности движения жидкости или газа вблизи поверхности, на которой реализуется реакция.

**1) Влияние концентрации реагирующих веществ.** Представим уравнение химической реакции в общем виде:  $aA + bB + \dots =$ , тогда  $v_{\text{х.р.}} = k[A]^a[B]^b$  – это, по сути, математическая запись закона действующих масс, открытого опытным путём К. Гульдбергом и П. Вааге в 1864-1867 гг. Согласно указанному закону, при неизменной

температуре  $v_{x.p.}$  пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причём каждая концентрация входит в произведение в степени, равной коэффициенту, стоящему перед формулой данного вещества в уравнении реакции. Величина константы скорости реакции ( $k$ ) зависит от природы реагирующих веществ, температуры и наличия катализаторов, но не зависит от концентрации веществ.

**2) Зависимость  $v_{x.p.}$  от температуры и от природы реагирующих веществ.** Энергией активации  $E_a$  (в кДж/моль) называют избыточную энергию, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества.  $E_a$  различных реакций различна. Посредством этого фактора сказывается влияние природы реагирующих веществ на  $v_{x.p.}$ . Если  $E_a < 40$  кДж/моль (т.е. мала), то скорость такой реакции велика (например, ионные реакции в растворах, протекающие практически мгновенно). Если  $E_a > 120$  кДж/моль (т.е. очень значительна), то скорость такой реакции незначительна (например, реакция синтеза аммиака  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  – скорость этой реакции при обычных  $T$  вследствие высоких значений  $E_a$  настолько мала, что заметить её протекание практически невозможно).

В 1889 г. знаменитый шведский химик Аррениус вывел из опытных данных уравнение, связывающее константу скорости с температурой и энергией активации. Позднее это уравнение получило теоретическое обоснование. Согласно Аррениусу, константа скорости находится в экспоненциальной зависимости от температуры:  $k = k_{max} \cdot \exp(-E_a/RT)$ ;  $k_{max}$ , где  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль $_{max}$  - предэкспоненциальный фактор, имеющий смысл максимально возможного значения константы скорости при нулевой энергии активации или бесконечно высокой температуре, когда все столкновения молекул реагентов становятся активными. Уравнение Аррениуса используют чаще в логарифмической форме:  $\ln k = \ln k_{max} - E_a/RT$ .

Возрастание  $v_{x.p.}$  с ростом температуры обычно характеризуют *температурным коэффициентом скорости реакции* ( $\gamma$ ) для разных реакций различен. При обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4 (т.е.  $\gamma$  – величиной, показывающей, во сколько раз возрастает скорость рассматриваемой реакции при повышении температуры системы на 10 градусов. Температурный коэффициент ( $\gamma_{x.p.}$ ) = 2-4 раза).

*Катализаторами* являются вещества, не расходующиеся в реакции, но оказывающие влияние на её скорость. Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называется *катализом*, а сами эти реакции являются *каталитическими*. Действие катализатора обусловлено снижением активационного предела химического взаимодействия, т.е. снижением величины энергии активации. Под воздействием катализаторов реакции могут ускоряться в миллионы и более раз. Более того, некоторые реакции без катализаторов вообще не реализуются. Катализаторы широко используются в промышленности.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. При *гомогенном катализе* катализатор и реагенты образуют одну фазу (газ или раствор), а при *гетерогенном катализе* – катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы. Примером гомогенного катализа служит разложение перекиси водорода на воду и кислород в присутствии катализаторов  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$  и др. Примером гетерогенного катализа является окисление диоксида серы в триоксид при контактном способе получения серной кислоты из отходящих газов металлургических производств:  $SO_2 + 0,5O_2 + H_2O = (kt) = H_2SO_4$ .

**Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье**



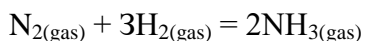
Если система находится в равновесии, то она будет находиться в нём до тех пор, пока внешние условия сохранятся постоянными. На практике зачастую бывает важно добиться максимально возможного смещения равновесия в сторону прямой реакции (или обратной, если требуется подавить образование вредных веществ). Условия для этого выбирают на основе принципа, сформулированного известным французским учёным. Этот принцип, названный в честь французского химика Анри Луи Ле Шателье, можно сформулировать следующим образом: *если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то равновесие смещается в том направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.*

*Влияние концентрации.* Если увеличить концентрацию исходных веществ, то система будет стремиться быстрее их израсходовать, то есть сместится в сторону образования продуктов. И, наоборот, если в системе увеличить концентрацию продуктов, то система сместится в сторону исходных веществ.

*Влияние давления.* Изменение давления наиболее существенно в случае реакций, протекающих с изменением числа молей газообразных веществ.

При увеличении общего давления равновесие смещается таким образом, что общее давление снижается, то есть, смещается в направлении той реакции, которая протекает с уменьшением числа молей газообразных веществ.

Рассмотрим применение принципа Ле Шателье на примере реакции образования аммиака.



Если: а) уменьшить концентрации исходных веществ  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  б) увеличить давление равновесной смеси (сжать), то:

а) Уменьшение концентрации исходных веществ  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  приведет к смещению равновесия справа налево, в результате концентрации  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  вновь увеличатся за счет разложения аммиака.

б) Увеличение давления системы приведет к смещению равновесия слева направо, то есть в направлении реакции синтеза аммиака, при этом число молей газообразных веществ уменьшится (из 4-х молей исходных веществ образуется 2 моль продуктов), а соответственно уменьшится и общее давление системы.

*Повышение температуры* будет способствовать протеканию эндотермической реакции, идущей с поглощением тепла; понижение температуры будет способствовать протеканию экзотермической реакции, идущей с выделением тепла ( $< 0$ ). Например, уменьшение температуры сместит равновесие реакции  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$  ( $\Delta H^0 = -180$  кДж/моль) справа налево, то есть в направлении экзотермической реакции, идущей с выделением тепла. Температура системы в результате повысится.

*Влияние катализатора.* Катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакцию, и поэтому не смещают химическое равновесие. Они способствуют более быстрому достижению равновесного состояния.

## Лекция №6. Теория электролитической диссоциации. Электролиты.

*Электролитами* являются вещества, которые способны проводить электрический ток в растворах или расплавах. Электролиты можно классифицировать как проводники II рода. Они представляют собой вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на ионы. Электролитами могут быть соли, кислоты и основания. Сам процесс диссоциации молекул слабых электролитов на ионы является обратимым.

Предположение Сванте Аррениуса о том, что причиной крайне высокого осмотического давления растворов электролитов является диссоциация этих электролитов на ионы, в дальнейшем было положено в основу *теории электролитической диссоциации*. В соответствии с этой теорией, растворяясь в воде, электролиты распадаются или диссоциируют на «+»-но и «-»-но заряженные ионы (катионы и анионы). Примеры: катионы – ионы водорода и металлов; анионы – ионы кислотных остатков и гидроксогруппы. Процесс электролитической диссоциации можно показать при помощи химических уравнений:  $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ . Отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля объяснимо распадом электролитов на ионы.

Однако теория Аррениуса не учитывала всей сложности явлений в растворах. Ей противостояла химическая, или гидратная теория растворов Д.И. Менделеева, которая базировалась на представлении о взаимодействии растворенного вещества с растворителем. Преодолеть это, на первый взгляд, противоречие двух теорий позволило предположение о гидратации ионов, впервые сделанное И.А. Каблуковым в работе «Современные теории растворов в связи с учением о химическом равновесии». Это позволило в дальнейшем объединить две указанные теории в единую.

