

**Т. Г. Безъязыкова, Т. Ю. Ковалева, В. А. Сенчёнок, Г. В. Харлова**

**Химия: пособие по курсу лекций**

**Методические рекомендации для практических занятий**

**и задания для студентов**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО СВЯЗИ**  
**Государственное образовательное учреждение**  
**высшего профессионального образования**  
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ**  
**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ**  
**им. проф. М. А. БОНЧ-БРУЕВИЧА»**

---

**Т. Г. Безъязыкова, Т. Ю. Ковалева, В. А. Сенчёнок, Г. В. Харлова Учебное  
Химия: пособие по курсу лекций**

**Методические рекомендации для практических занятий  
и задания для студентов**

**(СПб ГУТ)))**

Утверждено редакционно-издательским советом университета  
УДК 54(07)

**Химия:** Учебное пособие по курсу лекций – СПб.: ГУТ - 57 с.

**Учебное пособие** составлено в соответствии с рабочей программой, отвечающей требованиям государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования по направлению подготовки бакалавров. Представлен теоретический материал по основным разделам курса «Химия».

Рассмотрено на заседании кафедры технология средств связи и биомедицинской техники ( ТиМ) 20 марта 2012 г., одобрено методической комиссией факультета технологии средств связи и биомедицинской техники ( ТСС) 25 марта 2012г.

Составители: Доц. Безъязыкова Т.Г.  
доц.Ковалева Т.Ю.,  
старший преподаватель: Сенчёнок В.А.,  
ст.преподаватель Харлова Г.В.

Рецензент: к.х.м. Насонов Александр  
Геннадьевич, доцент университета  
растительных полимеров.



## СОДЕРЖАНИЕ

1. Строение атома .....	4
2. Периодическая система элементов .....	9
3. Химическая связь .....	13
4. Химическая термодинамика.....	17
5. Химическая кинетика и равновесия .....	18
6. Растворы. Способы выражения концентрации растворов...	23
7. Окислительно-восстановительные реакции .....	24
8. Электродные потенциалы и электродвижущие силы.....	28
9. Коррозия металлов и способы защиты от нее.....	31
10. Электролиз.....	33
11. Коллоидная химия .....	38
12. Аналитическая химия.....	44
Литература.....	54

# ТЕМА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА

## Теоретические основы

**Квантово-механическая модель атома. Квантовые числа. Атомные орбитами. Принцип Паули. Правило Хунда, правило Клечковского. Электронные и электронно-графические формулы атомов. Ядро атома, атомный номер и массовое число. Состав ядра.**

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 периодической системе Менделеева, совпадает с числом протонов; массовое число ядра определяется суммарным количеством протонов и нейтронов. У одного и того же элемента могут существовать атомы с одинаковым зарядом ядра, но с различным массовым числом - **изотопы**. Между числом нейтронов в ядре  $N$ , зарядом ядра  $Z$  и массовым числом  $A$  существует простое соотношение:

$$N = A - Z.$$

Состояние электронов в атоме с позиции квантово-механической модели определяется плотностью вероятности обнаружения электрона в данной области пространства. Границная поверхность, внутри которой сосредоточена область наибольшей вероятности обнаружения электрона, называется атомной орбиталью (АО). Атомная орбиталь характеризуется набором трёх параметров, называемых квантовыми числами.

**Главное квантовое число  $n$**  в основном определяет энергию АО. Его значение равно номеру энергетического уровня, на котором находится электрон.

**Орбитальное квантовое число  $l$**  основном определяет форму АО и, в некоторой степени, ее энергию. Значение  $l$  определяет энергетический подуровень ( $s$ -, $p$ -, $d$ - или  $f$ -), на котором находится электрон.

**Магнитное квантовое число  $m$**  определяет пространственную ориентацию данной АО.

Кроме этих квантовых чисел, характеризующих АО, имеется еще одно квантовое число -  **$s$  (спиновое)**, являющееся собственной характеристикой электрона.

Электроны в атоме расположены на энергетических уровнях, которые содержат различные энергетические подуровни, состоящие, в свою очередь, из определенного количества атомных орбиталей:  $s$ - подуровень состоит из одной,  $p$ - подуровень — из трех,  $d$ - подуровень — из пяти и  $f$ - подуровень — из семи орбиталей.

Условная запись, представляющая распределение электронов атома по энергетическим уровням и подуровням (атомным орбиталям), называется электронной формулой атома. Для составления электронной формулы, в которой представлено состояние каждого электрона (его энергия, форма орбитали, магнитные характеристики), необходимо знать:

- последовательность заполнения подуровней электронами (принцип наименьшей энергии),
- максимальную емкость каждого подуровня.

При распределении электронов по квантовым ячейкам следует руководствоваться **принципом Паули**: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором значений всех квантовых чисел, т.е. атомная орбиталь не может содержать более двух электронов, причем их спиновые моменты должны быть противоположными



Система обозначений в общем виде выглядит так:

$nl^x$

где  $n$  - главное,  $l$  - орбитальное квантовые числа;  $x$  - количество электронов, находящихся в данном квантовом состоянии. Например, запись  $4d$  может быть истолкована следующим образом: три электрона занимают четвертый энергетический уровень,  $d$ - подуровень.

Последовательность заполнения энергетических подуровней имеет вид

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, \dots$

Максимальная емкость энергетических подуровней:

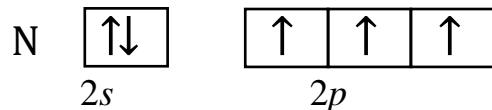
5 — два электрона,  $p$  — шесть электронов,  $d$  - десять электронов,  $f$ - четырнадцать электронов. Заполнение последующих энергетических подуровней происходит только после полной застройки предыдущих. Например, формула азота имеет вид:  ${}_7N$  -  $1s^2 2s^2 2p^3$ .

Валентными электронами атома называются электроны внешнего энергетического уровня, а также предпоследнего  $d$ -подуровня, если он застроен не полностью. В атоме азота к валентным относятся электроны второго энергетического уровня,  $s$ - и  $p$ -подуровней:  $2s^2 2p^3$ . В атоме ванадия (электронная формула  $_{23}V 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ ) к валентным следует отнести пять электронов: два на подуровне  $4s$  и три на подуровне  $3d$ .

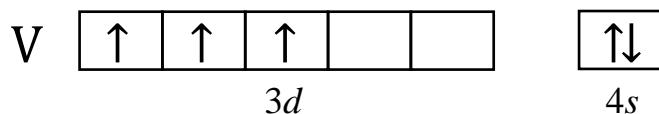
Электронное строение атома можно представить также в виде электроннографической формулы, в которой электронная орбиталь условно представлена в виде квантовой ячейки, а электрон - в виде стрелки, направление которой соответствует значению спинового квантового числа (стрелка вверх  $+1/2$ , стрелка вниз  $-1/2$ ):



**Правило Хунда** уточняет распределение электронов в пределах одного подуровня: в основном состоянии при заполнении квантовых ячеек суммарное спиновое число по абсолютной величине должно быть максимальным (первоначально каждая ячейка заполняется электронами - по одному с одинаковыми спинами, а затем оставшиеся электроны помещаются в те же ячейки с противоположным направлением спинового момента. Например, для валентных электронов атома азота

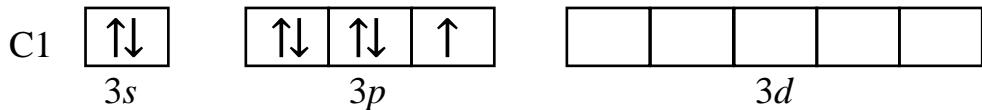
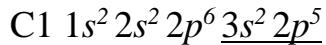


Для атома ванадия

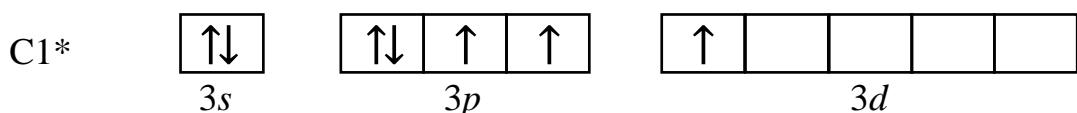


Если на валентном энергетическом уровне имеются вакантные, не занятые электронами квантовые ячейки, то при возбуждении атома происходят переходы электронов из занятых ячеек в свободные. При этом изменяется значение спино-

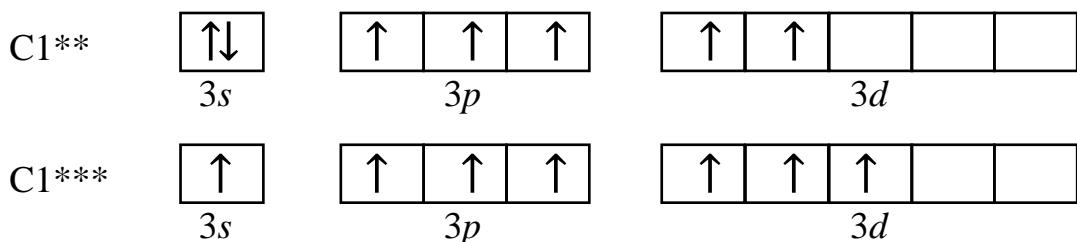
вой валентности - общего количества одиночных, неспаренных электронов. Например, для основного состояния атома хлора, отвечающего минимальной энергии атома, распределение электронов по квантовым ячейкам таково:



(3d ячейки при этом остаются свободными). Спиновая валентность хлора в основном состоянии равна 1. При сообщении дополнительной энергии электроны из 3p-состояния переходят в одну из пустых 3d-ячеек:

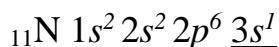


Спиновая валентность становится равной 3. При подаче новой порции энергии атому разобщается следующая электронная пара: электрон из второй 3p-ячейки переходит в свободную ячейку 3d-состояния. При этом спиновая валентность приобретает значение, равное 5. Наконец, третье возбужденное состояние атома хлора характеризуется переходом одного из электронов 3s-состояния в ячейку 3d. Хлор приобретает максимальную спиновую валентность 7:

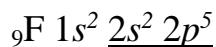


Характер застройки энергетических подуровней определяет принадлежность элемента к тому или иному электронному семейству.

В s-элементах происходит застройка внешнего s-подуровня, например,

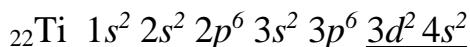


В p-элементах происходит застройка внешнего p-подуровня, например,



*K* s- и p- семействам относятся элементы главных подгрупп периодической таблицы Д. И. Менделеева.

В  $d$ -элементах происходит застройка  $d$ -подуровня предпоследнего уровня, например,



К  $d$ -семейству относятся элементы побочных подгрупп. Валентными у этого семейства являются  $s$ -электроны последнего энергетического уровня и ( $d$ -электроны предпоследнего уровня.

