

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

# **ХИМИЯ**

**В трех частях**

**Часть 1**

## **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию  
в области сельского хозяйства в качестве курса лекций  
для студентов высших учебных заведений, обучающихся  
по специальностям 1-74 02 01 Агрономия,  
1-74 02 02 Селекция и семеноводство,  
1-74 02 03 Защита растений и карантин,  
1-74 02 04 Плодоовощеводство,  
1-74 02 05 Агрехимия и почвоведение*

Горки  
БГСХА  
2016

УДК 546+543(075.8)  
ББК 24.1+24.4я73  
Х46

*Одобрено методической комиссией  
агроэкологического факультета 23.11.2015 (протокол № 3)  
и Научно-методическим советом БГСХА 25.11.2015 (протокол № 3)*

**Авторы:**

доктор сельскохозяйственных наук, профессор *А. Р. Цыганов*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. В. Поддубная*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *И. В. Ковалева*;  
кандидат химических наук, доцент *Т. В. Булак*

**Рецензенты:**

доктор педагогических наук, профессор, профессор кафедры химии  
Витебского государственного университета им. П. М. Машерова  
*Е. Я. Аршанский*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, заведующий  
лабораторией генетических ресурсов культурных растений  
РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по земледелию»  
*И. С. Матыс*

**Химия** : курс лекций. В 3 ч. Ч. 1. Неорганическая и аналитическая химия / А. Р. Цыганов [и др.]. – Горки : БГСХА, 2016. – 192 с.: ил.  
ISBN 978-985-467-625-5.

Приведена краткая и доступная информация по изучению раздела «Неорганическая и аналитическая химия» дисциплины «Химия». Комплексно рассмотрены теоретические вопросы курса, что позволит студентам понять и усвоить материал, который изложен в соответствии с современным уровнем химической науки и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям 1-74 02 01 Агрономия, 1-74 02 02 Селекция и семеноводство, 1-74 02 03 Защита растений и карантин, 1-74 02 04 Плодоовощеводство, 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение.

**УДК 546+543 (075.8)  
ББК 24.1+24.4я73**

**ISBN 978-985-467-625-5 (ч. 1)  
ISBN 978-985-467-625-8**

© УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия», 2016

## ВВЕДЕНИЕ

Решение большинства специальных сельскохозяйственных задач базируется на применении основных законов естествознания в условиях практической деятельности человека. Поэтому успешная деятельность специалистов АПК немыслима без освоения в той или иной степени наук о природе – в первую очередь математики, физики и химии.

Химия составляет теоретическую основу биологических и агрономических наук. Химические знания необходимы для понимания вопросов экологии, почвоведения, агрономической химии, физиологии растений, микробиологии, химической защиты растений и процессов переработки продукции сельского хозяйства.

Химия – наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ. Цель изучения химии – обеспечить будущих специалистов знаниями о свойствах химических элементов, химических реакциях, получении и превращении веществ, методах химического анализа и исследования растений, почв, удобрений. Изучение всех разделов химии позволяет создать прочный фундамент для изучения биологических и сельскохозяйственных наук.

Курс лекций предназначен для студентов агрономического профиля, изучающих курс химии. Авторы стремились подобрать материал, охватывающий все теоретические вопросы курса в соответствии с программой, поэтому пособие может использоваться для организации самостоятельной работы студентов во внеаудиторное время.

Цель данной разработки – сформировать у студентов целостное восприятие химии, показать ее тесную связь с жизнедеятельностью биологических систем, сделать изучение химии как можно более эффективным и увлекательным. Основной путь усвоения знаний и приобретения навыков творческого мышления у студентов первого курса – это всесторонняя деятельность с использованием блочно-модульной системы оценки знаний. Для того чтобы ориентироваться на полный объем контроля знаний, студентам предлагаются теоретические вопросы модульных заданий.

Список литературы включает наиболее доступные и написанные на современном уровне учебные пособия. Проработка всех источников в списке литературы обязательна. Большой ее перечень позволяет студентам пользоваться теми учебными пособиями, которые имеются в библиотеке.

Учебное пособие составлено на основании многолетнего научно-педагогического опыта авторов в области организации и проведения учебного процесса по курсу «Химия» в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».

## **Раздел I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

### **1. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ**

#### **1.1. Предмет и задачи химии.**

##### **Химия как наука о веществах и их превращениях**

Решение большинства специальных задач базируется на применении основных законов естествознания в условиях практической деятельности человека. Поэтому успешная производственная деятельность невозможна без освоения в той или иной степени наук о природе, – в первую очередь, математики, физики и химии.

Курс неорганической химии позволяет студентам глубоко изучить химический состав неорганических веществ, живых организмов и закономерности химических процессов, лежащих в основе химических превращений. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в сельском хозяйстве и в современной экологической практике. В связи с этим представляется необходимым прочное усвоение основных законов химии и теории химии, овладение техникой химических расчетов, выработка навыков самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов.

Химия – наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ. Цель изучения химии – освоить современные представления о строениях как атомов и молекул, так и вещества в целом, а также об основных законах, управляющих процессами превращения веществ. В результате необходимо овладеть основами квантово-механического подхода к описанию микромира, строения атомов, молекул и конденсированных форм вещества; понимать обоснование периодического закона; уметь проводить элементарные химико-термодинамические и кинетические расчеты; получить навыки проведения простых химических опытов.

Изучение химического состава неорганических веществ и живых организмов, а также закономерностей химических реакций, лежащих в основе биохимических превращений, дает возможность управлять процессами жизнедеятельности.

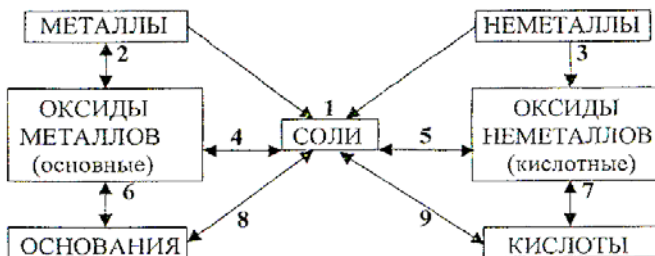
В результате изучения дисциплины студент должен закрепить основные химические понятия и законы, усвоить наиболее важные кинетические закономерности химических процессов, изучить свойства коллоидных растворов, свойства биогенных элементов и их соединений, представляющих наибольший интерес для специалистов сельского хозяйства, иметь представление о качественном анализе и основных методах количественного анализа.

## 1.2. Международная номенклатура неорганических соединений

Основой химических веществ являются химические соединения. В настоящее время известно около 20 миллионов химических соединений, большинство из них являются органическими. Тем не менее несколько миллионов химических соединений относятся к неорганическим веществам. Несмотря на столь многочисленный состав, большинство неорганических соединений укладываются в общую схему классификации, которая выглядит следующим образом.

- |                               |   |                         |
|-------------------------------|---|-------------------------|
| 1. <i>Металлы и неметаллы</i> | } | <i>простые вещества</i> |
| 2. <i>Оксиды</i>              |   | <i>сложные вещества</i> |
| 3. <i>Основания</i>           |   |                         |
| 4. <i>Кислоты</i>             |   |                         |
| 5. <i>Соли</i>                |   |                         |

Существует связь между указанными классами, что позволяет получать вещества одного класса из веществ другого класса. Такая связь называется *генетической*. Ее удобно отобразить в виде блок-схемы:



Неорганические вещества подразделяются на простые, состоящие из атомов одного элемента ( $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $S_8$ ,  $P_4$ ,  $O_3$ ,  $Cu$  и т. д.), и сложные,

состоящие из атомов нескольких элементов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и т. д.).

Простые вещества делятся на *металлы* (обладают металлическим блеском, пластичностью, тепло- и электропроводностью) и *неметаллы* (не обладают совокупностью свойств металлов).

Например, медь имеет блеск, хорошо проводит тепло и электрический ток, пластична (из нее делают провода). Медь – металл. Сера – порошок желтого цвета, плохо проводит тепло, не проводит ток. Это неметалл.

Кристаллический кремний имеет металлический блеск, тепло и электропроводен, но хрупок, поэтому кремний – неметалл.

Сложные вещества разнообразны: оксиды, основания, кислоты и соли. Название сложных неорганических веществ дается в соответствии с правилами, принятыми в русскоязычной литературе по химии: название электроотрицательной части (аниона) дается в именительном падеже, название электроположительной части (катиона) – в родительном падеже ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – оксид железа(III)); а по правилам международной номенклатуре, согласно которой сначала называется катион, а затем анион ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – железо(III)-оксид).

**Оксиды** – сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления –2.

Например,  $\overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-2}{\text{O}}$ ,  $\overset{+2}{\text{Fe}}_2\overset{-2}{\text{O}}_3$ ,  $\overset{+1}{\text{N}}_2\overset{-2}{\text{O}}$ ,  $\overset{+5}{\text{P}}_2\overset{-2}{\text{O}}_5$ .

Оксиды классифицируют по свойствам на *несолеобразующие* (безразличные), которым не соответствуют кислоты, основания и соли (это  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}$ ), и *солеобразующие*. Последние делятся на:

– *кислотные*, которым соответствуют кислоты; они образованы неметаллами и переходными элементами в степенях окисления более +4 (например,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SO}_3$ );

– *основные*, которым соответствуют основания; они образованы металлическими элементами и переходными элементами в степенях окисления меньше +3 (например,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ );

– *амфотерные*, которым соответствуют амфотерные гидроксиды; они образованы переходными элементами с постоянными степенями окисления ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ) и с переменными степенями окисления +3, +4 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ). К амфотерным оксидам относится также вода  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Кислоты** – сложные вещества, при диссоциации которых образуются катионы водорода и анионы кислотного остатка.

Например,  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ .

Кислоты классифицируют:

1) по составу кислотного остатка на *кислородсодержащие*, например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и *бескислородные*, например,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ;

2) по числу атомов водорода, способных замещаться на металл:

– одноосновные:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;

– двухосновные:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

– трехосновные:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;

3) по степени диссоциации:

– сильные:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ;

– средние:  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;

– слабые:  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , органические кислоты.