Тогда уравнение для  $\alpha$  Пусть концентрация электролита, распадающегося на 2 иона, равна  $C$ , а степень его диссоциации в данном растворе составляет *константы диссоциации* примет вид:

$$K_{\text{дис}} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)}$$

– концентрация недиссоциированных молекул.  $\alpha$  – концентрация каждого из ионов, а  $c(1-\alpha)$ , где  $c$

Это уравнение представляет собой *закон разбавления Оствальда*. Оно позволяет определять степень диссоциации при разных концентрациях электролита, если определена его константа диссоциации; также константу диссоциации электролита, если известна его степень диссоциации при какой-либо концентрации.

$\alpha$  Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда можно упростить. В данном случае  $\alpha \ll 1$ , и, следовательно, этой величиной можно пренебречь в знаменателе правой части уравнения. Тогда это уравнение примет следующий вид:

$$K_{\text{дис}} \alpha^2 \approx \alpha \cdot c \text{ или } \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c}}$$

Таким образом, степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.

Величина  $K_{\text{дис}}$  электролита зависит от природы электролита и растворителя, температуры, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность

электролита распадаться на ионы. Чем меньше  $K_{\text{дис}}$  электролита, тем слабее электролит. Значения  $K_{\text{дис}}$  различных электролитов приводятся в справочниках при  $T=298\text{K}$ .

Электролит	Константа диссоциации $K_{\text{дис}}$ С°(при 25
$\text{HNO}_2$	$4 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$K_1=10^{-12}$ $K_2=10^{-25}$
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$K_1=10^{-10}$ $K_2=10^{-22}$
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_1=2 \cdot 10^{-2}$ $K_2=10^{-14}$
$\text{H}_2\text{S}$	$K_1=6 \cdot 10^{-8}$ $K_2=10^{-14}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$\text{HCOOH}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2=4,7 \cdot 10^{-11}$
$\text{NH}_4\text{OH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{HF}$	$7 \cdot 10^{-4}$

Самым слабым электролитом из приведенных является  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а самым сильным –  $\text{HCOOH}$ .

Вант-Гофф установил, что изотонический коэффициент  $i$  выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора возрастают, приближаясь к целым числам. Последнее свидетельствует о неполноте диссоциации электролитов на ионы, т.к. в противном случае осмотическое давление (и пропорциональные ему величины) всегда было бы в целое число раз больше значений, наблюдаемых в растворах неэлектролитов. Аррениус объяснил это тем, что только часть электролита диссоциирует на ионы и ввел понятие *степени диссоциации  $\alpha$*  (отношение числа молекул  $n_{\text{дис}}$ , распавшихся на ионы, к общему числу молекул  $n_{\Sigma}$  в растворе):

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\Sigma}}$$

Позже было установлено, что все электролиты можно разделить на две группы: слабые и сильные. *Сильные электролиты* в водных растворах диссоциированы практически полностью. Понятие степени диссоциации к ним практически не применимо, а отклонение изотонического коэффициента от целочисленных значений объяснимо несколько иными причинами. *Слабые электролиты* диссоциируют в водных растворах лишь частично, и в растворе имеет место динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.

Для оценки состояния ионов в растворе вводят понятие *активности* – эффективной, условной концентрации иона, в соответствии с которой он действует при химических реакциях. Активность иона  $a$  равна его концентрации  $c$ , домноженной на *коэффициент активности  $f$* :  $a=f \cdot c$ . Коэффициенты активности различных ионов различны. Они изменяются при изменении условий, например, при изменении концентрации раствора.

Если  $f < 1$ , то есть взаимодействие между ионами, приводящее к их взаимному связыванию.

Если  $f \approx 1$ , то взаимодействие между ионами носит слабый характер.

В разбавленных растворах природа ионов мало влияет на значения коэффициентов активности. Приблизительно считают, что коэффициент активности данного иона зависит

только от его заряда и от *ионной силы раствора I*, которая является полусуммой произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$I=0,5 \cdot \sum_{i=1}^n (c_i \cdot z_i^2)$$

### Лекция №7. Водородный показатель кислотности и щелочности водных растворов. Ионное произведение воды. Растворимость.

Для выражения кислотности или щелочности раствора используют величину *водородного показателя* (рН), равную десятичному логарифму концентрации ионов водорода  $[H^+]$ , взятому с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+], \text{ где } [H^+] = [\text{моль/л}].$$

Таким образом, по характеру среды *растворы можно подразделить* на *кислые* (растворы, в которых концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов), *щелочные* (растворы, в которых концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксид-ионов) и *нейтральные* (растворы, в которых концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов).

Характер среды (раствора)	Величина рН	Концентрация $[H^+]$ , моль/л
кислая	<7	$>10^{-7}$
нейтральная	7~	$10^{-7}$
щелочная	>7	$<10^{-7}$

Существуют различные методы измерения рН. Приблизительно реакцию среды возможно определить при помощи специальных реактивов, или *индикаторов*, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода. Наиболее распространёнными индикаторами являются: метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин. В следующих таблицах даны характеристики основных применяемых индикаторов:

Таблица 1. Кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы			
	pKa	Интервал pH перехода окраски	Изменение окраски
Метилоранж	3,7	3,1-4,4	
Бромкрезоловый зеленый	4,7	3,8-5,4	
Метиловый красный (метилрот)	5,1	4,2-6,3	
Бромтимоловый голубой	7,0	6,0-7,6	
Феноловый красный	7,9	6,8-8,4	
Фенолфталеин	9,4	8,3-10,0	

**Таблица 2. Важнейшие индикаторы**

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	красный (pH<3,1)	оранжевый (3,1<pH<4,4)	желтый (pH>4,4)
Метиловый красный	красный (pH<4,2)	оранжевый (4,2<pH<6,3)	желтый (pH>6,3)
Фенолфталеин	бесцветный (pH<8,0)	бледно-малиновый (8,0<pH<9,8)	малиновый (pH>9,8)
Лакмус	красный (pH<5,0)	оранжевый (5,0<pH<8,0)	желтый (pH>8,0)

Для воды и разбавленных водных растворов при  $T = \text{const}$ :

$[H^+] \cdot [OH^-] = \text{const} = K_{H_2O}$ , где  $K_{H_2O}$  – ионное произведение воды.

С) для чистой воды  $[H^+] = [OH^-]$  При  $T = 298K$  ( $25^\circ$ )  $[OH^-] = 10^{-7}$  моль/л, поэтому:

$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$  или  $p[H^+] + p[OH^-] = 14$ , т.е.  $p[H^+] = 14 - p[OH^-]$ .

Т.о. сумма водородного и гидроксильного показателей в водных растворах при  $25^\circ C$  равна 14.

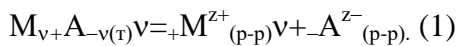
С оно достигает величины  $5,5 \cdot 10^{-10}$  При увеличении температуры значение ионного произведения воды возрастает (например, при  $100^\circ$ ).

Однако следует учитывать, что каковой бы ни была величина реакции раствора (pH), произведение концентраций  $[H^+] \cdot [OH^-]$  остаётся неизменным. Величина ионного

произведения воды может измениться только при изменении температуры, но не при увеличении  $[H^+]$  или  $[OH^-]$ .