В  $f$ -элементах происходит застройка  $f$ -подуровня третьего наружного уровня, например,



Представителями  $f$ -электронного семейства являются лантаноиды и актиноиды.

## ТЕМА 2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

### Теоретические основы

*Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Периоды, группы, подгруппы. Связь между положением элемента в таблице и электронным строением его атомов. Свойства соединений элементов.*

Периодическая система Д. И. Менделеева (Приложение 1) является естественной классификацией элементов по электронным конфигурациям их атомов. Причина периодичности свойств элементов заключается в периодической повторяемости сходных электронных конфигураций.

**Периодом** называют горизонтальную последовательность в периодической системе, номер периода обычно указывают арабской цифрой слева. Свойства элементов в периодах изменяются в соответствии с развитием электронных структур. Номер периода совпадает с количеством энергетических уровней, на которых расположены электроны находящихся в нем элементов. Кроме того, номер периода определяет номер внешнего энергетического уровня в электронных формулах элементов. Количество элементов в каждом периоде соответствует максимальной емкости застраивающихся энергетических подуровней.

**Группой** называют вертикальную последовательность в периодической системе. Номер группы обычно указывают римской цифрой сверху. Он определяется числом валентных электронов в атоме элемента. Свойства элементов, находящихся в одной группе, сходны между собой, что является следствием аналогии в электронном строении внешнего валентного уровня.

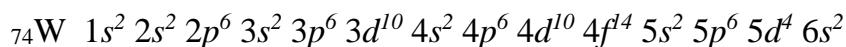
Внутри группы выделяют главную и побочную подгруппы (или группу А и группу В). Элементы одной подгруппы имеют не только одинаковое количество валентных электронов, но и одинаковую конфигурацию их орбиталей (одинаковая электронно-графическая формула валентного уровня).

В главных подгруппах находятся *s*- и *p*-элементы, а *d*- и *f*-элементы сосредоточены в побочных подгруппах.

Кроме первого, каждый период, начинается с двух *s*-элементов и заканчивается шестью *p*-элементами. В больших периодах между этими семействами вмещаются десять *d*-элементов (4...6 периоды), в 6 периоде к ним добавляется четырнадцать *f*-элементов, 7 период не завершен.

Указанные закономерности позволяют составить электронную формулу элемента. Например, элемент вольфрам находится в 6 периоде, VI группе, побочной подгруппе. Это свидетельствует, что в атоме этого элемента шесть энергетических уровней, шесть валентных электронов. Перед вольфрамом в 6 периоде стоят два *s*-элемента и три *d*-элемента. Сам вольфрам - четвертый по счету *d*-элемент.

Следовательно, его валентные электроны имеют конфигурацию  $5d^46s^2$ . Предыдущие энергетические уровни застроены полностью, полная электронная формула этого элемента имеет вид



В периодической зависимости от зарядов ядер атомов находится валентность (степень окисления), атомные и ионные радиусы, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность и другие свойства.

Максимальную степень окисления атом приобретает, отдав все свои валентные электроны, поэтому её величина соответствует номеру группы, в которой находится данный элемент. Так, максимальная степень окисления азота +5 (V группа элементов), серы +6 (VI группа элементов).

Минимальная степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении электронов, необходимых ему для приобретения устойчивой восьмиэлектронной оболочки ( $s^2p^6$ ). Отсюда

минимальную степень окисления можно рассчитать по разности между 8 и номером группы. Например, для азота минимальная степень окисления равна -3, для серы -2. Следует учесть, что **металлы не проявляют отрицательных степеней окисления**, для них минимальная степень окисления равна нулю. При составлении формул следует учитывать требование электронейтральности. Степень окисления кислорода, как правило, -2, водорода +1.

Общая формула оксидов - соединений элемента с кислородом –  $\text{Э}_x \text{O}_y$  водородных соединений -  $\text{Э} \text{H}_m$ , гидроксид-оснований -  $\text{Э}(\text{OH})_m$ . Максимальную степень окисления элементы проявляют в высших оксидах и гидроксидах.

Газообразные соединения с водородом образуют только элементы главных (A) подгрупп IV-VII групп и бор, проявляющие при этом отрицательные степени окисления.

Энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность являются мерами проявления элементами металлических и неметаллических свойств. Металлические (восстановительные) свойства определяются способностью атомов элементов к отдаче электронов, неметаллические (окислительные) - тенденцией к присоединению электронов.

Металлические свойства наиболее характерны для элементов, в атомах которых на внешнем энергетическом уровне находится небольшое количество электронов: от одного до трех. Неметаллические свойства в первую очередь проявляют элементы, в атомах которых внешний энергетический уровень содержит от четырех до семи электронов. Элементам, в атомах которых на внешнем уровне находятся восемь электронов (благородным газам), не свойственна ни та, ни другая тенденция, поскольку восьмиэлектронная оболочка обладает повышенной стабильностью. Однако для некоторых из них известны химические соединения, в частности оксиды, фториды, состав которых отвечает максимальной степени окисления этих элементов.

В периодах периодической системы Д. И. Менделеева металлические свойства элементов убывают с ростом порядкового номера (слева направо), неметаллические свойства, напротив, возрастают в том же направлении. Это связано с закономерным ростом числа валентных электронов.

В группах металлические свойства возрастают с ростом порядкового номера (сверху вниз), а неметаллические убывают, что связано с увеличением радиуса атома и большей удаленностью внешних электронов от ядра.

Большинство элементов периодической системы проявляют как металлические, так и неметаллические свойства. Соотношение тех и других свойств определяется спецификой электронной структуры атома. Количественно этот вклад можно охарактеризовать с помощью величины электроотрицательности атома.

Электроотрицательность увеличивается в периоде слева направо и убывает в группе сверху вниз.

Кислотно-основные свойства элементов непосредственно связаны с их металлическими либо неметаллическими свойствами. Под кислотно-основными свойствами оксидов и гидроксидов понимают их способность вступить в реакции солеобразования с другими оксидами, кислотами и щелочами. Оксиды и гидроксиды можно разделить на три вида: основные, кислотные и амфотерные.

Химические реакции, подтверждающие основный характер данных соединений, - это взаимодействие гидроксида-основания или оксида с кислотой с образованием соли и воды.

Химические реакции, подтверждающие кислотный характер данных соединений, - это взаимодействия гидроксида-кислоты или оксида со щелочью с образованием соли и воды.

Химические реакции, подтверждающие амфотерный характер данных соединений, - это взаимодействия гидроксида-амфолита или оксида: а) с кислотой и б) со щелочью с образованием солей и воды.

Типичные металлы образуют оксиды и гидроксиды основного характера, типичные неметаллы - кислотные оксиды и гидроксиды. Кислотно-основный характер остальных элементов, в первую очередь это относится к *d*-элементам, зависит от степени окисления их атомов: с ростом степени окисления основный характер соединений сменяется амфотерным и далее переходит в кислотный. Например, марганец в степени окисления +2 образует оксид MnO и гидроксид Mn(OH)<sub>2</sub>, проявляющие основные свойства. Соединения марганца +4 - MnO<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>4</sub> - амфотерны, а оксид и гидроксид марганца в степенях окисления +6 и +7 носят кислотный характер (MnO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, HMnO<sub>4</sub>).

## **ТЕМА 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**

### **Теоретические основы**

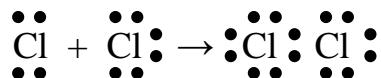
*Основные типы и характеристики химической связи. Ковалентная и ионная связь. Метод валентных связей. Строение и свойства простейших молекул.*

Химическая связь - совокупность сил, удерживающих атомы в пределах молекулы. Причина стремления изолированных атомов образовать более сложную структуру - молекулу - заключается в том, что процесс образования химической связи связан с выигрышем в энергии, этот процесс энергетически выгоден.

Механизм образования химической связи может быть смоделирован различными способами. Простейшая интерпретация - модель Льюиса, согласно которой химическая связь, называемая ковалентной, образуется в результате обобщения атомами валентных электронов и образования электронных пар, принадлежащих одновременно обоим атомам. Вследствие такого обобщения электронов каждый из взаимодействующих атомов достраивает свою электронную оболочку до октета (восьми электронов) - наиболее стабильной электронной конфигурации, характерной для элементов VIII группы главной подгруппы (благородных газов).

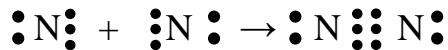
Модель Льюиса предлагает наглядный способ представления указанного механизма - электронные схемы молекул, в которых электроны изображают точками. Для построения подобных схем необходимо, прежде всего, установить число валентных электронов данного атома по номеру группы, в которой находится элемент в Периодической системе Д. И. Менделеева. Далее, учитывая число недостающих до октета электронов, следует построить схему обобщения электронов.

Например, электронная схема молекулы хлора Cl<sub>2</sub> имеет вид



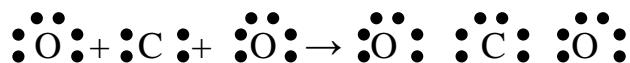
Ковалентную связь, образованную посредством одной общей электронной пары, называют одинарной и изображают в структурных формулах одним валентным штрихом. Если же связь образуется за счет двух или трех общих электронных пар, она называется двойной или тройной соответственно.

Кратные ковалентные связи изображают в структурных формулах двумя или тремя валентными штрихами. Например, молекула азота N<sub>2</sub> образуется в результате обобщения трех электронных пар атомов азота:



Здесь тройная ковалентная связь.

В молекуле диоксида углерода двойная ковалентная связь:



Модель Льюиса позволяет объяснить некоторые свойства ковалентной связи, в частности полярность. Если электроотрицательность (способность к смещению электронной плотности) атомов, образующих молекулу, одинакова или очень близка, то общая электронная пара располагается строго симметрично по отношению к обоим ядрам. Такая ковалентная связь называется **неполярной**. Неполярная связь осуществляется, например, в молекулах H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, в любых других гомоядерных молекулах, образованных атомами одного и того же элемента.

Если же электроотрицательность атомов различна, электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного атома. При этом возникают частичные (дробные) заряды: отрицательный на более электроотрицательном атоме и положительный на атоме с меньшей электроотрицательностью. В молекуле

образуются два полюса. Подобные ковалентные связи называют **полярными**. Например, в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т. п.

Наконец, если электроотрицательность взаимодействующих атомов крайне различна, разница в электроотрицательностях достигает своего предельного значения (в численном выражении она превышает 1,8), поляризация связи приобретает необратимый характер. Это происходит в том случае, если молекулу образуют, с одной стороны, атом, стремящийся отдать свои валентные электроны, имеющий низкий потенциал ионизации, а с другой стороны, атом, проявляющий тенденцию к присоединению электронов, обладающий высоким средством к электрону. При этом электрон полностью переходит от первого атома ко второму. Атомы превращаются в заряженные частицы - **ионы**. Атом, лишившийся

электрона, приобретает заряд +1 и называется **катионом**. Атом, приобретший дополнительный электрон, получает заряд -1 и называется **анионом**. Ионная связь является предельным случаем полярной ковалентной связи и обусловлена электростатическим притяжением между разноименно заряженными ионами.