**Основания** – сложные вещества, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-анионы.

Например,  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

1) по растворимости:

– нерастворимые:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;

– растворимые:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;

2) по степени диссоциации:

– сильные (щелочи):  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;

– слабые:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;

3) по числу гидроксильных групп:

– однокислотные:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;

– двухкислотные:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;

– трехкислотные:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**Соли** – сложные вещества, в состав которых входят катионы, отличные от катионов водорода, и кислотные остатки.

По составу соли бывают:

средние (нормальные) – содержат катионы одного вида и анион кислотного остатка:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;

кислые – от средних солей отличаются наличием катиона водорода:  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ;

основные – от средних солей отличаются наличием гидроксид-аниона:  $\text{AlOHSO}_4$ ;  $\text{MgOHCl}$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ;

двойные – содержат катионы двух видов:  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ ;

смешанные – содержат анионы двух видов:  $\text{CaOCl}_2$ ,  $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ ;

комплексные – содержат комплексный ион:  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

Номенклатура – совокупность правил, на основании которых дают названия веществам. Номенклатура может быть систематическая (международная), рациональная и тривиальная (исторически сложившиеся названия).

**Оксиды** с помощью *систематической номенклатуры* называют с использованием числительных, обозначающих количество атомов каждого элемента: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 9 – нона, 10 – дека.  $\text{CO}_2$  – диоксид углерода;  $\text{N}_2\text{O}_5$  – пентаоксид азота.

По *рациональной номенклатуре* после слов «оксид ...» указывается степень окисления элемента, образующего оксид:  $\text{CO}_2$  – оксид углерода (IV),  $\text{N}_2\text{O}_5$  – оксид азота(V). Если степень окисления у элемента постоянна, она не указывается:  $\text{CaO}$  – оксид кальция.

*Тривиальные названия:*  $\text{CO}$  – угарный газ;  $\text{CO}_2$  – углекислый газ;  $\text{SiO}_2$  – кремнезем, кварц;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – глинозем;  $\text{CaO}$  – жженая известь, негашеная известь;  $\text{N}_2\text{O}$  – веселящий газ.

**Основания** по *рациональной номенклатуре* называют так: «гидроксид ...», затем в скобках указывается степень окисления металла. При постоянной степени окисления она не указывается.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – гидроксид железа(II);  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – гидроксид железа(III);  $\text{NaOH}$  – гидроксид натрия;  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – гидроксид аммония.

*Тривиальные названия:*  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – нашатырный спирт;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – гашеная известь, известковая вода (в растворе);  $\text{NaOH}$  – едкий натр;  $\text{KOH}$  – едкое кали;  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  – едкий барит.

**Кислоты** по *рациональной номенклатуре* называются по русскому названию химического элемента с использованием разных суффиксов:

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная;  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая;  $\text{HNO}_3$  – азотная;  $\text{HNO}_2$  – азотистая; (-н, -ов, -ев – высшие кислоты; -ист; -оват; -оватист – кислоты с элементом в меньшей степени окисления).

Бескислородные кислоты называются элементоводородными:  $\text{H}_2\text{S}$  – сероводородная;  $\text{HCl}$  – хлороводородная.

*Тривиальные названия:*  $\text{HF}$  – плавиковая кислота;  $\text{HCl}$  – соляная кислота;  $\text{HCN}$  – синильная кислота;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – купоросное масло;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – уксусная кислота.

Формулы с названием кислот и кислотных остатков приведены в табл. 1.1.



Т а б л и ц а 1.1. **Формулы и название кислот и кислотных остатков**

Кислота		Анионы	
Название	Формула	Название кислотных остатков	Формула
Фтороводородная (плавиковая)	HF	Фторид	F <sup>-</sup>
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлорид	Cl <sup>-</sup>
Бромоводородная	HBr	Бромид	Br <sup>-</sup>
Иодоводородная	HI	Иодид	I <sup>-</sup>
Циановодородная	HCN	Цианид	CN <sup>-</sup>
Сероводородная	H <sub>2</sub> S	Сульфид	S <sup>2-</sup>
Селеноводородная	H <sub>2</sub> Se	Селенид	Se <sup>2-</sup>
Угольная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Карбонат	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Кремниевая	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Силикат	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Ортофосфорная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ортофосфат	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Азотная	HNO <sub>3</sub>	Нитрат	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Азотистая	HNO <sub>2</sub>	Нитрит	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Сульфат	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Сульфит	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Хромовая	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Хромат	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Дихромовая	H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Дихромат	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
Марганцовая	HMnO <sub>4</sub>	Перманганат	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

**Соли по рациональной номенклатуре** называют с помощью латинских корней элементов и разных суффиксов: -ид – бескислородные соли, -ит – соли невысших кислот, -ат – соли высших кислот, далее указывается катион и его степень окисления (если она переменная): NaCl – хлорид натрия; Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – сульфит натрия; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – сульфат натрия; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – нитрат железа(III).

В названиях кислых солей используется префикс гидро-:

NaHCO<sub>3</sub> – гидрокарбонат натрия.

В названиях основных солей – префикс гидроксо-:

CuOHCl – гидроксохлорид меди(II).

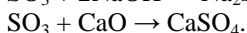
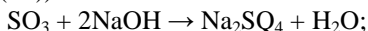
*Тривиальные названия:* NaCl – поваренная соль; CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – медный купорос; CaCO<sub>3</sub> – мел, мрамор, известняк; HgS – киноварь; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – кальцинированная сода; NaHCO<sub>3</sub> – питьевая (пищевая, чайная) сода; KClO<sub>3</sub> – бертолетова соль; KMnO<sub>4</sub> – марганцовка.

### *Химические свойства оксидов*

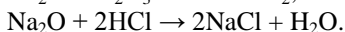
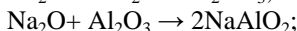
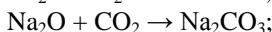
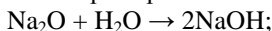
*Кислотные оксиды* реагируют со щелочами; основными и амфотерными оксидами; с водой, если образующаяся кислота растворима.

Например:

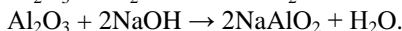
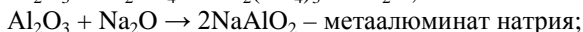
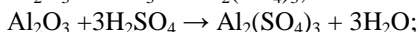
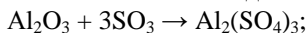
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  (кислотный остаток  $\text{SO}_4^{2-}$  будет присутствовать в продуктах кислотно-основных взаимодействий оксида серы(VI)).



*Основные оксиды* реагируют с кислотами; кислотными и амфотерными оксидами; с водой, если при этом образуется растворимое основание. Например:



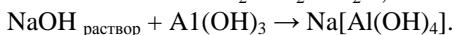
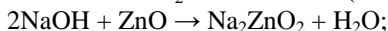
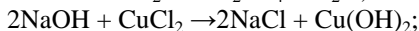
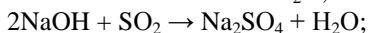
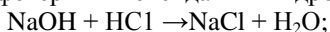
*Амфотерные оксиды* реагируют с кислотами, щелочами, кислотными и основными оксидами. Например:



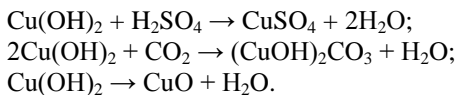
$\text{Al}_2\text{O}_3$  соответствует амфотерный гидроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который в виде кислоты можно записать как  $\text{H}_3\text{AlO}_3$ ; из этой формулы нужно вычесть  $\text{H}_2\text{O}$ , останется  $\text{HAlO}_2$ .  $\text{AlO}_2^-$  будет кислотным остатком в продуктах реакций оксида алюминия с основаниями и основными оксидами.

### *Химические свойства оснований*

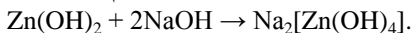
*Растворимые основания* реагируют с кислотами; кислотными оксидами; с некоторыми солями, если образуются газ, осадок или вода; с амфотерными оксидами и гидроксидами. Например:



*Нерастворимые основания* реагируют с кислотами, некоторыми кислотными оксидами, разлагаются при нагревании на воду и оксид металла:

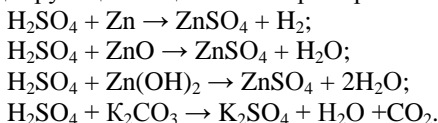


*Амфотерные гидроксиды* обладают свойствами нерастворимых оснований, но дополнительно могут вступать в реакции комплексообразования со щелочами:



### *Химические свойства кислот*

Кислоты взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода; с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами; с солями, если при этом образуется осадок, газ или малодиссоциирующее вещество. Например:

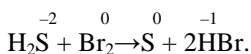


Кремниевая кислота может реагировать только со щелочами, так как нерастворима.