### Расчет растворимости солей и минералов

Насыщенным называют раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества. При заданных условиях концентрация насыщенного раствора не изменяется во времени. Её называют растворимостью и обозначают заглавной буквой английского термина «Solubility» S. Растворимость зависит от температуры и состава раствора. Обычно её рассчитывают на основе термодинамических констант. Рассмотрим равновесие между солью, состоящей из катионов металла  $M^{z+}$  и анионов кислотного остатка  $A^{z-}$ , и её насыщенным раствором. При этом учтем, что все соли - сильные электролиты, полностью диссоциирующие в растворе.



Константу данного равновесия называют произведением растворимости соли и обозначают L. Запишем её выражение согласно закону действующих масс учитывая, что активность чистого растворенного вещества равна 1 (стандартное состояние).

$$L = a_+^{v+} \cdot a_-^{-v} M[=^{z+}]^{v+} A[=^{z-}]^{-v} \gamma_{\pm}^v, \quad (2)$$

где  $v = v_+ - v_-$ , а среднеионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v+} \gamma_-^{-v})^{1/v}$ . Выражение (2) используют для расчета концентрации ионов в насыщенных растворах. Значения произведений растворимости берут в справочнике или вычисляют по величине энергии Гиббса растворения соли:

$$\ln L = \frac{-\Delta_s G_{298}^0}{298 \cdot R} \quad (3)$$

$$\Delta_s G = v_+ \cdot \Delta_f G_{298}^0 (M^{z+})_{aq} + v_- \cdot \Delta_f G_{298}^0 (A^{z-})_{aq} - \Delta_f G_{298}^0 (M_{v+} A_{v-})_{cr} \quad (4)$$

### Растворимость в бинарной системе соль - вода

М[В этом случае, согласно уравнению (1),  $z^+v_+ = z^-v_- = v$ ].

Подставим эти соотношения в (2).  $L = (+S)^{v+} (-S)^{-v} \gamma_{\pm}^v$ . После преобразования получим:  $L = (\pm \gamma_{\pm} S)^v$ , где среднеионный стехиометрический коэффициент равен:  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v+} \gamma_-^{-v})^{1/v}$ , а  $v = v_+ - v_-$ .

Отсюда получаем формулу для расчета растворимости соли в воде:

$$S = \frac{L^{1/v}}{v_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}} \quad (5)$$

Если растворимость соли ниже  $10^{-4}$  моль/л, то среднеионный коэффициент активности можно принять равным 1.

### Растворимость в многокомпонентной системе в отсутствие

## одноименного иона

Одноименными называют ионы, входящие в состав рассматриваемого труднорастворимого соединения. Если таковые в многокомпонентном растворе отсутствуют, то расчет растворимости ведут также по формуле (5), но с учетом ионной силы раствора. Вкладом труднорастворимого соединения в ионную силу пренебрегают, если его растворимость более, чем в 100 раз ниже концентрации других компонентов

раствора. Ионную силу вычисляют как  $I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$ , а коэффициент активности как  $\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$  или  $\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right]$ , подставляя в последние вместо квадрата заряда иона модуль произведения зарядов ионов, образующихся при растворении труднорастворимой соли.

Следует подчеркнуть, что с ростом ионной силы  $\pm$  при не высоких концентрациях электролита понижается, а растворимость увеличивается.

## Растворимость в многокомпонентной системе с одноименными ионами

Рассмотрим расчет растворимости соли  $M_{v_+}A_{v_-}$  в системе, содержащей хорошо растворимую соль  $v_+$  с одноименным анионом. Пример такой системы:  $PbCl_2 - NaCl - H_2O$ . В этом случае используют формулу (2). Катионы  $M^{z+}$  переходят в раствор только из осадка, поэтому их концентрация определена растворимостью:  $[M^{z+}] = v_+ S$ . Однако концентрация анионов в растворе складывается из двух составляющих, обусловленных, во-первых, растворимостью труднорастворимой соли  $A'S$ , и, во-вторых, концентрацией соли  $M_{v_+}'C'v_+$ , которую обозначим  $C'$ . После подстановки в формулу (2) получим:

$$v_+ S = (v_+ S)^{v_+} (C')^{v_-} v_+ S + \gamma_{\pm}^{-v_+} \cdot v_+ S \quad (6)$$

Растворимость находят путем решения степенного уравнения (6). Если растворимость меньше концентрации соли с одноименным ионом в 100 и более раз, то есть  $v_+ S \ll C'$ , то возможны упрощения. Во-первых, пренебрегают в сумме меньшим слагаемым и получают:  $v_+ S \ll C'$

$$S = \frac{L^{1/v_+}}{v_+ \cdot (v_- \cdot C')^{v_-/v_+} \cdot \gamma_{\pm}^{v_-/v_+}} \quad (7)$$

Во-вторых, при расчете коэффициента активности пренебрегают вкладом труднорастворимой соли в ионную силу. Аналогично вычисляют растворимость в присутствии одноименного катиона. Следует отметить, что растворимость в присутствии одноименных ионов всегда понижается, так как их концентрация в (7) стоит в знаменателе дроби.

## Лекция № 8. Коллигативные свойства растворов.

1. **Идеальные растворы.** Физической моделью идеального раствора является совокупность невзаимодействующих частиц, имеющая объем, аддитивно складывающийся из объемов отдельных компонентов. Наиболее важными свойствами



идеальных растворов являются: **а)** Идеальные растворы образуются из чистых компонентов, находящихся в том же агрегатном состоянии, что и раствор, атермально, т.е. без теплового эффекта. **б)** Объем идеального раствора, образованного из чистых компонентов, находящихся в том же агрегатном состоянии, что и раствор, аддитивно складывается из объемов отдельных компонентов. Основное назначение концепции идеальных растворов – служить эталоном, с которым сравниваются реальные растворы. Все свойства идеальных растворов, в отличие от реальных, легко рассчитываются исходя только из их концентрации и свойств отдельных компонентов.

**2. Предельно разбавленные растворы.** Предельно разбавленным (п.р.) раствором называют раствор, в котором свойства растворителя практически остались неизменными по сравнению с чистым растворителем ввиду низкой концентрации раствора, в то время как свойства растворенного вещества могут очень сильно отличаться от его свойств в чистом виде ввиду попадания в среду растворителя. Свойствами п.р. растворов обладают обычно все разбавленные растворы вплоть до определенной концентрации, характерной для каждой системы. Чем ближе свойства компонентов, тем до более высокой концентрации сохраняют их растворы свойства п.р. растворов. Для растворов электролитов этот предел очень низок, так как ионы заметно изменяют свойства растворителя уже при миллимолярных концентрациях.

**3. Реальные растворы.** Различные свойства реальных растворов в той или иной степени отклоняются от идеальных (например, термодинамические). Для адекватного описания этих отклонений обычно требуются различные физические модели, учитывающие межчастичные парные и коллективные взаимодействия, размеры частиц, расстояния между ними и т.д. В некоторых простейших случаях такие модели приводят к результатам, хорошо совпадающим с экспериментом. Однако наиболее универсальный и полностью формальный способ учета неидеальности компонентов раствора был предложен Г. Льюисом в 1907 г., который сохранил ту же форму выражения химического потенциала компонента в реальном растворе, что и в идеальном, но вместо концентрации компонента использовал в нем активности.

По концентрации растворенного вещества растворы можно подразделить на *концентрированные* (с большой концентрацией растворенного вещества) и *разбавленные* (с малой концентрацией растворенного вещества).