Примерами ионных соединений могут служить, в частности, галогениды щелочных металлов:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{CsI}$  и т.п.

Современная теория химической связи базируется на квантово-механической модели строения атома. В ней можно выделить два метода: **метод валентных связей (ВС)** и **метод молекулярных орбиталей (МО)**. Оба метода ставят своей задачей интерпретацию механизма возникновения химической связи между атомами, однако каждый из них рассматривает проблему под своим углом зрения, взаимно дополняя друг друга.

Метод ВС является практически переводом модели Льюиса на язык квантовой механики. Так, обобщение электронов и образование общей электронной пары означает наличие в пространстве такой области, в которой с равной вероятностью можно обнаружить электроны как одного, так и второго взаимодействующих атомов. Ее можно представить как область перекрывания атомных орбиталей, занятых неспаренными валентными электронами атомов, образующих данную молекулу.

Перекрывание орбиталей происходит в том направлении, которое обеспечивает образование максимальной области перекрывания. По этой причине, а также в связи с тем, что орбитали имеют определенную геометрическую форму, ковалентная связь обладает свойством направленности.

Перекрывание орбиталей может осуществляться несколькими способами, в том числе  $\sigma$ - и  $\pi$ -способами. При образовании  $\sigma$ -связи перекрывание орбиталей происходит вдоль линии, соединяющей ядра (рис. 1).

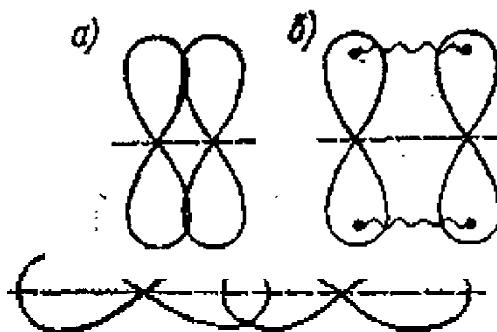


Рис. 1. Перекрывание орбиталей  $\sigma$ -способом

При боковом перекрывании орбиталей образуется  $\pi$ -связь. В этом случае возникают две общие области: над и под плоскостью, в которой лежат ядра атомов (рис. 2).

Рис. 2 Перекрывание орбиталей  $\pi$ -способом

Для того чтобы решить задачу по характеристике данной молекулы методом ВС, необходимо:

- составить электронные формулы атомов, принимающих участие в образовании молекулы;
- выбрать валентные электроны;
- распределить их по квантовым ячейкам;
- выбрать неспаренные электроны;
- установить, на каких орбиталях находятся эти неспаренные электроны;
- нарисовать перекрывание этих орбиталей.

В ряде случаев валентные электроны атомов занимают разные энергетические подуровни, т.е. характеризуются орбиталями различной формы и энергии. Вместе с тем, согласно экспериментальным данным, химические связи, образуемые такими атомами, эквивалентны (равноценны). В подобных случаях прибегают к представлениям о гибридизации орбиталей. Этот прием приводит к тому, что из разных по форме и энергии орбиталей образуются одинаковые, усредненные по указанным параметрам гибридные орбитали. При этом тип гибридизации обусловливает определенную форму молекулы.

Типы гибридизации для *s*- и *p*-орбиталей приведены в табл. 1.

Таблица 3.1  
Типы гибридизации

Исходные орбитали	Тип гибридизации	Геометрия молекулы	
Одна <i>s</i> и одна <i>p</i>	<i>sp</i>	Линейная	
Одна <i>s</i> и две <i>p</i>	<i>sp</i> <sup>2</sup>	Тригональная	
Одна <i>s</i> и три <i>p</i>	<i>sp</i> <sup>3</sup>	Тетраэдрическая	

## Тема 4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

### Теоретические основы

*Термодинамические функции. Их изменение при протекании химических процессов.*

Химическая термодинамика изучает превращения энергии при химических реакциях и фазовых превращениях, а также равновесия, устанавливающиеся в ходе этих превращений.

Состояние термодинамической системы определяется температурой (T), объемом (V), давлением (P).

В химической термодинамике для характеристики веществ и их превращений важную роль играют термодинамические функции. Здесь будут приведены только некоторые из них, используемые при исследовании реакций, протекающих при постоянном давлении.

**1. Энталпия.** Ее обозначают **H**, а изменение энталпии  **$\Delta H$** . Изменение энталпии в ходе реакции, проведенной при постоянной температуре и давлении называют **тепловым эффектом реакции**.

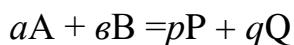
Процесс, идущий с уменьшением энталпии ( $\Delta H < 0$ ), т.е. с выделением тепла, называется **экзотермическим**; идущий с увеличением энталпии ( $\Delta H > 0$ ) - **эндотермическим**.

Если химическая реакция обратима, т.е. протекает одновременно в двух направлениях, слева направо (прямая реакция) и справа налево (обратная реакция), то тепловые эффекты прямой  $\Delta H$  и обратной реакций  $\Delta H_{\text{обр}}$  связаны соотношением

$$\Delta H = - \Delta H_{\text{обр}}$$

Например, если прямая реакция является экзотермической, обратная – эндотермической.

Если для схемы



известны энталпии образования веществ A, B, P, Q:  $\Delta H_{f(A)}$ ,  $\Delta H_{f(B)}$ ,  $\Delta H_{f(P)}$ ,  $\Delta H_{f(Q)}$ , то изменение энталпии в ходе реакции АН можно рассчитать по формуле

$$\Delta H = (p\Delta H_{f(P)} + q\Delta H_{f(Q)}) - (a\Delta H_{f(A)} + b\Delta H_{f(B)}),$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $q$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

**2. Энтропия.** Обозначается  $S$ . Энтропия есть мера неупорядоченности системы. Чем более упорядоченной является структура вещества, тем меньше энтропия. Например, при переходе от кристаллического, наиболее упорядоченного, к жидкому и далее к газообразному, наименее упорядоченному, энтропия возрастает. Изменение энтропии в ходе химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре  $\Delta S$ , не зависит от пути реакции и может быть вычислено по формуле

$$\Delta S = (pS_{(P)} + qS_{(Q)}) - (aS_{(A)} + bS_{(B)}),$$

где  $S_{(P)}$ ,  $S_{(Q)}$ ,  $S_{(A)}$ ,  $S_{(B)}$  - энтропии веществ Р, Q, A, В соответственно;  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $q$  - соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Если  $\Delta S < 0$ , в результате реакции происходит упорядочивание системы; если  $\Delta S > 0$ , система разупорядочивается.

**3. Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал).** Обозначается  $\Delta G$ . При протекании изобарно-изотермического процесса температура и давление постоянны. Математическим определением  $\Delta G$  является выражение

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

По знаку  $\Delta G$  можно судить о возможности протекания процесса: если  $\Delta G < 0$ , то **осуществима прямая реакция**, если  $\Delta G > 0$ , то **осуществима обратная реакция**, при  $\Delta G = 0$  система находится в состоянии равновесия.

Необходимые для вычислений значения термодинамических функций находятся в таблице (Приложение 3). В ней приведены значения **стандартных энталпий образования**  $\Delta H_{f,298}^\circ$  и **стандартных энтропий**  $S^\circ_{298}$ . **Стандартные термодинамические** величины - это величины, измеренные или вычисленные при **стандартных условиях** ( $P = 101$  кПа, концентрация веществ в растворах 1 моль/л,  $T = 298$  К).

## Тема 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

### Теоретические основы

## *Скорость химической реакции и ее зависимость от концентрации, давления и температуры. Закон действия масс. Химическое равновесие и его смещение.*

Для **гомогенных** реакций (в которых все участники образуют однородную систему), протекающих при постоянном объеме (в растворе, в замкнутом реакционном сосуде), скорость  $v$  определяется как модуль изменения концентрации в единицу времени  $\tau$ :

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия или отсутствия катализатора некоторых других факторов.

Зависимость скорости реакции от температуры описывается **правилом Вант-Гоффа**:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (1)$$

где  $v_{T_1}, v_{T_2}$  - скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;

$\gamma$  - температурный коэффициент скорости реакции.

Например, при повышении температуры от  $20\text{ K}$  до  $70\text{ K}$  скорость реакции, температурный коэффициент которой равен 2, возрастает в  $2^{(70-20)/10} = 32$  раза.

Зависимость скорости гомогенной химической реакции вида



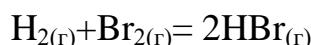
от концентраций реагирующих веществ описывается следующим выражением, которое называется **кинетическим уравнением реакции**, или **законом действия масс**:

$$v = k c_A^x c_B^y c_D^z \quad (2)$$

где  $k$  - константа скорости;  $c_A, c_B, c_D$  – текущие концентрации реагентов А, В и D;  $x, y, z$  — показатели степени, которые называются **частными порядками** реакции по соответствующим реагентам.

В кинетические уравнения *гетерогенных реакций* (протекающих на границе раздела фаз) входят только *концентрации газообразных* (для систем "газ - жидкость" и "газ - твердое вещество") или *растворенных* (для систем "раствор - твердое вещество") участников реакции.

Величины частных порядков могут быть определены только экспериментально и бывают как целыми, так и дробными числами. Например, для реакции



кинетическое уравнение которой

$$v = k c_{H_2}^1 c_{Br_2}^{0.5} \quad (3)$$

частный порядок по водороду равен 1, а по брому – 0,5.

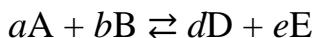
Изменение текущих концентраций реагентов вызывает соответствующее изменение скорости реакции. Например, уменьшение концентрации газообразного брома в 16 раз уменьшит скорость его взаимодействия с водородом в 4 раза.

Изменения концентраций газообразных веществ можно достичь, изменения объем системы и, тем самым, общее давление в ней при постоянстве количества вещества реагентов. Уменьшение общего объема системы приводит к пропорциональному увеличению общего давления и концентраций газообразных реагентов, а увеличение – к уменьшению концентраций газообразных веществ и уменьшению общего давления в системе. Так, для реакции синтеза бромоводорода уменьшение объема (увеличение давления) реакционной системы в 9 раз приведет к увеличению как концентрации  $H_{2(g)}$ , так и  $Br_{2(g)}$  в 9 раз, и, следовательно, в соответствии с кинетическим уравнением (3) скорость процесса увеличится в  $9^1 \cdot 9^{0.5} = 9^{1.5} = 27$  раз.

Вследствие несжимаемости жидкости для реакций, протекающих в растворах, изменение давления не влияет на концентрации реагентов.