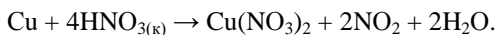
Сернистая, угольная и кремниевая кислоты разлагаются на воду и соответствующий кислотный оксид согласно уравнению реакции



Бескислородные кислоты обладают восстановительными свойствами:



Концентрированные серная и азотная кислоты являются сильными окислителями. Азотная кислота может взаимодействовать с металлами, стоящими в ряду напряжений как до, так и после водорода; при этом образуются соль, вода и продукт восстановления азота (+5) ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), который зависит от активности металла и концентрации кислоты. При взаимодействии концентрированной азотной кислоты с металлами водород не выделяет. Например:

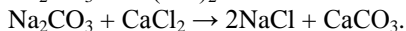
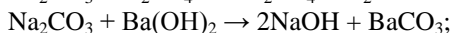


Концентрированная серная кислота при взаимодействии с металлами образует соль, воду и продукт восстановления серы (+6) ( $\text{H}_2\text{S}, \text{S}, \text{SO}_2$ ):

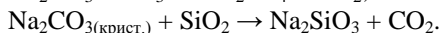
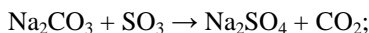


### *Химические свойства солей*

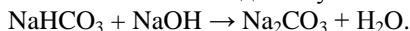
Соли вступают в реакции обмена с кислотами, щелочами, другими солями, если при этом образуются газ, осадок или малодиссоциирующее вещество:



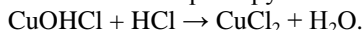
Соли слабых кислородсодержащих кислот могут взаимодействовать с оксидами, соответствующими более сильным или менее летучим кислотам:



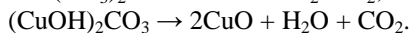
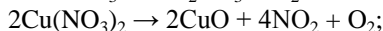
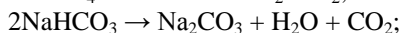
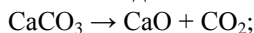
Кислые соли взаимодействуют со щелочами:



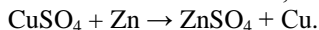
Основные соли реагируют с кислотами:



Многие соли разлагаются (нерастворимые карбонаты, силикаты, сульфиты; сульфаты тяжелых металлов, все нитраты, все соли аммония; кислые соли разлагаются на кислоту и среднюю соль, основные соли – на оксид металла и кислоту):



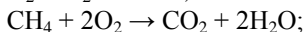
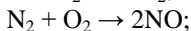
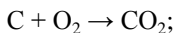
Соли вступают в реакции замещения с металлами, если металл в составе соли менее активен, чем простое вещество:



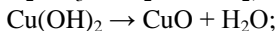
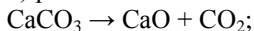
### *Получение оксидов, оснований, кислот, солей*

**Оксиды** получают:

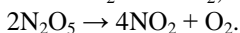
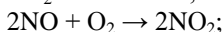
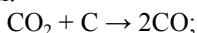
1) горением и окислением простых и сложных веществ:



2) разложением некоторых кислот, оснований, солей:

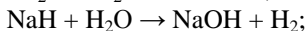
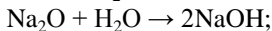
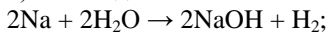


3) из других оксидов восстановлением, окислением или разложением:

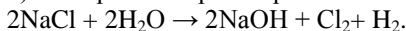


**Щелочи** получают:

1) взаимодействием металлов, их оксидов, гидридов с водой:



2) электролизом растворов солей:

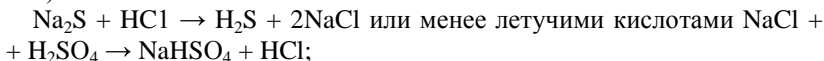


**Нерастворимые основания** получают действием щелочей на соответствующие соли:  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

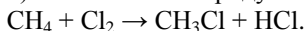
**Бескислородные кислоты** получают:

1) прямым синтезом:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ ;

2) вытеснением из солей более сильными кислотами:

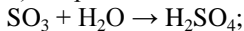


3) как побочный продукт галогенирования алканов:

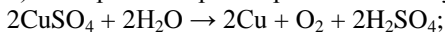


**Кислородсодержащие кислоты** получают:

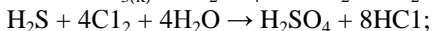
1) гидратацией соответствующих оксидов (ангидридов):



2) электролизом растворов соответствующих солей:



3) окислением простых и сложных веществ азотной кислотой или другими сложными окислителями:



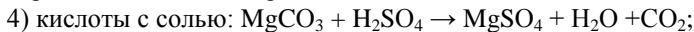
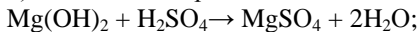
4) кислоты можно вытеснить из солей более сильными или менее летучими кислотами:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3$ .

Существует огромное количество **способов получения солей**.

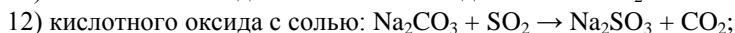
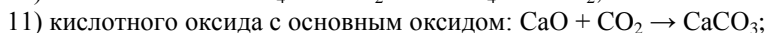
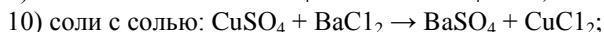
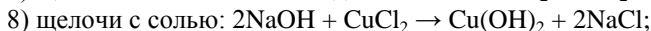
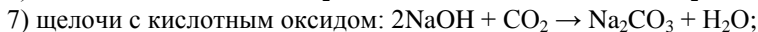
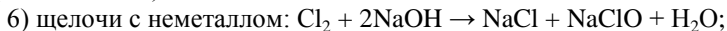
Наиболее типичные из них – взаимодействие:



3) кислоты с гидроксидом металла:



5) кислоты с солеподобным веществом (гидридом, пероксидом, карбидом и т. д.):  $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$ ;

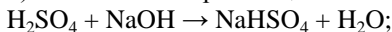


Реже используются такие способы, как:

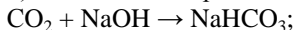


*Кислые соли* получают:

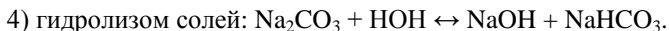
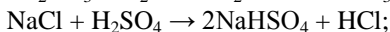
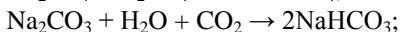
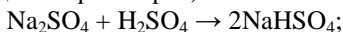
1) неполной нейтрализацией кислот:



2) неполной нейтрализацией кислотных оксидов:

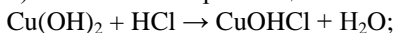


3) взаимодействием средних солей с кислотами (с кислотными оксидами в растворах):

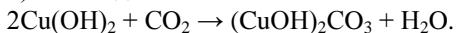


*Основные соли* получают:

1) неполной нейтрализацией оснований:



2) взаимодействием оснований с кислотными оксидами:



### 1.3. Основные понятия химии

Важнейшей частью современного естествознания является химия – наука о веществах, их свойствах и превращениях их друг в друга. Все химические вещества состоят из частиц; химические превращения связывают, прежде всего, с такими частицами, как атом, молекула, ядро, протон, нейтрон, электрон, ионы, радикалы.

**Атомная частица** – мельчайшая, химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Следует различать электронейтральные атомные частицы – атомы и заряженные атомные частицы – атомные ионы.

**Атом** – мельчайшая, электронейтральная, химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Примеры атомов: H, F, Ca.

**Атомный ион** – мельчайшая, заряженная, химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Примеры атомных ионов:  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $F^-$ .

Общий признак атомных частиц – наличие в них одного ядра. Важнейшими количественными характеристиками любой атомной частицы являются «*протонное число*»  $Z$  (число протонов в ядре, его положительный заряд) и «*массовое число*»  $A$  (общее число протонов и нейтронов ( $N$ ) в ядре):

$$A = Z + N.$$

**Химический элемент** – вид атомных частиц с одинаковым зарядом ядер (с одинаковым протонным числом). Каждый химический элемент имеет свое название и символ. В настоящее время известны 118 химических элементов.

**Постоянная атомной массы ( $m_u, u$ )** – физическая величина, численно равная одной двенадцатой массы атома нуклида  $^{12}_6C$ :

$$m_u = \frac{m_a(^{12}_6C)}{12} = \frac{1,9926 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{12} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = u.$$

Раньше эту величину называли «атомная единица массы» (*a. e. m*) или «углеродная единица» (*u. e.*). В биологической литературе встречается еще одно устаревшее название этой величины – «Дальтон» (Da).

**Относительная атомная масса элемента  $A_r(E)$**  – величина, равная отношению средней массы атомных частиц данного элемента к  $m_u$ :

$$A_r(\text{Ca}) = \frac{\bar{m}_a(\text{Ca})}{m_u} = \frac{6,6549 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 40,0780.$$

**Молекула** – мельчайшая, способная к самостоятельному существованию частица, обладающая всеми химическими свойствами и химическим составом данного вещества. В большинстве случаев молекулы состоят из нескольких химически связанных атомов, например,  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8$ ;  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ;  $\text{C}_{60}$ . Однако известны и одноатомные молекулы, к которым относятся атомы «благородных газов» – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, и атомы ртути Hg, содержащиеся в ее пара́х. В состав молекул могут входить атомы одного или нескольких химических элементов.

**Относительная молекулярная масса ( $M_r$ )** – величина, равная отношению средней массы молекул данного вещества к  $m_u$ . Например, относительная молекулярная масса воды равна:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\bar{m}_m(\text{H}_2\text{O})}{m_u} = \frac{2,9914 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,6605 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 18,0152.$$

Значение относительной молекулярной массы можно найти, исходя из значений относительных атомных масс, например:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1,0079 + 15,9994 = 18,0152.$$

**Вещество** – устойчивая совокупность частиц (атомов, ионов или молекул), обладающая определенными химическими и физическими свойствами.

В настоящее время известно более 45 миллионов индивидуальных веществ. Подавляющее большинство из них (~98 %) относятся к органическим веществам, остальные – к неорганическим.

В зависимости от числа химических элементов, образующих вещества, последние делятся на простые и сложные. Простое вещество образовано атомами одного элемента, сложное – атомами разных элементов. Известно около 550 простых веществ, что намного больше числа известных элементов. Причина этого в том, что некоторым элементам соответствует несколько простых веществ. Такое явление называется аллотропией, а сами простые вещества, образованные атомами одного элемента, – его аллотропными модификациями.

При определенных условиях вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твердом (аморфном или кристаллическом).

Для описания пространственного строения любого твердого кристаллического вещества используется понятие «кристаллическая решетка».



**Кристаллическая решетка вещества** – пространственная модель его кристалла, представляющая собой условный каркас, в узлах которого находятся молекулы, атомы или ионы, образующие данное вещество.

В зависимости от природы частиц, образующих вещества, различают четыре основных типа кристаллических решеток – молекулярные, атомные, ионные и металлические решетки. Вещества с молекулярным типом кристаллической решетки относятся к веществам молекулярного, а вещества с тремя другими типами решеток – к веществам немолькулярного строения.

Вещества молекулярного строения обладают низкими температурами плавления (обычно до 300 °С). Они летучи и часто обладают запахом. К ним относятся все газообразные или жидкие при комнатной температуре вещества, а также некоторые легкоплавкие твердые вещества (парафин, фенол, сахароза и др.).