Важное значение при описании свойств растворов имеет *закон Генри*: «*Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объёме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа*». Математически это можно записать так:  $C = k \cdot p$ , где  $k$  – константа Генри,  $C$  – массовая концентрация газа в насыщенном растворе. Важнейшим следствием этого закона является то, что *объём газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объёме жидкости, не зависит от его парциального давления*.

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

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

1. **Давление насыщенного пара растворителя.** Под давлением насыщенного пара вещества понимают давление его паров в отсутствие других газов, в частности воздуха. Относительное понижение давления пара над раствором равно:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_B$$

, где  $p_0$  – давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;  $p$  – давление насыщенного пара растворителя над раствором;  $N_B$  – молярная доля растворенного вещества. Это уравнение является математической формулировкой закона Рауля: «относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества». Явление понижения давления насыщенного пара над раствором вытекает из принципа Ле Шателье.

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

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

$P_{ос} = C \cdot R \cdot T = 10^3 \cdot (m/M) \cdot RT$ , где  $C = \frac{n_B}{V} = \frac{m}{MV}$  – молярность, моль/м<sup>3</sup>;  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура раствора, К.

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

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

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

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

Понижение температуры замерзания можно найти как:

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

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

*Повышение температуры кипения можно найти как:*

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

Оба рассмотренные методы позволяют определять молекулярные массы веществ.

## **Лекция №9. Введение в Аналитическую химию.**

### **Качественный анализ.**

Аналитическая химия - наука о методах и средствах химического анализа. Под химическим анализом понимают совокупность действий, которые позволяют получить информацию о химическом составе изучаемого объекта.

Аналитическая химия включает в себя два основных раздела: качественный анализ и количественный анализ.

Качественный анализ решает вопрос о том, из каких компонентов состоит анализируемый объект, а количественный - о количественном содержании каждого или всех компонентов, которые входят в состав изучаемого объекта.

Методы аналитической химии можно разделить следующим образом: методы пробоотбора, разложения проб, разделения компонентов, обнаружения и определения. У методов обнаружения и определения много общего.

По характеру измеряемого свойства их можно разделить на химические, физические и биологические.

Несмотря на то, что принципы этих методов различны и часто связаны с областями науки, далекими от аналитической химии, однако под них подводится общий фундамент, связанный с обнаружением и измерением количества вещества. При этом особое значение приобретают вопросы метрологии химического анализа.

Аналитическая химия является не только частью химии, но тесно связана с другими науками, особенно с физикой, а также с техникой. На основе принципов и закономерностей этих дисциплин аналитическая химия создает методы анализа.

С другой стороны она обеспечивает многие другие дисциплины методами и методиками, что в значительной степени предопределяет их успех.

У аналитической химии есть фундаментальный и прикладной аспекты.

В связи с этим необходимо видеть разницу между аналитической химией (фундаментальный аспект) и аналитической службой (прикладной аспект). Следует иметь в виду, что совершенствование аналитической службы возможно только на базе исследований.

Аналитическая химия тесно связана с разными отраслями химической науки и производства. Ее методами пользуются в сельском хозяйстве, геологии, металлургии, биохимии, медицине, физике и т.д.

Каждая отрасль хозяйства страны имеет прикладную аналитическую службу, которая занимается определением качества сырья и продукции соответствующей отрасли.

В фармации такой прикладной отраслью является фармацевтический анализ. Его задачи состоят в определении качества лекарств. Фармацевтический анализ является одним из разделов фармацевтической химии. Фармакогнозия изучает анализ лекарственного растительного сырья. В технологии лекарств используют постадийный контроль производства лекарств. Прикладной ветвью фармацевтической аналитической службы является также токсикологический и судебно-химический анализ.

**Качественный анализ** - это процесс идентификации вещества, позволяющий установить из каких химических элементов состоит исследуемая проба, какие ионы, функциональные группы или молекулы входят в ее состав. При изучении неизвестного вещества вначале выполняют качественный анализ, а затем количественный. В зависимости от состава исследуемой смеси различают: анализ неорганических веществ, включающий определение катионов и анионов; анализ органических веществ, который подразделяют на элементный анализ - обнаружение и определение элементов, и функциональный анализ - анализ функциональных групп, состоящих из нескольких химических элементов и имеющих определенные свойства; молекулярный анализ - анализ отдельных химических соединений.

Главной целью качественного анализа является обнаружение в исследуемой пробе отдельных катионов, функциональных групп, молекул или элементов, которые входят в ее состав, с использованием химических, физических и физико-химических методов анализа.

В химических методах качественного анализа используют характерные качественные аналитические реакции, сопровождающиеся внешними проявлениями: образованием в растворах осадков определенного цвета, изменением цвета раствора или сплава, выделением газообразных продуктов без запаха или с определенным запахом и т.д. Вещество, которое используют для проведения качественной аналитической реакции, называют реагентом.

Химические методы характеризуются высокой селективностью, простотой выполнения, надежностью, но чувствительность их невысока:  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. В тех случаях, когда нужна более высокая чувствительность, используют физические или физико-химические методы анализа.

При выполнении качественного анализа нужна определенная масса пробы. В зависимости от величины взятой для анализа пробы методы разделяют на: макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды качественного анализа.

В макроанализе используют 0,5-1,0 г вещества или 20-50 см раствора. Анализ выполняют в обычных пробирках, химических стаканах, колбах. Осадки отделяют фильтрованием через бумажные фильтры.

В микроанализе используют, как правило, от 0,010 до 0,001 г вещества и от 0,05 до 0,50 см раствора, реакции выполняют капельным методом, или микрокристаллоскопическим методом, при использовании которого о наличии исследуемых ионов судят по цвету и форме образовавшихся кристаллов, наблюдая их под микроскопом.

Полумикроанализ занимает промежуточное место между макро- и микрометодами. Для анализа, как правило, используют от 0,01 до 0,10 г сухого вещества или 0,5-5,0 см раствора. Аналитические реакции выполняют с помощью капельниц с растворами реагентов. Отделение твердой и жидкой фаз проводят с помощью центрифуги. В аналитической практике чаще используют полумикрометод.

6

#### Способы выполнения аналитических реакций

Аналитические реакции выполняют сухим или мокрым способом. В первом случае исследуемую пробу и аналитический реагент берут в твердом состоянии и подвергают нагреванию при высокой температуре. К таким реакциям относят:

- реакции окрашивания пламени - летучие соли некоторых металлов на платиновой или нихромовой проволоке вносят в бесцветную часть пламени газовой горелки и наблюдают его окраску в характерные цвета;
- реакции образования перлов буры - небольшое количество  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  сплавляют в петле платиновой или нихромовой проволоки до образования стекловидной массы; на нее кладут несколько крупинок исследуемого вещества и снова вносят в пламя газовой горелки; по характерной окраске перла судят о наличии соответствующих ионов;
- реакции спекания с некоторыми сухими реагентами ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) для получения характерных окрашенных продуктов.

Реакции, выполняемые сухим способом, носят вспомогательный характер. Их обычно используют в предварительных испытаниях.

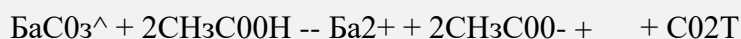
Реакции, выполняемые мокрым способом, являются основными в качественном анализе. Они сопровождаются внешним эффектом: изменением окраски раствора, образованием или растворением осадка, выделением газа.