Большинство химических реакций обратимы: одновременно протекают **прямая** (превращение исходных веществ в продукты) и **обратная** (превращение продуктов в исходные вещества) реакции. В момент выравнивания скоростей прямой и обратной реакций в системе наступает **со-**

**состояние химического равновесия, характеризуемое константой равновесия  $K_c$ .** Для обратимой реакции вида



константу равновесия записывают по формуле

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b},$$

где  $[D], [E], [A], [B]$  - **равновесные концентрации веществ;**  $a, b, d, e$  - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Следует учесть, что в случае гетерогенных систем в кинетическое уравнение и в выражение для константы равновесия входят только концентрации **газообразных** (для систем "газ - жидкость" и "газ - твердое тело") или **растворенных** (для систем "раствор - твердое") участников реакции.

Одному и тому же состоянию равновесия могут соответствовать различные положения равновесия, каждое из которых однозначно характеризуется совокупностью значений равновесных концентраций вещества всех газообразных или растворенных участников реакции. При сохранении неизменными внешних параметров равновесной системы (общего давления, температуры и количества вещества компонентов) она может находиться в данном положении сколь угодно долгое время. Изменение одного или нескольких внешних параметров приводит к **смещению равновесия**, т.е. к переходу в другое его положение, которому соответствует другая совокупность значений равновесных количеств веществ. При этом говорят о смещении равновесия вправо, если новые равновесные количества продуктов реакции больше, чем в исходном положении, и влево, если возрастают равновесные количества исходных веществ.

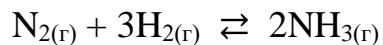
Направление смещения равновесия определяется в соответствии с **принципом Ле Шателье:** изменение внешнего параметра равновесной системы способствует протеканию той из взаимно обратимых реакций в этой системе, которая противодействует этому изменению.

В частности, **увеличение концентрации исходных веществ** в изобарно-изотермических условиях смещает положение равновесия **вправо**, а их **уменьшение - влево.**

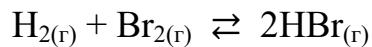
**Понижение концентрации продуктов реакции при**

тех же условиях ведет к смещению равновесия **вправо**, а **повышение - влево**. Естественно, что речь идет только о тех концентрациях, которые входят в выражение для  $K_c$ .

**Повышение общего давления** системы в изотермических условиях (за счет уменьшения объема системы) смещает равновесие в сторону образования меньшего **суммарного количества газообразных веществ**, а **уменьшение** - в сторону **большего**. Например, для системы



уменьшение общего давления приведет к смещению равновесия влево (в результате обратной реакции из 2-х молей газа  $NH_3$  образуется 4 моля газов (1 моль  $N_2$  и 3 моля  $H_2$ ), а увеличение общего давления - вправо, так как, согласно уравнению реакции, из 4-х молей газов в результате прямой реакции образуется 2 моля газообразного  $NH_3$ . Если же в ходе реакции суммарное количество газообразных веществ не изменяется, то изменение общего давления системы не влияет на положение ее равновесия, как, например, в случае реакции



Наконец, **нагревание** смещает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением тепла (**эндотермической**), а **охлаждение** - в сторону реакции, протекающей с выделением тепла (**экзотермической**). Поэтому для того, чтобы сделать вывод о направлении смещения равновесия при повышении или понижении температуры в системе, необходимо знать тепловой эффект реакции  $\Delta H$  (прямой или обратной). Если  $\Delta H < 0$ , реакция протекает с выделением тепла (экзотермическая); если  $\Delta H > 0$ , реакция протекает с поглощением тепла (эндотермическая). Тепловые эффекты прямой и обратной реакций равны по абсолютной величине и обратны по знаку:

$$\Delta H_{(\text{прямая})} = -\Delta H_{(\text{обратная})}.$$

## ТЕМА 6. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

### Теоретические основы

*Классификация растворов. Количественные характеристики состава растворов.*

**Раствором** называют гомогенную (однородную) систему переменного состава, состоящую из двух или большего числа компонентов.

В простейшем случае в растворе присутствуют два компонента: растворитель и растворенное вещество. Количественными характеристиками состава раствора являются следующие величины, показывающие соотношение между растворенным веществом и растворителем.

**1. Молярная концентрация  $c$**  - отношение количества растворенного вещества к объему раствора.

$$c = \frac{n_1}{V} = \frac{m_1}{M_1 V},$$

где  $M_1$  - молярная масса растворенного вещества, г/моль (Приложение 1);

$V$  - объем раствора,  $\text{м}^3$  или л.

Молярная концентрация выражается в моль/л или моль/ $\text{м}^3$ .

**2. Массовая доля  $\omega$**  - отношение массы растворенного вещества к массе раствора.

$$\omega = \frac{m_1}{m} = \frac{m_1}{m_1 + m_2},$$

где  $m$  - масса раствора, г;

$m_1$  масса растворенного вещества, г;

$m_2$  - масса растворителя, г.

Массовую долю, выраженную в процентах, принято называть процентной концентрацией (масс.%).

**3. Мольная доля  $X$**  - это отношение количества растворенного вещества  $n_1$  к общему количеству вещества в растворе.

$$X = \frac{n_1}{n} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Где:  $n$  - общее количество вещества в растворе, моль;

$n_1$  - количество растворенного вещества, моль;

$n_2$  - количество вещества растворителя, моль.

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}; \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2},$$

где  $M_2$  - молярная масса растворителя, г/моль.  
Мольная доля тоже может быть выражена в процентах (мол.%).

## Тема 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

### Теоретические основы

**Понятия окисления и восстановления, окислителя и восстановителя, степени окисления. Расчет степени окисления. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса. Классификация окислительно-восстановительных реакций.**

**Окислительно-восстановительными** называются химические реакции, в которых происходит перенос электронов от одних атомов к другим. **Окисление** - это процесс отдачи электронов. Вещество, в составе которого имеется атом, отдающий электроны, окисляется и называется **восстановителем**. **Восстановление** - это процесс присоединения электронов. Вещество, в составе которого имеется атом, присоединяющий электроны, восстанавливается и называется **окислителем**. Сами атомы, отдающие или присоединяющие электроны, тоже называют восстановителями и окислителями.

Признак окислительно-восстановительной реакции - изменение степеней окисления атомов в веществах-участниках реакции. **Степенью окисления** называется формальный заряд атома в веществе, рассчитанный, исходя из предположения, что все полярные связи имеют ионный характер. Степень окисления атома-восстановителя возрастает при его окислении, а при восстановлении атома-окислителя его степень окисления убывает. При расчете степеней окисления нужно учитывать следующее:

1. В **простых веществах** степени окисления атомов равны нулю: Cu, S<sub>8</sub>, He, O<sub>2</sub>, C.
2. Атомы элементов главных подгрупп I, II, III (только A1) групп периодической системы в соединениях имеют постоянные степени окисления, равные номеру группы: K I, CaO, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.
3. Атомы **водорода**, связанные с атомами **неметаллов**, имеют степень окисления (+1): H<sub>2</sub>S, KOH (исключение B H<sub>3</sub>, Si H<sub>4</sub>), а в соединениях с **металлами** – (-1): Na H, Ca H<sub>2</sub>.

Атомы **кислорода** в соединениях имеют степень окисления (-2): Cu O, HNO<sub>3</sub>.

Исключение составляют соединения со фтором (OF<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), пероксиды (например, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и суперпероксиды (например K O<sub>2</sub>, KO<sub>3</sub>), подпероксиды и озаниды.

4. Атомы **хлора, брома, иода, фтора** в соединениях с металлами имеют степень окисления (-1): CrBr<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, HF.

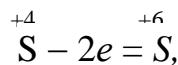
5. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе - его заряду.

**Атом в высшей степени окисления** может только принимать электроны, т.е. может быть только **окислителем**. **Атом в низшей степени окисления** может только отдавать электроны, т.е. может быть только **восстановителем**. Если степень окисления атома промежуточная (т.е. меньше высшей, но больше низшей), он может как отдавать, так и принимать электроны, проявляя окисительно-восстановительную двойственность. Например, диоксид серы в реакции с кислородом

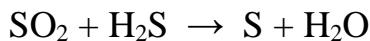


<sup>+4</sup>

за счет атома S (промежуточная степень окисления) проявляет свойства восстановителя:

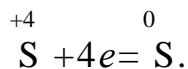


а в реакции с сероводородом



<sup>+4</sup>

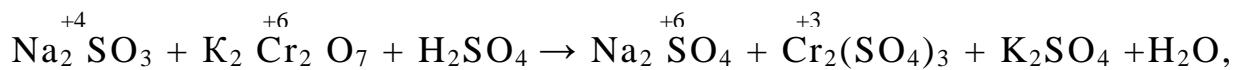
диоксид серы за счет атома S выступает в роли окислителя:



Уравнения, отражающие процессы окисления и восстановления с указанием соответствующего числа отденных или принятых электронов, называются электронными уравнениями.

Расставить коэффициенты в уравнении окисительно-восстановительной реакции можно с помощью метода электронного баланса. Он основан на том, что число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем в одной и той же реакции должно быть одинаковым. При этом рекомендуется следующая последовательность действий.

- Для заданной схемы реакции определить, какое вещество является окислителем, а какое - восстановителем. С этой целью необходимо подсчитать степени окисления атомов в реагентах и продуктах реакции. Например, в реакции, протекающей по схеме



$\text{Na}_2\text{S}\overset{+4}{\text{O}}_3$  является восстановителем за счет атома серы, степень окисления которого повышается с +4 до +6, а  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - окислителем за счет атома хрома, понижающего степень окисления с +6 до +3.

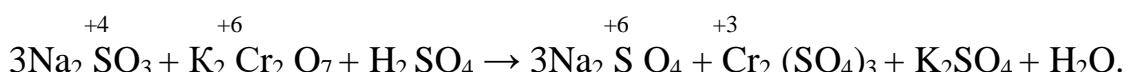
- Составить электронные уравнения процессов окисления



и восстановления



- Найти наименьшее общее кратное (НОК) для числа от данных (4) и принятых (5) электронов и с его помощью рассчитать множители для обоих уравнений: НОК для 2 и 3 равно 6; множитель для уравнения (4) –  $6 : 2 = 3$ ; множитель для уравнения (5) –  $6 : 3 = 2$ .
- Поставить коэффициенты в уравнении реакции к формулам окислителя, восстановителя, продуктов окисления и восстановления, перенося туда найденные множители, деленные на стехиометрические индексы при атомах-восстановителях ( $3 : 1 = 3$ ) и атомах-окислителях ( $2 : 2 = 1$ ):



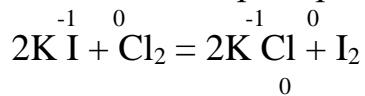
- Подобрать остальные коэффициенты в следующем порядке:
  - перед соединениями, содержащими атомы металлов;
  - перед формулой вещества, создающего кислую или щелочную среду в растворе (в нашем случае перед формулой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходим коэффициент 4, так как на связывание образующихся в реакции ионов хрома и калия идет 4 молекулы кислоты).
- Проверить правильность расстановки коэффициентов, подсчитав суммарное число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения. Чаще всего ограничиваются подсчетом числа атомов кислорода в исходных веществах и продуктах реакции.