Вещества немолькулярного строения характеризуются высокими температурами плавления (обычно выше 300 °С). При комнатной температуре они находятся только в твердом агрегатном состоянии, практически нелетучи и поэтому не обладают запахом. Атомное строение присуще кристаллам некоторых простых веществ-неметаллов – бора, углерода, кремния, фосфора и других. Ионное строение характерно почти для всех соединений щелочных и щелочноземельных металлов, магния, а также для всех солей аммония.

Важнейшей характеристикой любого сложного вещества является его качественный и количественный состав, выражающийся с помощью химических формул.

**Химическая формула** – графическое изображение состава и (или) строения вещества с помощью символов химических элементов и математических знаков (цифр, скобок, штрихов, точек).

Различают несколько типов химических формул.

*Стехиометрические формулы* (формулы состава) отражают качественный и количественный состав веществ с помощью символов химических элементов, цифр, скобок и точек, например:  $C_6H_{12}O_6$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Различают *простейшие (эмпирические)* и *молекулярные* стехиометрические формулы, например,  $CH_2O$  и  $C_6H_{12}O_6$ .

*Структурные формулы* (формулы строения) отображают порядок (последовательность) соединения атомов в молекулах или в атомных кристаллах с помощью символов элементов, штрихов и цифр. Различают сокращенные и развернутые структурные (графические) формулы (рис. 1.1 а, б).

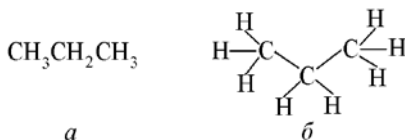


Рис. 1.1. Сокращенная (*a*) и развернутая (*б*) структурные формулы молекулы пропана

**Формульная единица вещества (ФЕ)** – реальная или условная частица вещества, состав которой определяет его химическую формулу. К реальным формульным единицам относятся молекулы (в случае веществ молекулярного строения) и атомы (в случае простых веществ атомного строения). Например, формульной единицей воды является ее молекула –  $\text{H}_2\text{O}$ , формульной единицей кремния – его атом –  $\text{Si}$ . К условным формульным единицам относят группы атомов или ионов, входящих в состав сложных веществ немолекулярного строения. Например, формульной единицей карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  является условная частица, состоящая из двух катионов калия и одного карбонат-аниона, т. е. группа ионов состава « $\text{K}_2\text{CO}_3$ ». Формульной единицей оксида кремния(IV)  $\text{SiO}_2$  является условная частица, состоящая из одного атома кремния и двух атомов кислорода, т. е. группа атомов состава « $\text{SiO}_2$ ».

Одной из важных величин в химии является количество вещества, единицей измерения которого является моль. Химическое количество вещества  $n(\text{X})$  – величина, равная отношению числа ФЕ данного вещества  $X$  к постоянной Авогадро; 1 моль любого вещества содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов). Число частиц  $6,02 \cdot 10^{23}$  называется числом Авогадро ( $N_A$ ). Число частиц  $N$  (атомов, молекул) в данном количестве вещества ( $n$ ) определяется по формуле  $N = N_A \cdot n$ . Обратите внимание на различие понятий «моль» и «1 моль». Моль – единица химического количества вещества, но 1 моль – порция вещества, содержащая  $6,02 \cdot 10^{23}$  его формульных единиц.

**Молярная масса вещества ( $M(\text{X})$ )** – физическая величина, равная отношению массы данного вещества  $X$  к его химическому количеству:

$$M(\text{X}) = m(\text{X})/n(\text{X}).$$

Единица молярной массы – г/моль. *Физический смысл молярной массы:* она численно равна массе вещества, взятого в количестве 1 моль. Молярная масса, выраженная в г/моль, равна относительной

молекулярной массе вещества  $M$  (г/моль) =  $M_r$ . Числовые значения молярных масс всех сложных веществ и простых веществ молекулярного строения совпадают с соответствующими числовыми значениями относительных молекулярных масс.

Значения молярных масс простых веществ немолекулярного строения численно равны соответствующим значениям относительных атомных масс, например:  $A_r(\text{Si}) = 28,085$  и  $M(\text{Si}) = 28,085$  г/моль.

Связь между молярной массой вещества ( $M$ ) и количеством этого вещества ( $n$ ) определяется следующей зависимостью:

$$n = m \cdot M,$$

где  $m$  – масса вещества, г.

**Молярный объем вещества  $V_M$**  – физическая величина, численно равная отношению объема данного вещества  $X$  к его химическому количеству:

$$V_M(X) = \frac{V(X)}{n(X)}.$$

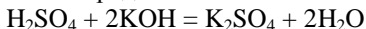
Единицы молярного объема –  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;  $\text{дм}^3/\text{моль}$ ;  $\text{м}^3/\text{моль}$ . Например,  $V_M(\text{CO}_2)_{(н.у)} = 22,392$   $\text{дм}^3/\text{моль}$ .

**Химический эквивалент вещества  $\left(\frac{1}{z^*}(\text{X})\right)$**  – реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции соответствует одному катиону водорода, а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Число  $z^*$  – число эквивалентности, равное числу ионов водорода (в кислотно-основной реакции) или числу электронов (в окислительно-восстановительной реакции), которое соответствует одной формульной единице данного вещества.

Число  $f_{\text{эkv}} = \frac{1}{z^*}$  – фактор эквивалентности. Оно показывает, какая часть формульной единицы вещества (половина, треть, четверть и т. д.) соответствует одному катиону  $\text{H}^+$  в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

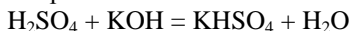
Необходимо помнить, что химический эквивалент одного и того же вещества может быть различным в зависимости от характера реакций. Например, при образовании средней соли:



в каждой молекуле серной кислоты на металл замещаются 2 иона  $\text{H}^+$  ( $z^* = 2$ ), поэтому в данном случае эквивалентом серной кислоты является половина ее молекулы, т. е.

$$\frac{1}{z^*}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

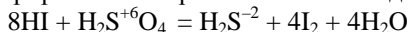
В то же время при образовании кислой соли:



в каждой молекуле кислоты замещается только один ион водорода ( $z^* = 1$ ), и поэтому ее эквивалентом является целая молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$\frac{1}{z^*}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

В окислительно-восстановительных реакциях, в которых  $\text{H}_2\text{SO}_4$  играет роль *только окислителя*, эквивалент кислоты определяется числом электронов, принятых одной ее молекулой. Например, при взаимодействии концентрированной серной кислоты с иодоводородом:



каждая ее молекула принимает по 8 электронов, поэтому в данной реакции эквивалентом кислоты является одна восьмая часть молекулы, т. е.

$$\frac{1}{z^*}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{8}(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

**Химическое количество эквивалентов вещества  $n\left(\frac{1}{z^*}(\text{X})\right)$**  – величина, равная отношению числа эквивалентов данного вещества X к постоянной Авогадро:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(\text{X})\right] = \frac{N\left[\frac{1}{z^*}(\text{X})\right]}{N_A}$$

Единица химического количества эквивалентов – моль. Химическое количество вещества X и соответствующее ему химическое количество эквивалентов вещества X связаны соотношением:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(\text{X})\right] = n(\text{X}) \cdot z^*.$$

*Физический смысл химического количества эквивалентов:* оно показывает, во сколько раз число эквивалентов вещества в данной его порции больше числа Авогадро.

**Молярная масса эквивалентов вещества  $M\left(\frac{1}{z^*}(\text{X})\right)$**  – величина, численно равная отношению массы данного вещества X к соответствующему химическому количеству его эквивалентов:

$$M\left[\frac{1}{z^*}(\text{X})\right] = \frac{m(\text{X})}{n\left[\frac{1}{z^*}(\text{X})\right]}$$

Единицы молярной массы эквивалентов – г/моль, кг/моль.

Молярная масса эквивалентов и молярная масса вещества X связаны соотношением:

$$M\left[\frac{1}{z^*}(\text{X})\right] = \frac{M(\text{X})}{z^*}$$

*Физический смысл молярной массы эквивалентов:* она численно равна массе вещества, которой соответствует химическое количество эквивалентов, равное 1 моль.

**Молярный объем эквивалентов газа при н. у.**  $V_M^0\left(\frac{1}{z^*}(\text{X})\right)$  – величина, численно равная отношению объема данного газа при н. у. к соответствующему химическому количеству его эквивалентов:

$$V_M^0\left[\frac{1}{z^*}(\text{X})\right] = \frac{V^0(\text{X})}{n\left[\frac{1}{z^*}(\text{X})\right]}$$

Единицы молярного объема эквивалентов газов – дм<sup>3</sup>/моль, м<sup>3</sup>/моль.

При н. у. молярный объем эквивалентов газа X и его молярный объем связаны соотношением:

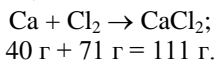
$$V_M^0\left[\frac{1}{z^*}(\text{X})\right] = \frac{V_M^0(\text{X})}{z^*} = \frac{22,4 \text{ дм}^3 / \text{моль}}{z^*}$$

*Физический смысл молярного объема эквивалентов газа X при н. у.:* он численно равен объему газа X при н. у., если химическое количество его эквивалентов равно 1 моль.

**Стехиометрия** – раздел химии, который рассматривает количественные соотношения между реагирующими веществами. Теоретической основой расчетов количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в уравнениях химических реакций являются фундаментальные законы химии, часто называемые стехиометрическими законами.

*Закон сохранения массы и энергии* (Ломоносов, 1748 и Лавуазье).

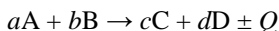
Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции:



М. В. Ломоносов связывал закон сохранения массы веществ с законом сохранения энергии.

**Закон сохранения массы веществ:** *«Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе образовавшихся веществ с учетом изменения массы, соответствующего тепловому эффекту данной реакции».*

В общем виде математическое выражение этого закона для химической реакции



имеет вид:

$$[m(A) + m(B)] = [m(C) + m(D)] \pm m,$$

где  $\Delta m$  – изменение массы за счет выделения или поглощения теплоты (энергии), происходящее в соответствии с уравнением А. Эйнштейна:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2,$$

где  $\Delta E$  – изменение энергии (в данном случае – тепловой эффект реакции);

$\Delta m$  – изменение массы,  $c$  – скорость света в вакууме, равная  $3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Поскольку тепловые эффекты химических реакций ( $\Delta E$ ) чрезвычайно малы по сравнению с величиной  $c^2$ , то соответствующими значениями  $\Delta m$  ( $10^{-9}$ – $10^{-11}$  г) можно пренебрегать из-за невозможности их практического определения.