Аналитические качественные реакции между электролитами протекают обычно в водных растворах, поэтому их записывают в сокращенной ионной форме по следующим правилам:

- для сильных электролитов записывают только те ионы, которые вступают в эффективные столкновения, приводящие к образованию малорастворимого соединения, слабого электролита или газообразного продукта, например:



• слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме, например:



Условия выполнения и чувствительность аналитических реакций

При выполнении аналитических реакций в качественном анализе необходимо соблюдать следующие требования:

- создание и поддержание в ходе реакций определенного значения pH раствора;

7

• создание определенной концентрации реагирующих веществ. Одним из важных требований к аналитическим реакциям является их

высокая чувствительность.

Чувствительностью реакции называют самую малую концентрацию ионов, которую можно открыть с помощью данной реакции при определенных условиях ее выполнения.

Чувствительность реакции характеризуют следующими параметрами:

• минимальная (предельная) концентрация (С<sub>п</sub>) - наименьшая концентрация ионов или вещества, при которой данная реакция позволяет еще открывать их в небольшой порции анализируемого раствора (объем 0,01-0,03 см<sup>3</sup>):

$$V' \text{ к } 4$$

где: V - объем растворителя (см<sup>3</sup>), в котором содержится 1 г исследуемых ионов или вещества;

- предельное разбавление - величина, обратная минимальной концентрации;

• открываемый минимум (ш) - наименьшая масса вещества, которая может быть определена с помощью данной реакции в минимальном объеме раствора. Эта величина очень мала, ее выражают в микрограммах (мкг), то есть в миллионных долях грамма, обозначают греческой буквой у ;  $1 \text{ у} = 10^{-6} \text{ г}$ .

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум и предельная концентрация анализируемого раствора и чем больше предельное разбавление. Между этими параметрами существует следующие зависимости:

$$Y = -1 - (2)$$

$$\Gamma = 1 = \tau$$

$$\Gamma_{\text{шт}} \text{ — } (3)$$

$$W = V_{\min} \cdot 10^6 \text{ V}$$

$$V_{\min} = 10^{-6} \text{ V}$$

$$T = \Gamma_{\text{ТГ}} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 \quad (4)$$

$$W \text{ V}$$

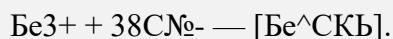
где:  $m$  - открываемый минимум, мкг;

$\Gamma_{\text{ТГ}}$  - предельная концентрация, г/см<sup>3</sup>;  $W$  - предельное разбавление, см<sup>3</sup>/г;

$V_{\min}$  - минимальный объем раствора, необходимый для определения исследуемых ионов, см<sup>3</sup>.

8

Пример. Определить чувствительность реакции на  $\text{Be}^{3+}$  с аммония тио-цианатом:



Для определения готовят раствор, 500 см<sup>3</sup> которого содержат 1 г железа. Реакцию выполняют капельным методом. Установлено, что при разведении этого раствора в 20 раз в одной его капле объемом 0,02 см<sup>3</sup> еще можно обнаружить ионы  $\text{Be}^{3+}$ .

Минимальная концентрация будет равна:

$$C_{\text{ТМ}} = 1 : 10000 \text{ г/см}^3$$

$$500 \cdot 20$$

Отсюда предельное разбавление равно:

$$W = 10000 \text{ см}^3/\text{г}$$

Сшт

После этого находим открываемый минимум:

$$m = C_{\text{ТМ}} \cdot V_{\text{ТМ}} \cdot 10^6 = 1 : 10000 \text{ г/см}^3 \cdot 0,02 \text{ см}^3 \cdot 10^6 \text{ мкг/г} = 2 \text{ мкг}$$

Чувствительность аналитической реакции зависит от условий ее выполнения: рН среды, ионной силы раствора, протекания побочных реакций и т.д.

Для экспериментального определения чувствительности реакции ее многократно выполняют, постепенно уменьшая концентрацию исследуемого вещества, до получения невоспроизводимых результатов. Эту область концентраций называют областью ненадежной концентрации. Концентрация, самая близкая к области ненадежной, но которая еще дает положительный результат, характеризует чувствительность реакции.



Для повышения чувствительности реакций увеличивают концентрацию вещества в растворе, чаще выпариванием, используют химически чистые реактивы, не содержащие посторонних примесей, или предварительно выделяют или маскируют мешающие ионы.

Аналитические реакции, которые используют в качественном анализе, разделяют на специфические и селективные.

Специфической реакцией на определяемые ионы называют реакцию, которая позволяет определить эти ионы в условиях опыта в присутствии других ионов без предварительного их выделения. Например, специфической реакцией на ионы №14+ является их взаимодействие с растворами ще-

Маскирование - это аналитический способ устранения мешающего влияния ионов чаще всего путем создания их стойких комплексов. Например, маскирование Be<sup>3+</sup>-ионов обычно осуществляется добавлением Б-ионов, при этом образуются стойкие бесцветные комплексные ионы [РеБ6]3-.

9

лочей при нагревании. Аммиак, который выделяется, определяют по запаху или по изменению цвета влажной красной лакмусовой бумаги:

А



Реакцию, которая дает аналитический эффект в присутствии ограниченного числа ионов, называют неспецифической или селективной.

Специфических реакций в качественном анализе немного, поэтому чаще используют селективные или неспецифические реакции, которые требуют использования специальных методов устранения мешающего влияния других веществ, присутствующих в пробе. Этого достигают разделением системы на составные части (чаще осадок и раствор), чтобы при этом ионы, которые мешают обнаружению определяемых ионов, находились в другой фазе. В соответствии с этим различают два метода качественного анализа: дробный и систематический.

В дробном анализе состав анализируемой пробы определяют специфическими в определенных условиях реакциями, которые позволяют обнаружить исследуемые ионы в присутствии других ионов. Выполнение дробного анализа проводят в два этапа: в начале с помощью различных реакций устраняют влияние мешающих компонентов, а затем обнаруживают определяемые ионы.

Систематический ход анализа состоит в том, что сложную смесь ионов вначале разделяют с помощью так называемых групповых реагентов на несколько отдельных групп. Затем в пределах каждой из этих групп обнаруживают в определенной последовательности отдельные ионы определенными характерными реакциями, используя различия в их свойствах. Групповой реагент на определенную аналитическую группу специфически реагирует с ионами данной группы и служит для разделения ионов.

Групповые реагенты должны удовлетворять определенным требованиям:

- количественно разделять ионы по их аналитическим группам (остаточная концентрация в растворе не должна превышать  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>);
- избыток группового реагента не должен мешать обнаружению ионов, которые остаются в исследуемой пробе;
- полученный осадок должен легко растворяться в определенных реагентах для проведения дальнейшего анализа.

#### Качественный анализ неорганических веществ Качественный анализ катионов

Качественный анализ неорганических соединений позволяет установить состав как индивидуальных неорганических веществ, так и их смесей. Большинство неорганических соединений являются электролитами и

10

в водных растворах находятся в виде ионов. В связи с этим качественный анализ неорганических соединений делят на анализ катионов и анионов. В большинстве случаев при анализе катионов присутствие одних ионов мешает обнаружению других, так как специфических реакций на отдельные ионы нет. В связи с этим обнаружение ионов зачастую проводят с помощью систематического хода анализа. Если в анализируемой пробе находится небольшое число катионов и устранить их мешающее взаимное влияние сравнительно несложно, применяют дробный анализ. Анализ анионов (за исключением особых случаев) чаще выполняют дробным методом.