## Окончательный вид уравнения



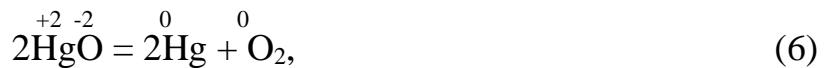
Окислительно-восстановительные реакции подразделяются на три типа.

**Межмолекулярные** окислительно-восстановительные реакции. В таких реакциях атомы-восстановители и атомы-окислители являются различными атомами и входят в состав разных веществ. Например, в реакции



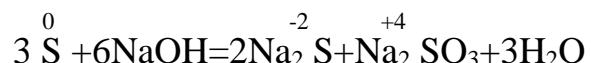
окислитель - это молекула хлора за счет атома Cl, а восстановитель - это иодид калия за счет атома I.

**Внутримолекулярные** окислительно-восстановительные реакции. В таких реакциях атом-окислитель и атом-восстановитель входят в состав одного вещества, но являются атомами различных элементов или одного элемента, но находятся в разных степенях окисления. Например, в реакциях



В реакции (6) соединение HgO является и окислителем за счет атома Hg, и восстановителем за счет атома O. В реакции (7) соединение NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> является и окислителем за счет атома N, и восстановителем за счет атома N.

**Реакции диспропорционирования.** В таких реакциях атомы-окислители и атомы-восстановители являются атомами одного и того же элемента, находящимися в одинаковой степени окисления, и входят в состав одного вещества. Диспропорционированию подвергаются вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления. Например, в реакции



и окислитель, и восстановитель - атом серы S.

## ТЕМА 8. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

### Теоретические основы

#### *Электродные потенциалы. Гальванические элементы. ЭДС.*

В гальваническом элементе протекает окислительно-восстановительная реакция, в которой окислитель и восстановитель пространственно разделены. Энергия химической реакции превращается в работу, которую может совершить возникающий ток.

Рассмотрим ионно-металлический электрод, представляющий собой металл, погруженный в раствор, содержащий одноименные ионы (например, медь, погруженная в раствор сульфата меди). Схематически это изображается так:  $\text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$ , а в общем виде  $\text{Me}^{n+} \mid \text{Me}$ .

При возникновении такого контакта начинается обмен ионами металла между раствором и кристаллической решеткой металла. В зависимости от концентрации раствора и природы металла происходит либо преимущественный переход некоторого количества ионов из кристаллической решетки металла в раствор, либо обратный процесс. В первом случае металл заряжается отрицательно относительно раствора, во втором - положительно. Оба процесса завершаются установлением динамического равновесия, которое может быть описано уравнением



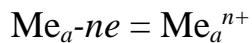
т.е. уравнением или процесса окисления, или восстановления. Разделение зарядов вызывает возникновение разности потенциалов. Если потенциал в глубине раствора принять нулю, то разность потенциалов электрода и потенциала в глубине раствора принято называть **электродным потенциалом**.

Абсолютную величину электродного потенциала нельзя ни рассчитать, ни измерить, можно лишь определить разность потенциалов двух электродов. Измеренные при стандартных условиях с помощью водородного электрода стандартные электродные потенциалы  $e^0$  металлических электродов даны в Приложении 5.

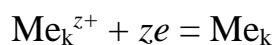
Гальванический элемент состоит из двух электродов, растворы которых сообщаются так, чтобы они могли обмениваться ионами. Такое соединение называется электролитическим контактом, он обозначается символом "||". Соединив металлические электроды металлическим проводником, получим элек-

трохимическую цепь, состоящую из **внутренней цепи** - собственно гальванического элемента, и **внешней цепи** - замыкающего электроды провода.

Пока внешняя цепь разомкнута, процессы на электродах равновесны, и им отвечают равновесные потенциалы соответствующих электродов. Если же цепь замкнуть, то электроны станут двигаться от электрода, потенциал которого относительно раствора более отрицательный (коротко - более отрицательного электрода), к более положительному электроду. На одном - более **отрицательном электроде** пойдет процесс **окисления**



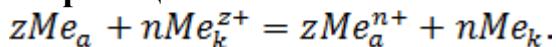
Электрод, на котором протекает процесс окисления, принято называть **анодом**, а сам процесс окисления - **анодным процессом**. На другом - более **положительном** происходит **процесс восстановления**:



Электрод, на котором протекает восстановление, принято называть **катодом**, а процесс восстановления в гальваническом элементе - **катодным процессом**.

Для определения более отрицательного электрода (анода) можно воспользоваться величиной стандартного электродного потенциала  $\psi^0$ . **Стандартный электродный потенциал анода**  $\psi^0$  должен иметь меньшее значение по сравнению с  $\psi^0_k$  катода.

Объединив уравнения электродных процессов, получим **суммарное уравнение реакции**



**Схему гальванического элемента**, состоящего из двух ионно-металлических электродов, записывают так:



где  $Me_a$  - это металл анода, а  $Me_k$  - катода;  $(\text{Электролит})_a$  - электролит в анодном пространстве;  $(\text{Электролит})_k$  - электролит в катодном пространстве.

Напряжение на гальваническом элементе, соответствующее бесконечно малому току во внешней цепи, называется **электродвижущей силой (ЭДС)**

**гальванического элемента**. Будем ее обозначать  $E$ . Для расчета ЭДС гальванического элемента используют формулу

$$E = e_k - e_a, \quad (8)$$

где  $e_k$  и  $e_a$  - потенциалы катода и анода.

Зависимость равновесного электродного потенциала от концентрации и температуры описывается **уравнением Нернста**, которое для ионно-металлических электродов имеет вид

$$E_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}} = e_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{n+}]$$

Здесь  $e_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0$  – стандартный электродный потенциал металла Me, В (Приложение 5);  $R = 8,314$  Дж/(моль·К) - универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, К;  $F=96500$  Кл/моль – число Фарадея;  $[\text{Me}^{n+}]$  – молярная концентрация ионов металла, моль/л;  $n$  – число электронов.

При температуре 298 К уравнение Нернста имеет вид

$$e_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}} = e_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}] \quad (9)$$

(здесь вместо натурального логарифма использован десятичный).

Поскольку потенциал электрода зависит от концентрации, ЭДС гальванического элемента, составленного из однотипных электродов (один и тот же металл в растворе одной и той же соли) с разными концентрациями растворов, будет отлична от нуля. Такой гальванический элемент называется концентрационным. Анодом в нем является электрод с меньшей концентрацией электролита.

Если известны значение ЭДС и концентрация одного из электролитов, то десятичный логарифм неизвестной концентрации электролита можно рассчитать по формулам (10) и (11) для концентрации в анодном и катодном пространствах соответственно. Эти формулы получены, используя выражения (8) и (9).

$$\lg [\text{Me}_a^{n_k^+}] = \frac{n_a}{0,059} E_k - \frac{n_a}{0,059} E_a - \frac{n_a}{0,059} E + \frac{n_a}{n_k} \lg [\text{Me}_k^{n_k^+}] \quad (10)$$

$$\lg [\text{Me}_k^{n_k^+}] = \frac{n_k}{0,059} E_a - \frac{n_k}{0,059} E_a - \frac{n_k}{0,059} E + \frac{n_k}{n_a} \lg [\text{Me}_a^{n_a^+}] \quad (11)$$

где  $n_a$  и  $n_k$  – количество электронов, участвующих в анодном и катодном процессе соответственно.

Зная логарифм, легко получить значения концентраций электролита в катодном или в анодном пространстве.

## ТЕМА 9. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЁ

### Теоретические основы

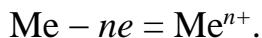
*Основные виды коррозии. Анодные и катодные процессы при электрохимической коррозии. Кинетика коррозийных процессов. Методы защиты от неё.*

Разрушение металлов и сплавов, происходящее под воздействием окружающей среды, называется **коррозией**. Характер и скорость коррозии определяются природой металла, составом среды, а также наличием в металле примесей.

Различают два вида коррозии. **Химическая коррозия** протекает в отсутствие электролита, т. е. в газовой среде при высокой температуре, когда невозможна конденсация влаги на поверхности металла, или в жидком ненасыщенному растворителю. Химическая коррозия - это результат обычных гетерогенных окислительно-восстановительных реакций.

**Электрохимическая коррозия** протекает в токопроводящей среде, содержащей электролиты. С позиций теории элементов электрохимическая коррозия объясняется тем, что на отдельных участках металлической поверхности различаются разные по величине электродные потенциалы. Причиной этого служат различные неоднородности поверхности: металлические и неметаллические примеси, оксидные пленки, загрязнения, контакт разных металлов и т. д. Протекание электрохимической коррозии условно разделяют на анодный и катодный процессы.

**Анодный процесс** - это полуреакция **окисления** более активного металла, обладающего меньшим электродным потенциалом. Активный металл, поляризующийся анодно, окисляется и подвергается разрушению:



Роль катода выполняет менее активный металл, обладающий большим электродным потенциалом.

**Катодный процесс** представляет собой **восстановление** окислителя, содержащегося в электролите. **В кислой среде** - это, главным образом, катионы водорода. В этом случае электронное уравнение катодного процесса имеет вид



Продуктами кислотной коррозии являются водород и соль более активного металла и кислоты, в среде которых протекает коррозия.

**В нейтральной** (влажный воздух, морская вода) и **щелочной средах** идет восстановление растворенного кислорода:



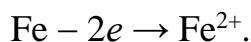
В этих случаях образуется гидроксид более активного металла  $\text{Me(OH)}_n$ .

В отличие от химического разрушения металлов при электрохимической коррозии окислительный и восстановительный процессы разделены пространственно, что благоприятствует повышению их скорости. В системе возникает направленное движение электронов - электрический ток.

При соприкосновении изделий, изготовленных из двух различных металлов, либо если на поверхности одного металла имеются включения другого металла, в токопроводящей среде возникает контактная коррозия. Её механизм можно уподобить работе короткозамкнутого гальванического элемента (или большего количества таких элементов), который в этом случае называется гальванопарой. Анодом в гальванопаре является тот металл, электродный потенциал которого более отрицателен. Для оценки соотношения потенциалов можно использовать величины стандартных электродных потенциалов (Приложение 5).

Одним из электрохимических методов защиты от коррозии является **протекторная защита** - присоединение к защищаемому изделию куска металла (протектора) с меньшим электродным потенциалом, чем у защищаемого. В данном случае образуется гальванопара, в которой металл протектора выполняет роль анода и разрушается.

Следовательно, в этой гальванопаре металл анода – железо, а металл катода – олово. Значит, разрушению подвергается именно железо. Электронное уравнение анодного процесса



По условию, коррозия протекает в растворе хлороводородной кислоты, т.е. в кислой среде. Следовательно, электронное уравнение катодного процесса



Одним из продуктов такой коррозии является  $\text{H}_2$ , а другим - соль железа и хлороводородной кислоты, т.е.  $\text{FeCl}_2$ .