**Закон постоянства состава веществ:** *«Количественный и качественный состав любого сложного вещества молекулярного строения не зависит от способов его получения».*

Обратите внимание: данный закон применим для веществ *только молекулярного строения*. Например, количественный состав воды, независимо от способов ее получения, всегда один и тот же:  $\omega(\text{H}) = 11,1899 \%$ ,  $\omega(\text{O}) = 88,8101 \%$ . Поэтому молекулярная формула воды, выведенная исходя из указанных значений массовых долей элементов всегда одна и та же –  $\text{H}_{2,000}\text{O}_{1,000}$ , или просто  $\text{H}_2\text{O}$ .

Экспериментально доказано, что количественный состав веществ *немолекулярного строения* зависит от способов их получения. Так, например, в образцах оксида меди(II), полученных разными способами, значения массовой доли меди могут изменяться от 74,6 % до 80,7 %. Поэтому количественный состав оксида меди(II) выражается формулами от  $\text{Cu}_{0,739}\text{O}$  до  $\text{CuO}_{1,053}$ . Однако часто формулу этого вещества записывают упрощенно в виде  $\text{CuO}$ , округляя соответствующие индексы до целых чисел.

**Закон эквивалентов:** *«Химические количества эквивалентов всех веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в результате реак-*

ции, численно равны между собой».

Для реакции  $aA + bB = cC + dD$  справедливо соотношение:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(A)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(B)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(C)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(D)\right].$$

При решении задач с использованием данного закона приравнивают количества эквивалентов двух соответствующих веществ. Если в условии задачи речь идет о веществах А и В, то математическое выражение закона эквивалентов в этом случае имеет вид:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(A)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(B)\right].$$

Соответствующие химические количества эквивалентов веществ  $n\left(\frac{1}{z^*}(A)\right)$  и  $n\left(\frac{1}{z^*}(B)\right)$  выражаются через величины, указанные в условии задачи (масса или объем). Например, если в условии задачи приводятся значения массы вещества А и объема (н. у.) газа В, то выражение закона эквивалентов в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{m(A)}{M\left[\frac{1}{z^*}(A)\right]} = \frac{V(B)}{V_m^0\left[\frac{1}{z^*}(B)\right]}.$$

Если же в условии задачи указаны массы веществ А и В, то математическое выражение закона эквивалентов запишется так:

$$\frac{m(A)}{M\left[\frac{1}{z^*}(A)\right]} = \frac{m(B)}{M\left[\frac{1}{z^*}(B)\right]}$$

Последнее равенство, переписанное в виде:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M\left[\frac{1}{z^*}(A)\right]}{M\left[\frac{1}{z^*}(B)\right]}$$

представляет собой математическое выражение другой формулировки закона эквивалентов: «*Массы реагирующих веществ относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов*».

**Закон объемных отношений Гей-Люссака:** «*Объемы газов, вступающих в химическую реакцию и образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа*».

**Закон Авогадро:** «*В равных объемах различных газов при одинаковых внешних условиях (давление и температура) содержатся одинаковые числа молекул*».

Этот закон применим для веществ, находящихся только в газооб-

разном состоянии. Из молекулярно-кинетической теории газов следует, что при одинаковых внешних условиях расстояния между частицами в сотни раз больше размеров самих частиц. Поэтому объем порции любого газа определяется не размером его молекул, а расстоянием между ними. Именно по этой причине в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

### **Следствия из закона Авогадро:**

**1. Если числа молекул разных газов одинаковы, то при одних и тех же внешних условиях эти газы занимают одинаковые объемы.**

Экспериментально установлено, что любой газ химическим количеством 1 моль, содержащий  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул, при нормальных условиях (н. у.) температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлении 101,325 кПа занимает объем, равный  $22,4 \text{ дм}^3$ . Этот объем, отнесенный к количеству газа, равному 1 моль, называется *молярным объемом газа* при н. у. и обозначается символом  $V_M^0$ :

$$V_M^0 = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Следует помнить, что существует также понятие «молярный объем смеси газов». Эта величина обозначается  $V_M^0$  газ. смеси и представляет собой объем смеси газов, сумма химических количеств которых равна 1 моль. Как и молярный объем индивидуального газа,  $V_M^0$  газ. смеси равен  $22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$ .

Понятию «молярный объем газовой смеси» соответствует понятие «**средняя молярная масса газовой смеси**». Эта величина обозначается  $\bar{M}$  газ. смеси и численно равна отношению массы данной смеси к сумме химических количеств всех находящихся в ней газов:

$$\bar{M}_{\text{газ. смеси}} = \frac{m(\text{смеси})}{n_1 + n_2 + \dots + n_n}.$$

*Физический смысл средней молярной массы газовой смеси:* она численно равна массе смеси, в которой общее химическое количество газов равно 1 моль.

**2. Плотность газа ( $\rho$ ) – величина, численно равная отношению его молярной массы к молярному объему при н. у.:**

$$\rho(X) = \frac{M(X)}{V_M^0}.$$

Единицы плотности газов –  $\text{г}/\text{дм}^3$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$  и т. п. Например, плотность кислорода при н. у. равна:



$$\rho(\text{O}_2) = \frac{M(\text{O}_2)}{V_M^0} = \frac{32 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}} = 1,43 \text{ г/дм}^3.$$

*Физический смысл плотности газа* в том, что она численно равна массе газа объемом 1 дм<sup>3</sup> (н. у.).

Существует также понятие «**плотность газовой смеси**». Эта величина обозначается  $\rho_{\text{см}}$  и рассчитывается по формуле:

$$\rho_{\text{см}} = \frac{\overline{M}_{\text{см}}}{V_M^0}.$$

**3. Относительная плотность газа X по газу Y ( $D_{X/Y}$ ) – величина, численно равная отношению молярных масс этих газов:**

$$D_{X/Y} = \frac{M(X)}{M(Y)}.$$

Относительная плотность одного газа по другому – величина безразмерная.

*Физический смысл относительной плотности газа X по газу Y:* она показывает, во сколько раз масса газа X больше массы газа Y, если их химические количества одинаковы:

$$D_{X/Y} = \frac{\rho(X)}{\rho(Y)} = \frac{\frac{M(X)}{V_M^0}}{\frac{M(Y)}{V_M^0}} = \frac{M(X)}{M(Y)} = \frac{m(X)}{m(Y)}.$$

Наиболее часто при решении задач используются значения относительных плотностей газов по водороду и по воздуху, которые рассчитываются по формулам

$$D_{X/\text{H}_2} = \frac{M(X)}{M(\text{H}_2)}$$

и

$$D_{X/\text{возд}} = \frac{M(X)}{M_{\text{возд}}} = \frac{M(X) \text{ г/моль}}{29 \text{ г/моль}}.$$

**4. Стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций между газами пропорциональны объемам данных газов.**

Для реакции  $aA_{(г)} + bB_{(г)} = cC_{(г)}$  справедливо соотношение

$$V(A) : V(B) : V(C) = a : b : c.$$

**Закон парциальных давлений газов (закон Дальтона):** «Общее давление смеси газов, не вступающих в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений каждого из указанных газов».

Математическое выражение закона:

$$P_{\text{см}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n,$$

где  $p_{\text{см}}$  – общее давление газовой смеси;

$p_1, p_2, p_n$  – парциальные давления каждого из газов смеси.

*Парциальное давление газа* (от латинского *pars* – часть) – давление, которое оказывал бы данный газ на стенки сосуда, если бы он один занимал весь объем газовой смеси при тех же условиях.

При решении задач с использованием данного закона необходимо помнить, что парциальное давление данного газа прямо пропорционально его объемной ( $\phi$ ) или мольной ( $\chi$ ) доле в газовой смеси:

$$p_1 = \phi_1 \cdot p_{\text{см}} \text{ или } p_1 = \chi_1 \cdot p_{\text{см}}.$$

**Закон Бойля – Мариотта:** *«При постоянной температуре произведение давления данной порции газа на его объем есть величина постоянная».*

Математическое выражение данного закона:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = \text{const.},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы газа при давлениях  $p_1$  и  $p_2$ .

При решении задач этот закон используется для расчета объема газа  $V_2$  при давлении  $p_2$ , если известен объем газа  $V_1$  при давлении  $p_1$ :

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2}.$$

**Закон Шарля – Гей-Люссака:** *«При постоянном давлении отношение объема данной порции газа к его абсолютной температуре есть величина постоянная».*

Математическое выражение данного закона:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{const.}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы газа при абсолютных температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

При решении задач этот закон используется для расчета значения объема газа  $V_2$  при температуре  $T_2$ , если известно значение объема газа  $V_1$  при температуре  $T_1$ :

$$V_2 = \frac{T_2 \cdot V_1}{T_1}.$$

Необходимо помнить, что абсолютная температура ( $T$ ) связана с температурой ( $t$ ) соотношением:  $T = t + 273$ .

**Объединенный газовый закон (уравнение Клапейрона):** *«Произведение давления данной порции газа на его объем, отнесенное к абсолютной температуре газа, есть величина постоянная».*

Математическое выражение закона:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2},$$

где  $V_1$  – объем газа при давлении  $p_1$  и температуре  $T_1$ ;

$V_2$  – объем газа при давлении  $p_2$  и температуре  $T_2$ .