Существует несколько методов систематического хода анализа катионов: сероводородный, аммиачно-фосфатный, кислотно-основный и т.д.

Исторически первым был сероводородный метод анализа, предложенный в 1871 году российским ученым Н.А. Меншуткиным. В основе разделения катионов на аналитические группы в этом методе лежит различная растворимость сульфидов катионов в зависимости от pH среды (табл.1.1). Главным недостатком этого метода является применение высокотоксичного сероводорода. В связи с этим, в последнее время чаще применяют аммиачно-фосфатный метод, основанный на различной растворимости фосфатов катионов (табл.1.2), и кислотно-основный, основанный на различной растворимости гидроксидов и некоторых солей, образованных этими катионами и сильными кислотами (табл.1.3).

В лекциях рассматривается качественный анализ катионов кислотно-основным методом на примере ионов, которые входят в состав лекарственных препаратов или реагентов, применяемых в фармацевтическом анализе.

Систематический анализ начинают с предварительных испытаний, которые выполняют преимущественно сухим способом с последующим растворением пробы и обнаружением некоторых катионов ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  и т.д.) специфическими реакциями. Затем осаждают в виде оксидов, гидроксидов, карбонатов и основных солей катионы I<sup>1</sup> групп действием  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на отдельные порции раствора, а в растворе обнаруживают ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , предварительно нейтрализовав раствор с помощью раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Из отдельной порции анализируемого раствора осаждают катионы II аналитической группы действием 2М раствора хлороводородной кислоты. Из полученного центрифугата осаждают катионы III аналитической группы 1М раствором серной кислоты в присутствии этанола в виде сульфатов, а катионы I, IV, V, VI

аналитических групп при этом остаются в растворе. Их разделяют действием избытка  $\text{NaOH}$  в присутствии 3\%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом гидроксиды катионов V и VI групп выпадают в осадок, а катионы I, IV групп остаются в растворе. Гидроксиды катионов V и VI групп разделяют действием избытка раствора аммиака, который переводит гидроксиды катионов VI аналитической группы в растворимые аммиакаты.

11

Таким образом, групповой реагент в анализе катионов используют для открытия аналитической группы и отделения катионов этой группы от катионов других аналитических групп.

Таблица 1

Классификация катионов по сероводородному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	$\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$	Нет	Сульфиды, карбонаты, хлориды и гидроксиды, растворяются в воде
II	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{pH}=9,25$	Карбонаты, не растворяются в воде
III	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , $\text{pH}=9,25$	Сульфиды, не растворяются в воде, но растворяются в разведенных кислотах
IV	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}(\text{IV})$ , $\text{Sb}(\text{III})$ , $\text{Sb}(\text{V})$ , $\text{As}(\text{III})$ , $\text{As}(\text{V})$	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HCl}$ , $\text{pH}=0,5$	Сульфиды, не растворяются в воде и разведенных кислотах
V	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$	Хлориды, не растворяются в воде и разведенных кислотах

\*\*

J\_I

за исключением  $\text{Mg}^{2+}$ .

сульфиды  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  разлагаются водой.

Таблица 2

Классификация катионов по аммиачно-фосфатному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	HCl	Хлориды, не растворяются в воде
II	Sn <sup>2+</sup> , Sn (IV), Sb (III), Sb (V)	HNO <sub>3</sub>	Метасурьмяная и метаоло-вянная кислоты, не растворяются в воде
III	Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Al, Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , конц. NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	Фосфаты, не растворяются в воде и в избытке аммиака
IV	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , конц. NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	Фосфаты, не растворяются в воде, но растворяются в избытке аммиака
V	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Нет	Хлориды, нитраты и фосфаты, растворяются в воде

12

Таблица 3

Классификация катионов по кислотно-основному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Нет	Хлориды, сульфаты и гидроксиды, растворяются в воде
II	Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	HCl	Хлориды, не растворяются в воде
III	Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Сульфаты, не растворяются в воде
IV	Al <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Sn (II), Sn (IV), As (III), As (V)	Избыток конц. NaOH + 3\% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Гидроксиды, не растворяются в воде, но растворяются в избытке щелочи
V	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Sb (III), Sb (V)	Избыток конц. NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	Гидроксиды, не растворяются в воде, избытке щелочи и аммиака
VI	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	Избыток конц. NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	Гидроксиды, не растворяются в воде, избытке раствора едкого натра, но растворяются в избытке аммиака

## Лекция №10. Введение в количественный анализ вещества

Количественный анализ — раздел аналитической химии, в задачу которого входит определение количества (содержания) элементов (ионов), радикалов, функциональных групп, соединений или фаз в анализируемом объекте.

Количественный анализ позволяет установить элементный и молекулярный состав исследуемого объекта или содержание отдельных его компонентов. В зависимости от объекта исследования различают неорганический и органический анализ. В свою очередь их разделяют на элементарный анализ, задача которого — установить, в каком количестве содержатся элементы (ионы) в анализируемом объекте, на молекулярный и функциональный анализы, дающие ответ о количественном содержании радикалов, соединений, а также функциональных групп атомов в анализируемом объекте.

Количественный анализ проводят в определенной последовательности, в которую входит отбор и подготовка проб, проведения анализа, обработка и расчет результатов анализа.

Количественный анализ широко используется для изучения состава руд, металлов, неорганических и органических соединений. В последние годы особое внимание обращается на определение содержания токсичных веществ в воздухе, воде, почвах, в продуктах: питания, различных товарах.

Классификация методов количественного анализа. Все методы количественного анализа можно разделить на две большие группы: химические и инструментальные. Это разделение условно, так как многие инструментальные методы основаны на использовании химических законов и свойств веществ.

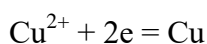
Классическими методами химического количественного анализа являются **гравиметрический (весовой) анализ** и **титриметрический (объемный) анализ**.

**Гравиметрический метод.** Сущность метода заключается в получении труднорастворимого соединения, в которое входит определенный компонент. Для этого навеску вещества растворяют в том или ином растворителе, обычно в воде, осаждают с помощью реагента, образующего с анализируемым соединением малорастворимое соединение с низким значением ПР. Затем после фильтрования осадок высушивают, прокаливают и взвешивают. По массе вещества находят массу определяемого компонента и проводят расчет его массовой доли в анализируемой навеске.

Имеются разновидности гравиметрического метода. В методе отгонки анализируемый компонент выделяют в виде газа, который взаимодействует с реактивом. По изменению массы реактива судят о содержании определяемого компонента в навеске. Например, содержание карбонатов в породе можно определить путем воздействия на анализируемый образец кислотой, в результате которого выделяется  $\text{CO}_2$ . Количество выделившегося  $\text{CO}_2$  можно определить по изменению массы вещества, например  $\text{CaO}$ , с которым реагирует  $\text{CO}_2$ .

Одним из основных недостатков гравиметрического метода является его трудоемкость и относительно большая продолжительность. Менее трудоемким является

электрогравиметрический метод, при котором определяемый металл, например медь, осаждают на катоде (платиновой сетке)



По разности массы катода до и после электролиза определяют массу металла в анализируемом растворе. Однако этот метод пригоден лишь для анализа металлов, на которых не выделяется водород (медь, серебро, ртуть).