## ТЕМА 10. ЭЛЕКТРОЛИЗ

### Теоретические основы

*Электролиз как окислительно-восстановительная реакция. Катодные и анодные процессы при электролизе. Закон Фарадея.*

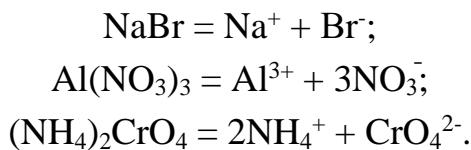
Электролиз - это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при пропускании постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

Электролиз проводят в приборах или установках, называемых электролизерами. Их основным конструкционным элементом являются электроды, соединенные с полюсами источника постоянного электрического тока. Как и в случае гальванического элемента, электрод, на котором происходит процесс восстановления, называется **катодом**; катод присоединяют к отрицательному полюсу, куда из внешней цепи приходят электроны, необходимые для процессов восстановления.

Электрод, на котором происходит окисление, называется **анодом**. Анод присоединяют к положительному полюсу. На анод переходят электроны, освобождающиеся в результате окисления частиц (молекул, анионов или катионов).

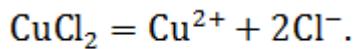
При электролизе химическая реакция осуществляется в растворе, либо в расплаве электролита за счет энергии электрического тока, подводимого из внешней цепи.

В расплавах и водных растворах электролиты образуют заряженные частицы: катионы и анионы. **Катионы** - это положительно заряженные частицы ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$  и т.д.). **Анионы** - это отрицательно заряженные частицы ( $Cl^-$ ,  $(SO_4)^{2-}$  и т. д.). Все соли - сильные электролиты, поэтому уравнение электролитической диссоциации соли записывается в виде необратимой реакции. Например:

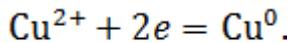


При прохождении электрического тока через раствор катионы перемещаются к отрицательному катоду, а анионы - к положительному аноду.

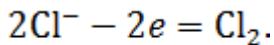
Рассмотрим самый простой случай, например электролиз раствора CuCl<sub>2</sub> с **инертным анодом**, т.е. анодом, не принимающим участие в электрохимическом процессе. В воде происходит диссоциация по уравнению



На отрицательном катоде происходит восстановление положительно заряженных кationов меди, **катодный процесс**:



На положительно заряженном аноде происходит окисление анионов Cl<sup>-</sup>, **анодный процесс**:



Однако в большинстве случаев электролиз протекает гораздо сложнее. В случае присутствия в системе различных ионов и молекул, способных к электрохимическому восстановлению или окислению, следует учитывать возможность протекания параллельных процессов. Так, при электролизе водных растворов электролитов восстанавливаться и окисляться могут молекулы воды.

Все металлы по поведению при электролизе водных растворов их соединений можно разделить на три группы (табл. 2).

Таблица 2

Катодные процессы при электролизе\*

$e_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0, \text{B}$	Уравнение процесса	
	В водном растворе	В расплаве
$e_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0 > 0$	$\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}$	
$0 < e_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0 < -1,6$	$\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}$
$e_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0 < -1,6$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	

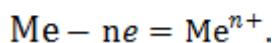
\*При электролизе кислот из их водных растворов на катоде восстанавливаются катионы водорода  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$

В первую входят металлы, имеющие положительные значения стандартных электродных потенциалов. При электролизе водных растворов их солей на катоде восстанавливаются только катионы металлов.

При электролизе водных растворов солей металлов второй группы ( $0 < e_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0 < -1,6$  в) на катоде могут идти оба процесса, т.е. восстанавливаются и катионы металла, и вода.

Третья группа образована металлами с потенциалом  $e_{\text{Me}^{n+}, \text{Me}}^0 < -1,6$  в. Их катионы в присутствии воды не восстанавливаются, идет процесс восстановления воды.

При рассмотрении анодных процессов (табл. 3), прежде всего надо обратить внимание на материал анода. Если анод изготовлен из неблагородного металла Me, как правило, происходит окисление материала анода



Анод, участвующий в процессе электролиза, называется **активным анодом**.

Таблица 3

Анодные процессы при электролизе водных растворов

Анод	Состав электролита	Уравнение Электродного процесса
<b>Активный**</b> (металлический)	Растворы и расплавы солей, кислот и щелочей	$\text{Me} - ne = \text{Me}^{n+}.$
<b>Инертный</b> (графитовый)	Растворы и расплавы солей, содержащие анионы $X^{n-}$ ( $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$ и др.)	$X^{n-} - ne = X$
	Растворы и расплавы оснований	$4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
	Растворы солей и кислот, в анионах которых центральный	$2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

	атом имеет высшую степень окисления ( $(SO_4)^{2-}$ , $(NO_3)^-$ , $(PO_4)^{3-}$ ) и $F^-$	
--	--	--

---

\*\* При определенных условиях некоторые металлические аноды становятся инертными

Платиновый или графитовый аноды не подвергаются окислению. Из этих материалов изготавливают **инертные аноды**. В этом случае характер анодного процесса определяется составом раствора. Особо следует обратить внимание на то, что при электролизе водных растворов анионы кислородсодержащих кислот с центральным атомом в максимальной степени окисления не разряжаются на аноде; вместо этого идет окисление воды. То же происходит при электролизе растворов фторидов. Анионы других бескислородных кислот и гидроксид-ион способны окисляться на инертных анодах и в расплавах, и в растворах.

Массу  $m$  или объем  $V$  (для газов) образовавшегося при электролизе вещества можно рассчитать с помощью **закона Фарадея**

$$m = \frac{M}{nF} I\tau, \quad (12)$$

или для газов

$$V = \frac{V_m}{nF} I\tau, \quad (13)$$

где  $M$  - молярная масса, г/моль;

$V_m$  - молярный объем, л/моль;

$n$  - число электронов в уравнении электродного процесса;

$F = 96500$  Кл/моль - постоянная Фарадея;

$I$  - сила электрического тока, А;

$\tau$  - продолжительность электролиза, с.

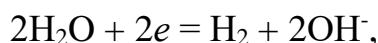
## Пример решения задач \*\*

Рассмотрим электролиз водного раствора  $K_2S$ . Продолжительность электролиза 1 мин 40 с ( $\tau = 100$  с), сила тока ( $I$ ) - 5 А.

Процесс диссоциации сульфида калия отражается уравнением



В катодном процессе возможно участие  $K^+$  и воды. Стандартный электродный потенциал  $e_{K^{1+}, K}^0 = -2,925$  В, т.е.  $< -1,6$  В. В соответствии с данными табл. 2, катионы калия не будут восстанавливаться, и на катоде происходит процесс с участием воды



в результате которого выделяется газообразный водород. Объем водорода можно рассчитать по закону Фарадея (13), учитывая, что количество электронов, принимающих участие в электродном процессе  $n$  равно 2, молярный объем любого газа  $V_m = 22,4$  л (при нормальных условиях, т.е. 1 атм =  $1,01325 \cdot 10^5$  Па и 273 К ).

$$V_{H_2} = \frac{V_m}{nF} I\tau;$$

$$V_{H_2} = \frac{V_m}{nF} I\tau = \frac{22,4}{2 \cdot 96500} \cdot 5 \cdot 100 = 5,85 \cdot 10^{-2} \text{ л.}$$

В анодном процессе возможно участие воды и анионов  $S^{2-}$ . В соответствии с данными таблицы 3 на аноде будет происходить процесс окисления анионов  $S^{2-}$  по уравнению



Зная силу тока и продолжительность процесса электролиза, массу образовавшейся серы можно рассчитать по закону Фарадея (12)  $n = 2$ ,  $M = 32$  г/моль (Приложение 1).

$$m_S = (M/nF)I\tau = (32/2 \cdot 96500) \cdot 5 \cdot 100 = 8,3 \text{ г.}$$

## ТЕМА 11. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Истинные растворы содержат молекулы или атомы, размеры которых обычно не превышают  $5 \text{ нм}$  ( $5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ). При увеличении размеров частиц системы становятся гетерогенными, состоящими из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела. Такие системы называются дисперсными.

Все дисперсные системы состоят из дисперсионной среды – сплошная фаза и дисперсной фазы – частицы. Существуют несколько классификаций дисперсных систем:

1. по степени дисперсности выделяют обычно следующие классы дисперсных систем:

- Грубодисперсные системы;
- колloidные растворы;
- молекулярные растворы (истинные растворы).

В грубодисперсных системах, размер частиц дисперсной фазы превышает  $10^{-7} \text{ м}$ . Они подразделяются на эмульсии и суспензии.

Колloidные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет  $10^{-7} – 10^{-9} \text{ м}$ . Колloidные системы характеризуются гетерогенностью, т.е. наличием поверхностей раздела фаз и очень большим значением удельной поверхности дисперсной фазы. Это обуславливает значительный вклад поверхностной фазы в состояние системы и приводит к появлению у колloidных систем особых, присущих только им, свойств: такие как оптические свойства, электрохимические.

2. По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды системы классифицируются. В таблице №1 представлены основные типы дисперсных систем.

Колloidные растворы же по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды подразделяются на две группы,

- лиофильные, в которых молекулярное взаимодействие между фазами велико. Такие системы образуются самопроизвольно и имеют высокую дисперсность. Они устойчивы и не разрушаются во времени

– лиофобные коллоидные растворы (золи) и растворы высоко-молекулярных соединений (ВМС). К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

Коллоиды широко распространены в природе, даже важнейшие пищевые продукты – хлеб, молоко, масло – тоже коллоидные системы.

Дисперсная фаза	Дисперсион-ная среда	Тип дисперсной системы	Примеры
Твердая	Газообразная	Аэрозоли(пыли, Дымы)	Табачный дым, угольная пыль
Жидкая	Газообразная	Аэрозоли( туманы)	Туман, облака
Твердая	Жидкая	Золи, суспензии	Гели, пасты, краски.
Жидкая	Жидкая	Эмульсии	Молоко, сырая нефть, майонез

			Мыльные пены, взбитые сливки.
Газообразная	Жидкая	Пены	Цветные стекла, сплавы
Твердая	Твердая	Твердые коллоидные растворы	Желе, агар-агар
Жидкая	Твердая	Гели	Твердые пены, пенопласт, пенза, силикагель
Газообразная	твердая		

### **Способы получения коллоидных растворов.**

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно- или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо дальнейшим раздроблением частиц дисперской фазы грубодисперсных систем (диспергированием).

Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалыванием вещества в т.н. коллоидных мельницах,

электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

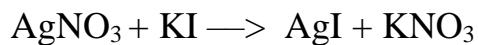
Конденсационные методы образования коллоидных растворов разделяют на химические и физические. К физическим явлениям относятся образование туманов, облаков, дыма.