При решении задач данное уравнение часто используется для расчета объема газа ( $V_0$ ) при нормальных условиях ( $p_0, T_0$ ), если известно значение объема ( $V_1$ ) при других условиях ( $p_1, T_1$ ):

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1},$$

откуда следует, что

$$V_0 = \frac{T_0 \cdot p_1 \cdot V_1}{p_0 \cdot T_1}.$$

**Уравнение Клапейрона–Менделеева.** Если химическое количество газа равно 1 моль, то значение дроби  $\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0}$  является постоянной величиной и называется *молярной (или универсальной) газовой постоянной*  $R$ . Если давление выражается в Па, а объем газа – в м<sup>3</sup>, то  $R$  принимает значение, равное 8,314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>:

$$R = \frac{101325 \text{ Па} \cdot 0,0224 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}}{273 \text{ К}} = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Из уравнений Бойля–Мариотта и Шарля–Гей-Люссака следует, что для газа в количестве 1 моль соотношение  $\frac{pV}{T}$  будет равно 8,314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> и при других значениях температуры и давления. С учетом этого для газа химическим количеством 1 моль можно написать:  $\frac{pV}{T} = R$  или  $pV = RT$ . Если же количество газа равно  $n$  моль, то:

$$pV = nRT.$$

Учитывая, что  $n = m/M$ , данное уравнение можно записать в виде:

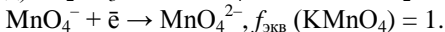
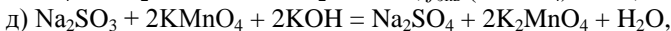
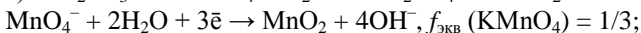
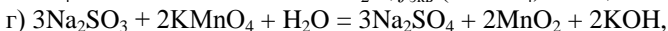
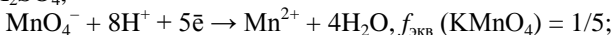
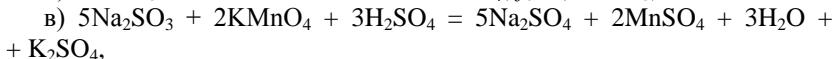
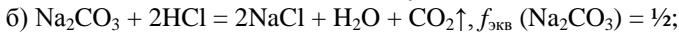
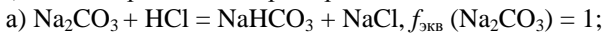
$$pV = \frac{m}{M} RT.$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона–Менделеева. Оно математически связывает давление газа, его объем, массу, молярную массу, температуру и позволяет вычислить значение любой из входящих в него величин по имеющимся значениям других величин.

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон эквивалентов: вещества друг с другом взаимодействуют в строго пропорциональных соотношениях. При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона: отношения масс веществ,

вступивших в реакцию, прямо пропорционально отношению молярных масс их эквивалентов.

Фактор эквивалентности одного и того же вещества может иметь разные значения в разных реакциях ( $f_{\text{эКВ}}=1/z$  – фактор эквивалентности). Рассмотрим это на примере:



Для вычисления объема моля эквивалентов ( $V_{\text{эКВ}}$ ) газов необходимо знать число молей эквивалентов в одном моле газа. Так,  $M_{\text{эКВ}}(\text{H}) = 1$  г/моль, что в два раза меньше массы моля, следовательно, объем моля эквивалентов водорода в два раза меньше объема моля, т. е.  $V_{\text{эКВ}} = 22,4/2 = 11,2$  дм<sup>3</sup>. Аналогично,  $M_{\text{эКВ}}(\text{O}_2) = M(\text{O}_2) \cdot 1/4 = 32/4 = 8$  г/моль, отсюда объем одного моля эквивалентов кислорода в четыре раза меньше его молярного объема, т. е.  $V_{\text{эКВ}}(\text{O}_2) = 22,4/4 = 5,6$  дм<sup>3</sup>. Молярные объемы эквивалентов газов:

$$V_{\text{эКВ}}(1/2 \text{H}_2) = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль};$$

$$V_{\text{эКВ}}(1/4 \text{O}_2) = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Суть закона эквивалентов заключается в том, что вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных соотношениях. Иными словами, массы веществ  $m$ , реагирующих друг с другом или получающихся в результате реакции, пропорциональны молярным массам их эквивалентов  $M_{\text{эКВ}}$ :  $m_1/m_2 = M_{\text{эКВ}1}/M_{\text{эКВ}2}$ .

## 2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ

### 2.1. Основные понятия

Строение вещества – учение о том, какие силы определяют его состав и структуру. В случае химии состав и структура определяются на уровне атомов и молекул, а действующие между ними силы определяются взаимодействием заряженных элементарных частиц – электронов и протонов. При изучении строения вещества принята есте-

ственная последовательность: сначала изучают строение атомов, а затем – строение состоящих из них молекул и немолекулярных веществ, т. е. химическую связь между атомами.

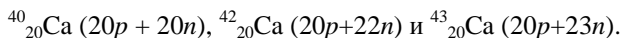
До конца XIX века полагали, что атом – неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности урана и некоторых других элементов (А. Беккерель, 1896) и объяснение ее расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903), а также открытие электрона, как составной части атома (Дж. Стоней, 1881; Дж. Томсон, 1897), доказали сложное строение атома.

Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка  $10^{-6}$  нм и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка  $10^{-1}$  нм (т. е. в 100000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой. Ядро атома в свою очередь состоит из положительно заряженных частиц – протонов ( $p$ ) и незаряженных частиц – нейтронов ( $n$ ), имеющих примерно одинаковые массы (табл. 2.1). При этом абсолютные величины зарядов частиц принято выражать в единицах заряда электрона –  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл = 1 ед. заряда.

Т а б л и ц а 2.1. Свойства элементарных частиц

Частица (символ)	Местоположение в атоме	Относительный заряд	Относительная масса (а.е.м.)
Протон ( $p$ )	В ядре	+1	1,00728
Нейтрон ( $n$ )	В ядре	0	1,00867
Электрон ( $e$ )	В оболочке	-1	0,00055

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, равным его заряду  $Z$ . Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра (или число протонов в ядре), относятся к одному и тому же элементу. Атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но различное число нейтронов в ядре ( $N$ ), называются изотопами. Например, изотопами элемента кальция являются



**Обратите внимание:** состав ядра изотопа указывается цифрами перед символом элемента. При этом верхний индекс обозначает общее число протонов и нейтронов (нуклонов). Сумму протонов ( $Z$ ) и

нейтронов ( $N$ ), содержащихся в ядре атома, называют массовым числом ( $A$ ). Нижний индекс обозначает число протонов ( $Z$ ), а разность между ними равна числу нейтронов  $N = A - Z$ . Сумма масс протонов и нейтронов атомного ядра всегда несколько больше, чем масса ядра. Например, масса ядра изотопа  ${}^4_2\text{He}$ , содержащего два протона и два нейтрона, составляет 4,001506 а.е.м., а сумма масс этих четырех нуклонов равна 4,031882. Разница (дефект массы) составляет 0,030376 а.е.м. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна:  $E = mc^2$ .

В настоящее время для всех элементов известны изотопы: всего около 300 устойчивых и более 1400 неустойчивых (радиоактивных). Определяют их по массам (масс-спектрометрия), а радиоактивные – по спектрам излучения. Исследования, проведенные в конце XIX и начале XX века, показали неприменимость законов классической физики для описания поведения микрообъектов. На основе этих исследований была создана новая наука – квантовая (волновая) механика, в основе которой лежат представления о квантовании энергии и двойственной (корпускулярно-волновой) природе микрочастиц.

Химические свойства атомов определяются их электронными оболочками, поэтому химикам необходимо знать строение этих оболочек; это в свою очередь означает необходимость описания состояния электронов в атоме. В основе квантовой теории электронного строения атома лежат рассматриваемые ниже экспериментальные данные. Атомный спектр является важнейшей характеристикой атома и отражает его внутреннее строение. Планетарная модель Резерфорда противоречила факту устойчивого существования атомов. В результате ускоренного движения электрона расходуются энергия его электростатического взаимодействия с ядром и, согласно расчетам, через  $10^{-8}$  с электрон должен упасть на ядро. Согласно модели Резерфорда, энергия атома должна уменьшаться непрерывно за счет излучения, образующего сплошной спектр. Однако экспериментально установлено, что все атомные спектры имеют линейчатый (дискретный) характер. Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру. Например, спектр атома железа насчитывает свыше 5 тысяч линий. Наиболее простой спектр у атома водорода. В видимой области спектра атома водорода имеется только 4 линии. Из этого следует, что атом может находиться в нескольких (многих) энергетических состоя-

ниях, но они не непрерывны, а прерывисты, т. е. квантованы. Переход из одного состояния в другое происходит скачком. При этом излучается или поглощается электромагнитное излучение определенной частоты и длины волны. Из электрохимических исследований, проведенных в первой половине XIX столетия, стало очевидно, что атомы могут нести положительный или отрицательный заряд, поскольку они выделяются на катоде или аноде при электролизе. В 1870 году Дж. Стони пытался определить величину единичного заряда, связанного с одним одновалентным атомом и названного им электроном. Заряд и масса электрона были определены позже Р. Маллиkenом (1909): заряд  $q_e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл; а масса покоя электрона  $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$  кг.

В опытах по рассеянию  $\alpha$ -частиц ( $\text{He}^{2+}$ ) Э. Резерфордом было показано, что почти вся масса атома сосредоточена в очень малом объеме – положительно заряженном ядре. Согласно модели Резерфорда, вокруг ядра на относительно большом расстоянии непрерывно движутся электроны, причем их число таково, что в целом атом электрически нейтрален. Диаметр ядра примерно в  $10^5$  раз меньше атома, а масса одного протона примерно в 2000 раз больше массы электрона.

Для объяснения особенностей спектров излучения нагретых тел немецким ученым М. Планком в 1900 году была предложена теория, основанная на предположении, что энергия не излучается атомами непрерывно, а испускается отдельными мельчайшими неделимыми порциями – квантами, величина которых зависит от частоты излучаемого света. Энергия кванта ( $E$ ) пропорциональна частоте излучения (колебания)  $\nu$ :  $E = h\nu$ , где  $E$  – энергия кванта (Дж);  $\nu$  – частота,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\lambda$  – длина волны излучения (см);  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  (Дж·с) – постоянная Планка (мера дискретности). Постоянная Планка – одна из фундаментальных постоянных, она входит во все квантово-механические соотношения. Согласно уравнению Планка энергия частицы может меняться на величины, кратные  $h\nu$ . Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния в другое. Таким образом, происхождение линейчатых спектров можно объяснить как результат перехода электронов в атоме между дискретными состояниями, обладающими дискретными значениями энергии.