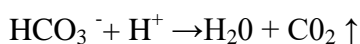
**Титриметрический анализ.** Сущность метода заключается в измерении объема раствора того или иного реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым компонентом. Для этих целей используют так называемые титрованные растворы, концентрация которых (обычно титр раствора) известны. Титром называется масса вещества, содержащегося в 1 мл (1 см<sup>3</sup>) титрованного раствора (в г/мл и г/см<sup>3</sup>). Определение проводят способом титрования, т.е. постепенного приливания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества, объем которого точно измерен. Титрование прекращается при достижении точки эквивалентности, т.е. достижения эквивалентности реагента титруемого раствора и анализируемого компонента.

Существует несколько разновидностей титриметрического анализа: кислотно-основное титрование, осадительное титрование, комплексонометрическое титрование и окислительно-восстановительное титрование.

В основе *кислотно-основного титрования* лежит реакция нейтрализации



Метод позволяет определить концентрацию кислоты или катионов, гидролизующихся с образованием ионов водорода, титрованием раствором щелочи или определить концентрацию оснований, в том числе анионов, гидролизующихся с образованием гидроксид-ионов титрованием растворами кислот. Точка эквивалентности устанавливается при помощи кислотно-основных индикаторов, изменяющих окраску в определенном интервале pH. Например, методом кислотно-основного титрования можно определить карбонатную жесткость воды, т.е. концентрацию  $\text{HCO}_3^-$  в воде путем титрования ее раствора HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого



В точке эквивалентности желтая окраска индикатора переходит в бледно-розовую. Расчет производится по уравнению закона эквивалентов/

$$C_{\text{ЭК, HCO}_3^-} V_1 = C_{\text{ЭК, HCl}} V_2,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  - объемы анализируемого и титрованного растворов;  $C_{\text{ЭК, HCl}}$  - нормальная концентрация эквивалентов вещества HCl в титрованном растворе,  $c_{\text{ЭК, HCO}_3^-}$  - определяемая молярная концентрация эквивалентов ионов  $\text{HCO}_3^-$  в анализируемом растворе.

При *осадительном титровании* анализируемый раствор титруется реагентом, образующим с компонентом титрованного раствора малорастворимое соединение. Точка эквивалентности определяется с помощью индикатора, образующего с реагентом окрашенное соединение, например, красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  при взаимодействии

индикатора  $K_2CrO_4$  с избытком ионов  $Ag^+$  при титровании раствора хлорида раствором нитрата серебра.

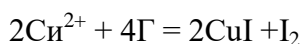
*Комплексонометрическое титрование.* При комплексонометрическом титровании определяемый компонент в растворе титруется раствором комплексона, чаще всего этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЕДТА, комплексона II) или ее динатриевой соли (комплексона III или трилона Б). Комплексоны являются лигандами и образуют со многими катионами комплексы. Индикаторами точки эквивалентности обычно служат лиганды, образующие с анализируемым ионом окрашенное комплексное соединение. Например, индикатор хромоген черный с кальцием и магнием образует комплексы  $[Ca\ Ind]^-$  и  $[Mg\ Ind]^-$  красного цвета. В результате титрования раствора винно-красного цвета, содержащего ионы кальция, магния и индикатор, раствором комплексона III кальций связывается в более прочный комплекс с комплексоном, в точке эквивалентности анионы индикатора освобождаются и придают раствору синюю окраску. Этот метод комплексонометрического титрования используется, например, для определения общей жесткости воды.

*Окислительно-восстановительное титрование.* Данный способ заключается в титровании раствора восстановителя титрованным раствором окислителя или в титровании раствора окислителя титрованным раствором восстановителя. В качестве титрованных растворов окислителей нашли применение растворы перманганата калия  $KMnO_4$  (перманганатометрия), дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  (дихроматометрия), иода  $I_2$  (иодометрия).

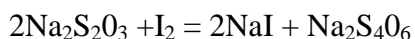
При перманганатометрическом титровании в кислой среде  $Mn(VII)$  (малиновая окраска) переходит в  $Mn(II)$  (бесцветный раствор). Например, перманганатометрическим титрованием можно определить содержание нитритов в растворе



При дихроматометрическом титровании индикатором служит дифениламин, окрашивающий раствор в синий цвет при избытке дихромат-ионов. При иодометрическом титровании индикатором служит крахмал. Иодометрическое титрование используется для анализа растворов окислителей, в этом случае титрованный раствор содержит иодид-ион. Например, медь можно определить титрованием ее растворов раствором иодида



Затем образующийся раствор титруется титрованным раствором тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  с индикатором крахмалом, добавляемым в конце титрования



**Физико-химические или инструментальные методы анализа основаны на измерении с помощью приборов (инструментов) физических параметров анализируемой системы, которые возникают или изменяются в ходе выполнения аналитической реакции.**

Бурное развитие физико-химических методов анализа было вызвано тем, что классические методы химического анализа (гравиметрия, титриметрия) уже не могли удовлетворять многочисленным запросам химической, фармацевтической, метал-

лургической, полупроводниковой, атомной и других отраслей промышленности, требовавших повышения чувствительности методов до 10<sup>-8</sup>–10<sup>-9</sup> %, их селективности и экспрессности, что позволило бы управлять технологическими процессами по данным химического анализа, а также выполнять их в автоматическом режиме и дистанционно.

Ряд современных физико-химических методов анализа позволяют одновременно в одной и той же пробе выполнять как качественный, так и количественный анализ компонентов. Точность анализа современных физико-химических методов сопоставима с точностью классических методов, а в некоторых, например в кулонометрии, она существенно выше.

К недостаткам некоторых физико-химических методов следует отнести дороговизну используемых приборов, необходимость применения эталонов. Поэтому классические методы анализа по-прежнему потеряли своего значения и применяются там, где нет ограничений в скорости выполнения анализа и требуется высокая его точность при высоком содержании анализируемого компонента.

**Хроматография** – важнейший аналитический метод. Хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие, и твердые вещества с молекулярной массой от единиц до 10<sup>6</sup>. Это могут быть неорганические вещества, например, ионы металлов, изотопы водорода, и органические – белки, синтетические полимеры и т. д. С помощью хроматографии получена обширная информация о строении и свойствах органических соединений многих классов. Хроматографию с успехом применяют в исследовательских и клинических целях в различных областях биохимии и медицины, в фармацевтике, криминалистике, пищевой промышленности, для мониторинга окружающей среды. Универсальность, экспрессность, чувствительность метода обуславливают частое использование хроматографии в аналитических целях.

### **Сущность хроматографии**

**Хроматография** – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – *подвижной и неподвижной*. Неподвижной фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой перемещаются вдоль стационарной фазы, которую обычно помещают в колонку (стеклянную или металлическую трубку). Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной адсорбируемостью или растворимостью, то время их пребывания в неподвижной фазе, а, следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке различны. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие, с меньшей адсорбируемостью, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой. Так достигается разделение компонентов. Хроматография – динамический метод, связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных процессов, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы. Это обеспечивает эффективность хроматографического метода по сравнению с методами сорбции в статических условиях.

С помощью хроматографии возможны: разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты,



очистка веществ от примесей, концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов, качественный и количественный анализ исследуемых веществ.

### **Классификация хроматографических методов**

В основу классификации многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:

- 1) агрегатное состояние фаз;
- 2) механизм взаимодействия сорбент – сорбат;
- 3) способы проведения хроматографического анализа;
- 4) аппаратное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;
- 4) цель хроматографирования.