В основе химических конденсационных методов лежат химические реакции (обмена, гидролиза, окисления) приводящие к образованию труднорастворимых веществ, например: гидролизом солей получают золи железа и алюминия.



### **Строение коллоидной мицеллы**

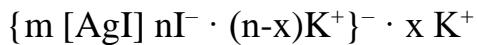
Структурной единицей лиофобных коллоидов является мицелла. Она состоит из ядра, окруженного двойным электрическим слоем. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере гидрозоля иодида серебра, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:



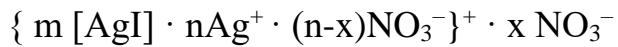
Коллоидная мицелла золя иодида серебра образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов  $\text{Ag}^+$  или иодид-ионов. Если реакция проводится в избытке иодида калия, то кристалл будет адсорбировать иодид-ионы; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы  $\text{Ag}^+$ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщающие ему этот заряд, называются потенциалопределяющими, а сам заряженный кристалл – ядром мицеллы. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – противоионы; на поверхности раздела фаз

образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. адсорбционный слой противоионов; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют коллоидной частицей или гранулой. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют диффузный слой противоионов; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы  $\text{I}^-$ , противоионы – ионы  $\text{K}^+$ ) может быть изображена следующим образом:



При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд:



Мицелла гидроксида железа, полученного при избытке хлорида железа имеет вид:  $\{ m [\text{Fe(OH)}_3] n \text{Fe}^{3+} \cdot 3(n-x)\text{Cl}^- \}^{3+} 3x \text{Cl}^-$

Коллоидные растворы – это термодинамически неустойчивые системы. Их устойчивость можно нарушить коагуляцией. Коагуляция – это процесс объединения коллоидных частиц в более крупные агрегаты и затем осаждение их. Процесс коагуляции могут вызвать различные факторы: изменение температуры, увеличение концентрации, механическое воздействие, облучение, добавление электролитов. Коагулирующее действие электролитов подчиняется правилу Щульце-Гарди: коагуляцию вызывают ионы с зарядом, противоположным заряду гранулы (коллоидной частицы) и коагулирующая способность тем выше, чем выше заряд коагулирующего иона. Коагуляция происходит также при смешении двух золей с различными знаками зарядов.

## **ТЕМА 12. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Аналитическая химия** – наука, развивающая теоретические основы анализа химического состава веществ, разрабатывающая методы идентификации и обнаружения, определения и разделения химических элементов, их соединений, а также методы установления химического строения соединений.

### **Аналитические задачи и принципы аналитических определений**

В соответствии с определением аналитической химии как науки, занимающейся разработкой методов определения химического состава вещества, можно выделить следующие аналитические задачи:

1. Установление химического состава анализируемого объекта:

- *качественный анализ*, который включает идентификацию<sup>1</sup> объекта и обнаружение<sup>2</sup> тех или иных компонентов;
- *количественный анализ* решает задачу определения содержания (количество и концентрации) того или иного компонента в анализируемом объекте.

Между качественным и количественным анализом нет принципиального различия. Качественный анализ можно рассматривать как количественный с приближенными показаниями.

2. Определение структуры соединения, то есть установление взаимного расположения и связей элементарных составных частей в молекулах (структурный анализ).

3. Обнаружение неоднородностей на поверхности или в объеме твердых тел, распределение элементов в поверхностных слоях осуществляют методом локально-распределительного анализа.

4. Исследование процессов во времени в ходе производственного процесса.

Для решения перечисленных задач разрабатывают различные методы, основанные на зависимости свойств вещества от его состава, и составляют методики анализа. В основе методики анализа лежат принципы аналитических определений.

---

<sup>1</sup> *Идентификация* – установление идентичности (тождества) исследуемого химического соединения с уже известным веществом путем сравнения их физических и химических свойств.

<sup>2</sup> *Обнаружение* – проверка присутствия в анализируемом объекте тех или иных основных компонентов, примесей, наличие функциональной группы и т.п.

*Принцип анализа* определяется явлениями природы, лежащими в основе химического или физического процесса.

Например, весовой метод, в котором количество вещества определяют путем измерения массы, основан на законе всемирного тяготения; титриметрический анализ основан на законе эквивалентов – по количеству продукта реакции можно рассчитывать количество определяемого вещества; либо проводят измерение физических свойств веществ или продуктов их химических реакций. Из физических свойств используют плотность, цвет, электрическую проводимость растворов и веществ.

### **Классификация аналитических методов анализа**

Согласно рекомендации ИЮПАК (Международный союз чистой и прикладной химии) аналитический процесс включает в себя несколько уровней.

*Методом анализа* называют принципы, положенные в основу анализа вещества, то есть вид и природу энергии, вызывающей возмущение химических частиц вещества. В основе анализа лежит зависимость между фиксируемым аналитическим сигналом от наличия или концентрации определяемого вещества.

*Аналитический сигнал* – это фиксируемое и измеряемое свойство объекта. В аналитической химии методы анализа классифицируют по характеру определяемого свойства и по способу регистрации аналитического сигнала:

- 1.химические
- 2.физические
- 3.физико-химические

Физико-химические методы называют инструментальными или измерительными, так как они требуют применения приборов, измерительных инструментов.

Рассмотрим полную классификацию химических методов анализа.

**Химические методы анализа** - основаны на измерении энергии химической реакции. В ходе реакции изменяются параметры, связанные с расходом исходных веществ или образованием продуктов реакции. Эти изменения можно либо наблюдать непосредственно (осадок, газ, цвет), либо измерять такие величины, как расход реагента, массу образующегося продукта, время реакции и т.д.

По *цели* проведения методы химического анализа подразделяют на две группы:

**I.Качественный анализ** – заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество. Методы качественного анализа классифицируются: 1.анализ катионов; 2. анализ анионов; 3.анализ сложных смесей.

**II.Количественный анализ** – заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества. Количественные химические методы классифицируют: 1. *Гравиметрический* (весовой) метод анализа основан на выделении определяемого вещества в чистом виде и его взвешивании. Гравиметрические методы по способу получения продукта реакции делят: а) химиогравиметрические методы основаны на измерении массы продукта химической реакции; б) электрогравиметрические методы основаны на измерении массы продукта электрохимической реакции; в) термогравиметрические методы основаны на измерении массы вещества, образующегося при термическом воздействии.

2. *Волюметрические* методы анализа основаны на измерении объема реагента, израсходованного на взаимодействие с веществом.

Волюметрические методы в зависимости от агрегатного состояния реагента делят на:

- a) газовolumетрические методы, которые основаны на избирательном поглощении определяемого компонента газовой смеси и измерением объема смеси до и после поглощения;
- б) ликвидовolumетрические (титриметрические или объемные) методы основаны на измерении объема жидкого реагента, израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом.

В зависимости от типа химической реакции выделяют методы объемного анализа: протолитометрия – метод, основанный на протекании реакции нейтрализации; редоксометрия – метод, основанный на протекании окислительно-восстановительных реакциях; комплексонометрия – метод, основанный на протекании реакции комплексообразования; методы осаждения – методы, основанные на протекании реакций образования осадков.

3. *Кинетические* методы анализа основаны на определении зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

# **Качественный анализ**

## **Основные понятия качественного анализа**

Несмотря на возросшую роль теоретических и инструментальных аспектов в курсе химии, изучение химических свойств по-прежнему составляет неотъемлемую основу любого химического образования. Важную роль в изучении свойств веществ играет курс качественного неорганического анализа. В настоящее время качественный анализ рассматривается не столько как часть аналитической химии, сколько как введение в общую химию. Качественный анализ заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество. Исследуя какое-нибудь новое соединение, прежде всего, определяют из каких элементов (или ионов), оно состоит, а затем уже количественные отношения, в которых они содержатся. Поэтому качественный анализ вещества, как правило, предшествует количественному.

**Аналитические реакции и способы их выполнения.** Анализируемые вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях (твердом, жидком и газообразном). Соответственно этому и качественные аналитические реакции могут быть выполнены „сухим” или „мокрым” путем.

Анализ сухим путем осуществляют с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени, получение цветных стекол („перлов”) и рассмотрение металлических “корольков”. Эти приемы называют пирохимическими (от греч. „пир” - огонь). При выполнении окрашивания в пламени пробы, исследуемое вещество на петле платиновой (или никромовой) проволочки вносят в бесцветное пламя горелки. По характерной окраске пламени узнают о присутствии того или иного элемента. Например, натрий окрашивает пламя в ярко желтый цвет , калий - в фиолетовый, медь и бор - в ярко-зелёный, свинец и мышьяк – в бледно-голубой.

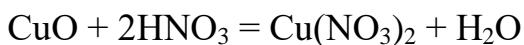
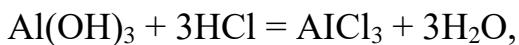
Окрашенные стекла, или перлы, приготовляют сплавлением исследуемого вещества с бурой  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (или с гидрофосфатом натрия-аммония

$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) в ушке платиновой проволочки над пламенем. Окраска перла указывает на присутствие того или иного металла. Например, хром окрашивает перл буры в зеленый цвет, кобальт - в синий, марганец - в фиолетовый.

Металлические корольки получаются при прокаливании анализируемых минералов на древесном угле с помощью паяльной трубки. По внешнему виду их также можно судить о составе испытуемого материала.

Анализ „сухим” путем используют главным образом в полевых условиях для качественного или полуколичественного исследования минералов и руд.

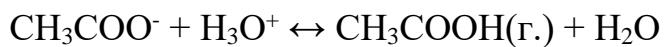
В лабораторных условиях обычно применяют анализ „мокрым” путем, который основан на реакциях в растворах. Естественно, что при этом исследуемое вещество должно быть сначала переведено в раствор. Если оно не растворяется в дистиллированной воде, то используют уксусную, соляную, азотную и другие кислоты. Химически взаимодействуя с кислотами, анализируемое вещество (соль, гидроксид или оксид) превращается в легко растворимое соединение:



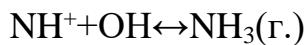
В полученном растворе обнаруживают те или иные ионы.

Не все химические реакции пригодны для качественного анализа. Аналитическими являются только те реакции, которые сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс происходит: выпадением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

### **Кислотно-основные реакции**



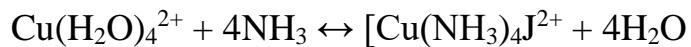
Выделение свободной уксусной кислоты (обозначение г. — газ) при добавлении сильной кислоты (например, соляной или серной) используется для обнаружения ацетат-ионов. Партнером ацетат-иона в этой реакции является ион водорода, существующий в воде и гидратированной форме, формулу которой записывают обычно как  $\text{H}_3\text{O}^+$  (правильнее было бы записывать  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$  или  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ). Аналогичным образом (по выделению свободного аммиака при действии сильных щелочей, например гидроксида натрия) можно обнаружить и ион аммония:



### Реакции комплексообразования



Растворение малорастворимого хлорида серебра (см. ниже, «реакции осаждения») при действии аммиака происходит вследствие образования диаминного комплекса серебра.