**По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют** на *газовую* и *жидкостную*. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную и жидкостно-твердофазную. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

**По механизму взаимодействия сорбента и сорбата** можно выделить несколько видов хроматографии: *адсорбционная* основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; *распределительная* основана на различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография); *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену; *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ; *аффинная хроматография* – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов (например, антитело и антиген, гормон и рецептор и др.). Существует *осадочная хроматография*, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, *адсорбционно-комплексобразовательная*, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму взаимодействия весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

В зависимости от **цели проведения** хроматографического процесса различают *аналитическую* хроматографию (качественный и количественный анализ); *препаративную* хроматографию (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную* (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик). Хроматографию часто используют для исследовательских целей при изучении растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т. п.

### **ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

К оптическим методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие

сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие при этом сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, его природу, а интенсивность сигнала связана с количеством анализируемого соединения.

Оптические методы включают в себя большую группу спектральных методов анализа. Для наблюдения и исследования получаемых сигналов используются различные физические закономерности. Благодаря этому методы спектроскопии позволяют получать детальную информацию о составе, строении и количественном содержании исследуемых веществ.

Спектроскопические методы подразделяют на *атомные и молекулярные* в зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал. Методы, основанные на излучении низких энергий (сопоставимых с энергиями химических связей или меньше их), являются методами молекулярного анализа. Методы же, использующие излучение высоких энергий, относятся к атомным (элементным).

### **Атомная спектроскопия**

Методы анализа, использующие излучение оптического диапазона, относят к оптической спектроскопии. Общим для них является необходимость предварительной атомизации пробы.

**1. Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС)** основана на испускании излучения атомами, возбужденными кинетической энергией плазмы, дугового или искрового разряда.

**2. Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)** использует испускание излучения атомами, возбужденными электромагнитным излучением от внешнего источника.

**3. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)** основана на поглощении невозбужденными атомами излучения от внешнего источника.

**4. Рентгеновская спектроскопия** основана на возбуждении внутренних электронов молекул, при этом не требуется предварительной атомизации пробы. Различают *рентгено-эмиссионный спектральный анализ (РЭС), рентгено-флуоресцентный (РФС) и рентгено-абсорбционный (РАС) методы*.

**5. Электронная спектроскопия – рентгено-фотоэлектронный (РФЭС) и оже-электронный (ОЭС) методы** основаны на испускании электронов с поверхности образца под воздействием пучка рентгеновского излучения или электронов.

РФЭС и ОЭС занимают особое место в современной аналитической химии, они позволяют проводить неразрушающий качественный и количественный элементный и фазовый анализ поверхности твердого тела.

Для аналитических целей наибольшее значение имеют методы оптической спектроскопии.

### **Молекулярно-спектроскопические методы**

При исследовании энергетического состояния молекул веществ в зависимости от типа поглощающих частиц и способа преобразования избыточной энергии также выделяют несколько методов:

**1.Молекулярная абсорбционная спектроскопия. Метод основан на поглощении световой энергии молекулами или сложными ионами.**

**2.Нефелометрия и турбидиметрия. Эти методы анализа основаны на измерении, соответственно, рассеянного или поглощенного света взвешенными частицами анализируемого вещества.**

**3.Люминесцентный анализ (флуориметрия). В основе метода – измерение излучения после возбуждения молекул светом.**

**4.Магнитная резонансная спектроскопия. Метод основан на получении сигналов от молекул, помещенных в магнитное поле.**

**5.Спектроскопия диффузного отражения. В основе метода – измерение света, отраженного твердым окрашенным образцом.**

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрохимических свойств системы (потенциал, ток, количество электричества, электропроводность и др.), значения которых пропорциональны количеству определяемого вещества и зависят от его природы, т. е. связаны с его специфическими свойствами. Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

В электрохимических методах используют процессы, протекающие на электродах или в межэлектродных пространствах.

#### 4.1. Классификация электрохимических методов анализа

Существуют различные способы классификации электрохимических методов – от очень простых до очень сложных.

В табл. 4.1 дана классификация электрохимических методов анализа по природе измеряемого сигнала.

Таблица 4.1

Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал $E$ , В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток $I$ , мкА	$I = f(E)$	Вольтамперометрия
Количество электричества $Q$ , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электропроводность $S_m$ , см <sup>-1</sup>	1000 Гц	Кондуктометрия
Масса $m$ , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

Электрохимические методы подразделяют на две группы, основанные на учете природы источника электрической энергии в системе.

В методах без наложения внешнего потенциала источником электрической энергии служит сама электрохимическая система. Методы, основанные на прохождении тока через электрохимическую ячейку, являются *методами с наложением внешнего потенциала*.

**Под электрохимической реакцией** понимают гетерогенную реакцию, происходящую между отдельными частями двух соприкасающихся электропроводящих фаз (электрод – раствор), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз, что вызывает протекание тока.

В электрохимических методах анализа используется **электрохимическая ячейка**, состоящая чаще всего из двух электродов (индикаторного или рабочего электрода и электрода сравнения), погруженных в раствор электролита.

**Индикаторный электрод** – это электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления. Это легкополяризуемый электрод, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества:



Чаще всего индикаторный электрод изготавливают из Pt, Ag, Hg, а также из других материалов. В зависимости от используемого метода анализа используются те или иные типы индикаторных электродов; они будут рассмотрены в последующих разделах главы.

**Электрод сравнения** – неполяризуемый электрод, потенциал его должен быть устойчивым во времени, не меняющимся при прохождении небольшого тока в момент проведения каких-либо реакций в анализируемом растворе. Относительно электрода сравнения ведется отсчет ка-кого-либо параметра индикаторного электрода.

В качестве электродов сравнения чаще всего используют хлоридсеребряный и насыщенный каломельный электроды. Хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем AgCl и помещенную в насыщенный раствор KCl, т. е. хлоридсеребряный электрод представляет собой систему Cl<sup>-</sup> / AgCl, Ag.

Потенциал его при 25 оС, измеренный относительно нормального водородного электрода, равен

$$E = 0,222 - 0,059 \lg a_{Cl^-} . \quad (4.1)$$

Насыщенный каломельный электрод состоит из металлической ртути, каломели Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и насыщенного раствора KCl:



117

Потенциал его при 25 оС, измеренный относительно нормального водородного электрода, равен

$$E = 0,241 - 0,059 \lg a_{Cl^-} . \quad (4.2)$$

Процессы, происходящие в электрохимических ячейках при использовании электрохимических методов анализа, достаточно сложны. Некоторые общие закономерности будут рассмотрены ниже при отдельном изучении того или иного метода.

Характерными особенностями электрохимических методов анализа являются: высокая чувствительность, возможность автоматизации и непрерывного контроля,

экспрессность, простота оборудования, возможность использования тех же реакций, которые хорошо изучены в титриметрических методах анализа (реакции нейтрализации, окислениявосстановления, осаждения, комплексообразования), анализ окрашенных, мутных растворов, агрессивных сред и т. д., где применение цветных индикаторов для фиксации точки эквивалентности невозможно.

Недостатком электрохимических методов анализа является сравнительно невысокая точность ( $\approx 1\%$ ), однако некоторые методы (кулонометрия, электрогравиметрия) относятся к высокоточным ( $\approx 0,01\%$ ).