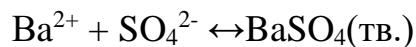
В гидратированном ионе  $\text{Cu}^{2+}$  происходит обмен молекул воды на молекулы аммиака с образованием интенсивно окрашенного синего аммиаката меди.

Используются также реакции комплексообразования с органическими реагентами 8-оксихинолином, ализарином S и др.

### Реакции осаждения



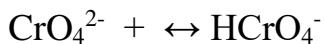
Ионы  $\text{Ag}^+$  (или  $\text{Cl}^-$ ) осаждаются в виде малорастворимого хлорида серебра (о его растворении см. выше).



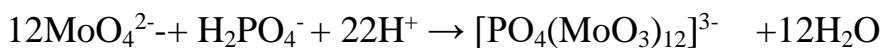
Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  (или  $\text{SO}_4^{2-}$ ) осаждаются в виде малорастворимого сульфата бария.

## Реакции полимеризации

Многие вещества в водных растворах способны образовывать димеры или полимеры линейного или циклического строения. Простейшим примером может служить димеризация хромат-иона с образованием бихромат-иона, сопровождающаяся изменением желтой окраски на оранжевую:



Еще одной важной в аналитическом отношении реакцией является взаимодействие ионов двух различных типов с образованием смешанного полимерного соединения, так называемого *гетерополисоединения*. Примером может служить взаимодействие молибдат- и фосфат-ионов:



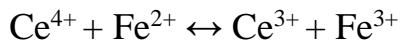
(12-молибдофосфат-ион)

Эта реакция применяется для обнаружения фосфат-иона по образованию желтого осадка гетерополисоединения.

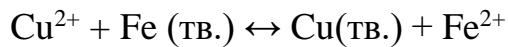
## Окислительно-восстановительные реакции

Эти реакции связаны с переносом электронов и могут протекать в различных формах.

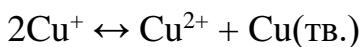
1. Простой обмен электронами:



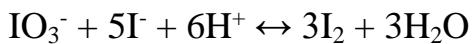
2. Гетерогенные реакции между ионами в растворе и твердыми веществами:



3. Реакции диспропорционирования:

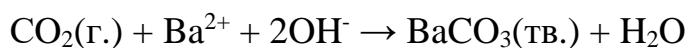
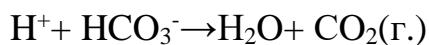


4. Реакции компропорционирования (синпропорционирования):

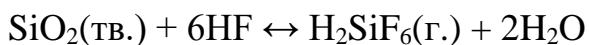
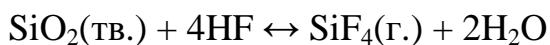


### Реакции с выделением газов

Для обнаружения ионов часто используют реакции с выделением газов (например, см. приведенные выше кислотно-основные реакции). Выделяющийся газ затем обычно вступает в другую реакцию, которая, собственно, и используется для обнаружения. Например, для обнаружения карбонат-ионов используют выделение диоксида углерода при действии кислот. Выделяющийся газ можно затем обнаружить при помощи реакции образования малорастворимого карбоната бария:



В аналитическом отношении важное значение имеет также реакция диоксида кремния и плавиковой кислоты (HF), сопровождающаяся образованием летучих соединений кремния с фтором:



В зависимости от количества плавиковой кислоты образуется либо тетрафторид кремния, либо летучая кремнефтороводородная кислота. Чтобы равновесия указанных реакций сместить вправо, необходимо связать выделяющуюся воду путем добавления концентрированной серной кислоты. Смещение этих равновесий в обратном направлении можно использовать для обнаружения выделившихся газов по выпадению осадка диоксида кремния.

С точки зрения *наблюдаемых эффектов* все реакции обнаружения можно разделить на четыре группы:

1)образование характерных осадков,

2)растворение осадков,

3)появление (изменение) окраски,

4)выделение газов.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основной:*

1. Суворов А. В., Никольский А.Б. Общая химия. – СПб.: Химия, 2008.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. - Л.: Химия, 1983-1988.
3. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Л.: Химия, 2009.
4. Васильева И. А. Химия: Строение атома. Периодический закон Д.И. Менделеева: Текст лекций. – Л.: СЗПИ, 1991.
5. Гришина Н. Н. Химическая связь. Комплексные соединения: Текст лекций. – Л.: СЗПИ, 1991.
6. Прохорова Л. Б. Химическая кинетика: Текст лекций. – СПб.: СЗПИ, 1998.
7. Пресс И. А. Растворы. Письменные лекции. – СПб.: СЗПИ, 1999.

### *Дополнительный:*

8. Стенин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. – М.: Высш. школа, 1994.
9. Курс общей химии/ Н. В. Коровин, Г. Н. Масленникова, Э. И. Мингулина, Э. Л. Филлипов – М.: Высш. школа, 1990.
- 10.Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы). – М.: Химия, 1982.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица растворимости кислот, оснований и солей в воде

<i>Ионы</i>	H <sup>+</sup>	L <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	N <sup>a+</sup>	N <sup>H<sub>4</sub>+</sup>	M <sup>g<sup>2+</sup></sup>	C <sup>a<sup>2+</sup></sup>	B <sup>a<sup>2+</sup></sup>	Sr <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	F <sup>e<sup>2+</sup></sup>	F <sup>e<sup>3+</sup></sup>	Z <sup>n<sup>2+</sup></sup>	A <sup>g<sup>+</sup></sup>	P <sup>b<sup>2+</sup></sup>	C <sup>u<sup>2+</sup></sup>	H <sup>g<sup>+</sup></sup>	H <sup>g<sup>2+</sup></sup>	M <sup>n<sup>2+</sup></sup>	S <sup>n<sup>2+</sup></sup>	Ni <sup>2+</sup>	C <sup>o<sup>2+</sup></sup>		
O <sup>-</sup>			P	P	P	P	H	M	R	M	H	H	H	H	H	H	M	H	-	-	H	H	M	H	
F <sup>-</sup>	P	M	P	P	P	M	H	M	M	M	P	M	M	M	P	P	M	P	G	G	P	P	P	P	
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	G	P	
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P	H	M	P	G	P	P	
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	H	M	-	H	M	P	M	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	G	G	R	H	G	G	H	G	H	H	H	H	H	H	-	H	M	H	H	M
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	H	H	H	-	-	G	-	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	H	H
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	P	R	M	H	M	P	P	P	P	P	M	M	P	M	G	P	G	P	P	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	M	P	P	G	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	M	H	H	H	H	H	H	H
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	H	M	-	-	H	-	H	M	H	G	H	H	-	H	-	H	H	H

<b>Si O<sub>3</sub> 2-</b>	H	H	P	P	-	Г	H	H	H	Г	Г	Г	Г	Г	-	Г	Г	-	-	Г	Г	Г	Г
<b>N O<sub>3</sub> -</b>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Г	P	P	P	P	P
<b>Ac O<sup>-</sup></b>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Г	P	P	Г	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P
<b>Cr O<sub>4</sub> 2-</b>	P	P	P	P	P	P	M	H	M	Г	Г	Г	Г	H	H	H	H	H	H	H	Г	H	H
<b>Cl O<sub>4</sub> -</b>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Условные обозначения: AcO<sup>-</sup> – ацетат-ион CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; P – вещество растворимо (>1 г в 100 г воды), M – вещество малорастворимо (0,001–1 г в 100 г воды),

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ					
		I	II	III	IV	V	VI
		a б	a б	a б	a б	a б	
1	1	H 1 ВОДОРОД 1,008					
2	2	Li 3 ЛИТИЙ 6,941	Be 4 БЕРИЛЛИЙ 9,0122	B 5 БОР 10,811	C 6 УГЛЕРОД 12,011	N 7 АЗОТ 14,007	O 8 КИСЛОРОД 15,999
3	3	Na 11 НАТРИЙ 22,99	Mg 12 МАГНИЙ 24,312	Al 13 АЛЮМИНИЙ 26,092	Si 14 КРЕМНИЙ 28,086	P 15 ФОСФОР 30,974	S 16 СЕРА 32,064
4	4	K 19 КАЛИЙ 39,102	Ca 20 КАЛЬЦИЙ 40,08	Sc 21 СКАНДИЙ 44,956	Ti 22 ТИТАН 47,956	V 23 ВАНАДИЙ 50,941	Cr 24 ХРОМ 51,996
	5	29 Cu МЕДЬ 63,546	30 Zn ЦИНК 65,37	Ga 31 ГАЛЛИЙ 69,72	Ge 32 ГЕРМАНИЙ 72,59	As 33 МЫШЬЯК 74,922	Se 34 СЕЛЕН 78,96
5	6	Rb 37 РУБИДИЙ 85,468	Sr 38 СТРОНЦИЙ 87,62	Y 39 ИТТРИЙ 88,906	Zr 40 ЦИРКОНИЙ 91,22	Nb 41 НИОБИЙ 92,906	Mo 42 МОЛИБДЕНИЙ 95,94
	7	47 Ag СЕРЕБРО 107,868	48 Cd КАДМИЙ 112,41	In 49 ИНДИЙ 114,82	Sn 50 ОЛОВО 118,69	Sb 51 СУРЬМА 121,75	Te 52 ТЕЛЛУР 127,6
6	8	Cs 55 ЦЕЗИЙ 132,905	Ba 56 БАРИЙ 137,34	57–71 ЛАНТАНОИДЫ		72 Hf ГАФНИЙ 178,49	73 Ta ТАНТАЛ 180,948
	9	79 Au ЗОЛОТО 196,967	80 Hg РТУТЬ 200,59	Tl 81 ТАЛЛИЙ 204,37	Pb 82 СВИНЕЦ 207,19	Bi 83 ВИСМУТ 208,98	Po 84 ПОЛОНИЙ [210]
7	10	Fr 87 ФРАНЦИЙ [223]	Ra 88 РАДИЙ [226]	89–103 АКТИНОИДЫ		104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ [261]	105 Db ДУБНИЙ [262]
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> R

### ЛАНТАНОИДЫ

57 La ЛАНТАН 138,906	58 Ce ЦЕРИЙ 140,12	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,908	60 Nd НЕОДИМ 144,24	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62 Sm САМАРИЙ 150,4	63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Тер
----------------------------	--------------------------	-------------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------	--------

### АКТИНОИДЫ

89 Ac АКТИНИЙ [227]	90 Th ТОРИЙ 232,038	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ [231]	92 U УРАН 238,29	93 Np НЕПТУНИЙ [237]	94 Pu ПЛУТОНИЙ [244]	95 Am АМЕРИЦИЙ [243]	96 Cm КЮРИЙ [247]	97 F БЕРК
---------------------------	---------------------------	-------------------------------	------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------	--------------