В дальнейшем В. Гейзенберг (Германия) истолковал взаимосвязь волновых и корпускулярных свойств элементарных частиц в виде соотношения неопределенностей. Согласно этому принципу невозможно в данный момент времени точно определить местонахождение частицы и ее импульс  $P = mv$ :

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi}.$$

Современная теория строения атома была впервые предложена австрийским физиком Э. Шредингером (1925–1926), который объединил в едином волновом уравнении описание движения электрона как частицы с его описанием в виде волны. Уравнение Шредингера – фундаментальное уравнение квантовой механики. Оно описывает движение электронов в атоме с учетом их двойственной природы:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi,$$

где  $h$  – постоянная Планка;

$m$  – масса электрона;

$E$  – его полная энергия;

$U$  – потенциальная энергия;

$x, y, z$  – координаты;

$\psi$  – волновая функция электрона – амплитуда его волнового движения в трехмерном пространстве.

При решении уравнения Шредингера находят энергию электрона и его волновую функцию  $\psi$ . Точное решение уравнения получается для атома водорода или водородоподобных ионов, а для многоэлектронных систем используются различные приближения. Квадрат волновой функции  $\psi^2$  определяет вероятность обнаружения электрона на том или ином расстоянии от ядра атома. В связи с новыми представлениями о движении электронов в атомах в квантовой механике появляется новое понятие – атомная орбиталь.

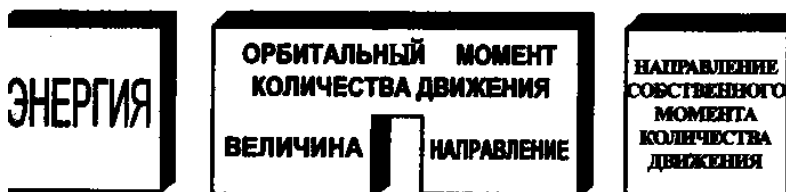
Атомная орбиталь (АО) – область атомного пространства, в которой движется электрон; область наиболее вероятного нахождения электрона. Форму АО определяет траектория движения электрона. Атомная орбиталь характеризуется энергией, формой и направлением в пространстве. Все эти характеристики квантованы (изменяются скачками), они описываются с помощью квантовых чисел.

## 2.2. Квантовые числа

Состояние электрона в атоме описывают четыре квантовых числа, которые характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин (рис. 2.1). При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, т. е. изменяются значения квантовых чисел, что



сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии. *Главное квантовое число* ( $n$ ) характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, используется как номер энергетического уровня. Главное квантовое число имеет значения от 1 до  $\infty$  ( $n = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$ ). Иногда энергетические уровни обозначают буквами К, L, M, N..., которые соответствуют численным значениям 1, 2, 3, 4... . Чем меньше  $n$ , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром.



## Квантовые числа

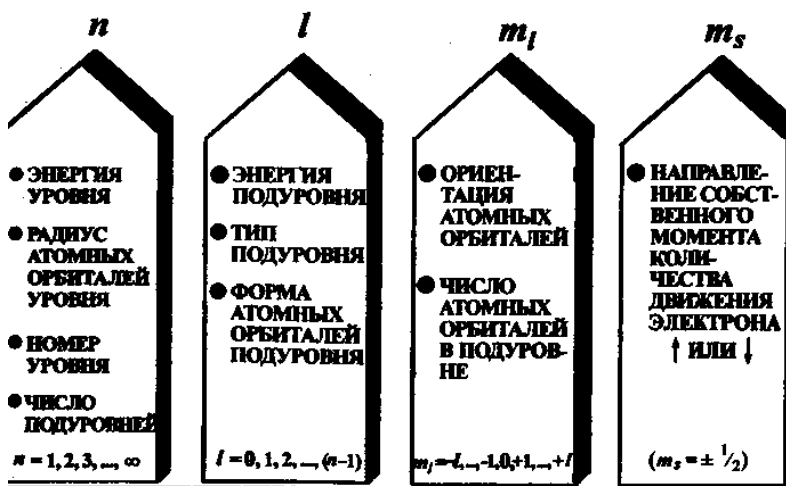


Рис. 2.1. Характеристика состояния электрона в атоме

*Орбитальное квантовое число* ( $l$ ) определяет форму атомной орбитали, характеризует энергетический подуровень и принимает значения от 0 до  $(n - 1)$ , то есть  $n$  значений. Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

$$l = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4$$

$$s \ p \ d \ f \ g$$

Электронны с одинаковым значением  $l$  образуют в атоме энергетический подуровень (рис. 2.2).

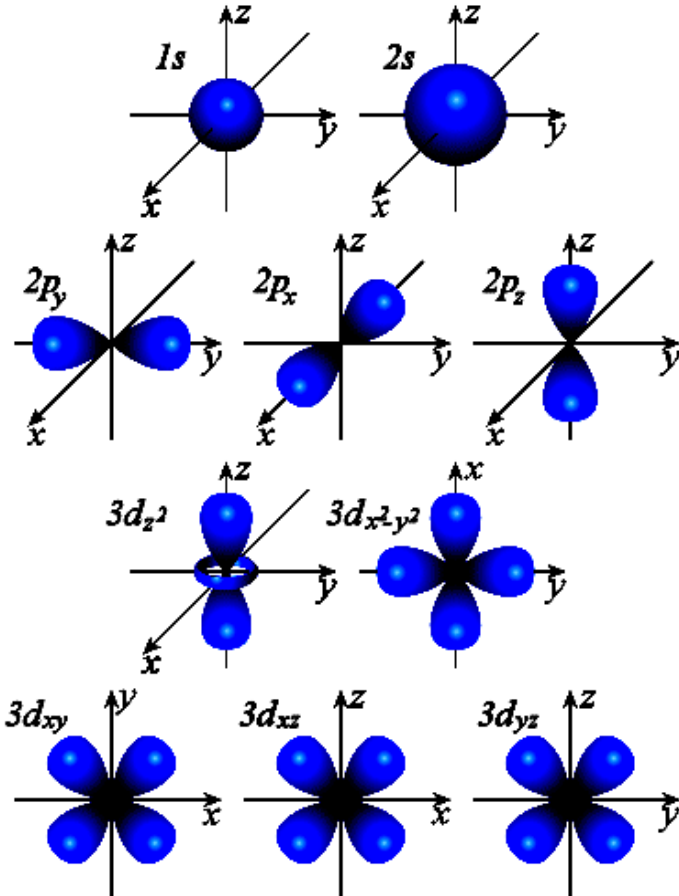


Рис. 2.2. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах

Каждому значению  $l$  соответствует орбиталь определенной формы. Решение уравнения Шредингера показало, что  $s$ -орбиталь ( $l = 0$ ) имеет форму шара,  $p$ -орбиталь ( $l = 1$ ) – форму гантели и т. д. Для электронов первого энергетического уровня ( $n = 1$ ) возможна только одна форма орбитали ( $s$ ), для второго ( $n = 2$ ) – две ( $s$  и  $p$ ) и т. д. Таким образом, энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для  $n = 1$  возможен только один подуровень с  $l = 0$ , для  $n = 2$  – два с  $l = 0$  и  $l = 1$  и т. д. (табл. 2.2).

Т а б л и ц а 2.2. Обозначение орбитального квантового числа и подуровней

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

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого  $n = 1$  и  $l = 0$ , обозначают  $1s$ . Состояние  $4p$  означает, что электрон находится на четвертом энергетическом уровне ( $n = 4$ ); форма орбитали соответствует гантели ( $l = 1$ ) и т. д.

**Магнитное квантовое число ( $m$ )** – характеризует пространственную ориентацию орбитали. Оно зависит от орбитального квантового числа и принимает значения от  $-l$  до нуля и от нуля до  $+l$ . Например, если орбитальное квантовое число равно 0 ( $s$ -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет одно значение (0), если орбитальное квантовое число равно 1 ( $p$ -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет три значения:  $-1, 0$  и  $+1$ , а если орбитальное квантовое число равно 2 ( $d$ -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет пять значений:  $-2, -1, 0, +1$  и  $+2$  и т. д. Таким образом, для каждого значения  $l$  имеется  $(2l + 1)$  значений  $m$ . Все орбитали одного подуровня  $l$  обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга. Такие состояния электронов в квантовой механике называются вырожденными:  $p$ -состояние трехкратно вырождено,  $d$ -состояние – пятикратно и т. д.

Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов. Дополнительное четвертое квантовое число – **спиновое ( $s$ )** («spin» – вращение, веретено) – характеризует собственный механический момент движения электрона, которое условно представляют как вращение вокруг собственной

оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ . Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх и вниз.

### 2.3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней

Распределение электронов в многоэлектронных атомах по энергетическим уровням и подуровням подчиняется следующим законам:

**Принцип наименьшей энергии.** Электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей. Каждой атомной орбитали отвечает определенная энергия. Порядок следования АО по энергии определяется **двумя правилами Клечковского**:

1) энергия электрона в основном определяется значениями главного ( $n$ ) и орбитального ( $l$ ) квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма ( $n + l$ ) меньше.

Например, можно было бы предположить, что  $3d$ -подуровень по энергии ниже, чем  $4s$ . Однако, согласно правилу Клечковского, энергия  $4s$ -состояния меньше, чем  $3d$ , так как для  $4s$  сумма  $(n + l) = 4 + 0 = 4$ , а для  $3d - (n + l) = 3 + 2 = 5$ .

2) в случае, если сумма ( $n + l$ ) для двух подуровней одинакова (например, для  $3d$ - и  $4p$ -подуровней эта сумма равна 5), сначала заполняется электронами уровень с меньшим  $n$ . Поэтому формирование энергетических уровней атомов элементов четвертого периода происходит в такой последовательности:  $4s - 3d - 4p$ .

Например:  ${}_{+21}\text{Sc } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ .

Таким образом, с учетом правил Клечковского, энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leq 3d < 4p < 5s \leq 4d < 5p < 6s \leq 4f \leq 5d < 6p < 7s \leq 5f \leq 6d < 7p.$$

Примечание. Знак  $\leq$  означает, что энергии АО близки, так что здесь возможно нарушение правил Клечковского.

Пользуясь этим рядом, можно определить электронное строение любого атома (рис. 2.3).

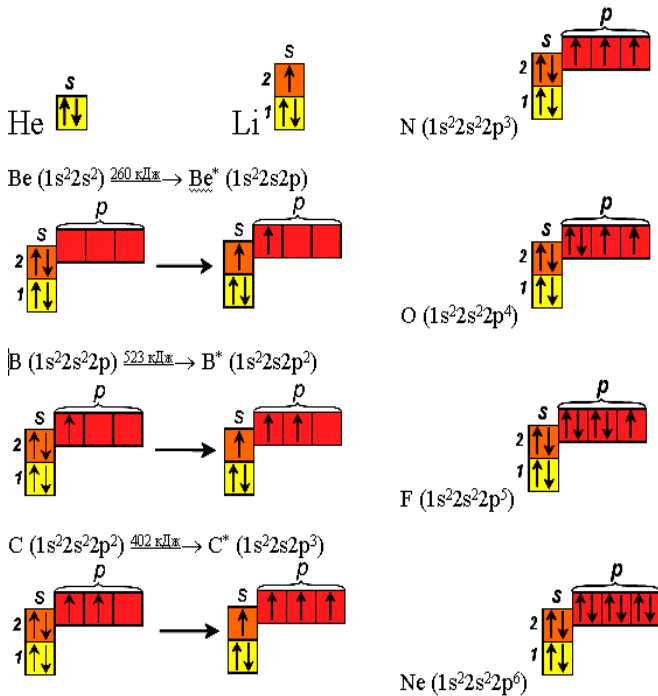


Рис. 2.3. Распределение электронов по орбиталиям в атомах гелия и элементов второго периода

Для этого нужно последовательно добавлять и размещать на подуровнях и атомных орбиталях электроны. При этом необходимо учитывать принцип Паули и два правила Гунда.

**Принцип Паули** определяет емкость АО: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Иными словами, на одной АО, характеризуемой тремя квантовыми числами, может разместиться только два электрона с противоположными спинами, т. е. для одной АО можно записать два возможных варианта ее заполнения: одним электроном  $\uparrow$  и двумя электронами  $\uparrow\downarrow$ . При этом конкретное направление спина для одного электрона на орбитали не имеет значения, важно лишь, что спины для двух электронов на одной АО имеют противоположные знаки. Принцип Паули и взаимозависимость между значениями  $n$ ,  $l$  и  $m$  определяют максимально возможное количество электронов на орбитали, подуровне и уровне:

- на одной АО – 2 электрона;
- на подуровне  $l - 2(2l+1)$  электрона;
- на уровне  $n - 2n^2$  электронов.

**Два правила Хунда (Гунда)** описывают порядок заполнения электронами АО одного подуровня:

**Первое правило:** в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния (АО) таким образом, чтобы сумма их спинов по абсолютной величине была максимальна. При этом энергия системы минимальна.

Особую роль в химии играют электроны последних незаполненных уровней и подуровней, которые называются валентными.

По названию последнего заполняемого подуровня элементы называются *s*-элементами, *p*-элементами, *d*-элементами и *f*-элементами. Найденные по описанным правилам формулы валентных электронов называются каноническими. В действительности реальные формулы, определяемые из эксперимента или квантовомеханическим расчетом, несколько отличаются от канонических, так как правила Клечковского, принцип Паули и правила Гунда иногда нарушаются.

### 3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

#### 3.1. Периодический закон и свойства элементов

**Периодический закон (современная формулировка):** свойства химических элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Значение данного закона состоит в том, что он является главным инструментом систематизации и классификации химической информации, очень важным средством интерпретации, толкования химической информации, мощным инструментом предсказания свойств химических соединений и средством направленного поиска соединений с заранее заданными свойствами.

Существует много вариантов периодических таблиц химических элементов. Наибольшее распространение получили коротко- и длиннопериодный варианты.

В коротком варианте таблицы в больших периодах появляются элементы четных и нечетных подгрупп. У элементов четных подгрупп металлические свойства выражены более заметно, чем у элементов

нечетных подгрупп. Поэтому вместе с типическими элементами 2-го периода (Li – Ne) элементы четных подгрупп в каждом конкретном случае объединяются в главную подгруппу.

Другая подгруппа называется побочной. Так, Li, Na, K, Rb, Cs и Fr – щелочные металлы – объединяются в главную подгруппу I группы. Cu, Ag и Au составляют побочную подгруппу I группы. C, Si, Ge, Sn и Pb составляют главную подгруппу IV группы. В основных свойствах это неметаллы. Ti, Zr и Hf составляют побочную подгруппу IV группы. Это металлы. В подгруппах металлов валентными являются *s*- и *d*-электроны (*sd*-подгруппы), в подгруппах неметаллов валентными являются *s*- и *p*-электроны (*sp*-подгруппы).

Изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомной массы носит периодический характер. Это обусловлено повторением строения внешних оболочек атомов, от которого зависят химические свойства.

Через определенное число элементов происходит как бы возврат к определенной точке, после чего повторяются свойства предыдущих элементов с некоторыми различиями. В горизонтальных рядах Периодической системы происходит изменение свойств элементов от типичных металлов в начале ряда до неметаллов в конце. В вертикальных столбцах или группах находятся элементы, обладающие сходными свойствами. В I группе находятся элементы, образующие оксиды типа  $\text{Э}_2\text{O}$ , во II группе – ЭО, в III группе –  $\text{Э}_2\text{O}_3$  и т. д. Наибольшая валентность элементов каждой группы в их кислородных соединениях равна номеру группы.

Атомы химических элементов состоят из положительно заряженных ядер и окружающих их отрицательно заряженных электронов. Положительный заряд ядра равен сумме отрицательных зарядов окружающих ядро электронов, поэтому атом в целом электронейтрален. Заряд электрона равен  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл. Согласно современным представлениям, электрон имеет двойственную корпускулярно-волновую природу. Длина волны движущейся частицы определяется формулой  $\lambda = h/mv$ , где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{34}$  Дж · с =  $6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг·с;  $m$  – масса частицы, масса покоя электрона  $9,1 \cdot 10^{-28}$  г =  $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг;  $v$  – скорость частицы.

**Радиус атома** – это расстояние от центра ядра до внешней электронной оболочки. Эффективные радиусы атомов элементов периодически изменяются в зависимости от заряда ядра их ядер и числа электронов.

При получении электроном энергии возможен переход электрона на иной энергетический уровень, отвечающий меньшей прочности его связи с ядром или большему радиусу атома  $r_2 > r_1$ . Энергия, требуемая для полного удаления электрона на бесконечно большое расстояние от ядра ( $r_{\infty}$ ), называется **энергией ионизации** или **потенциалом ионизации**. При этом нейтральный атом превращается в положительно заряженный ион:



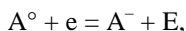
где  $A^{\circ}$  – нейтральный атом;

$A^{+}$  – положительно заряженный ион;

$e$  – электрон;

$I$  ( $E_{\text{ион}}$ ) – энергия ионизации. Наименьшим значением энергии ионизации обладают атомы щелочных металлов, наибольшим – атомы галогенов и благородных газов. Различают первый, второй и т. д. потенциалы ионизации, отвечающие отрыву первого, второго и т. д. электронов, при этом  $I_1 < I_2 < I_3 \dots < J_n$ . Таким образом, возрастание  $I_1$  может служить характеристикой металлических свойств элементов.

Атомы элементов могут присоединять электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, называется **сродством к электрону**:



где  $A^{\circ}$  – нейтральный атом;

$A^{-}$  – отрицательно заряженный ион;

$e$  – электрон;

$E$  ( $E_{\text{срод}}$ ) – сродство атома к электрону. Сродство к электрону наиболее велико у галогенов и элементов подгруппы кислорода.

Существует величина, называемая электроотрицательностью (ЭО), которая позволяет учесть возможность нейтрального атома как присоединять электрон, так и его отдавать. **Электроотрицательность** – это также способность атома элемента смещать к себе электронную плотность других атомов при образовании химической связи. Она обозначается греческой буквой  $\chi$  («хи»), при этом  $\chi = 1/2(I_1 + E)$ , где  $I_1$  – первый потенциал ионизации и  $E$  – сродство к электрону. Базируясь на энергетических характеристиках процессов присоединения электрона к нейтральному атому и его отдачи, ЭО является обобщенной характеристикой, позволяющей более строго количественно описать свойства атомов элементов. Наименьшие значения ЭО имеют атомы щелочных металлов, наибольшие – атомы галогенов и благородных газов. Обыч-



но используют шкалу относительных электроотрицательностей ОЭО по Л. Поллингу, в которой ЭО (Li) равна 1, а ЭО (F) принята равной 4. Существует также шкала ЭО по Малликену, в основу которой положены величины  $\chi$ , для вычисления которых значения I и E получены с использованием так называемых орбитальных радиусов атомов. Потенциалы ионизации (энергии ионизации), сродство к электрону и электроотрицательность измеряются обычно в электрон-вольтах (эВ) или в килокалориях (1 ккал = 4,1840 кДж),  $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 23060 \text{ кал/моль} = 96,48 \text{ кДж/моль}$ .

### 3.2. Вторичная периодичность свойств элементов

Вторичная, дополнительная, периодичность свойств элементов и их соединений выражается в том, что свойства *sd*-элементов оказываются наиболее близкими у элементов 2-го и 3-го длинных периодов, а у *sp*-элементов – для элементов 1-го и 2-го длинных периодов. Причиной подобной вторичной периодичности, т. е. повторяемости свойств внутри подгруппы, в некоторых случаях на количественном уровне, служит своеобразная зависимость эффективного заряда ядра и ионного радиуса от порядкового номера элемента.

В основе анализа явления вторичной периодичности лежит рассмотрение строения электронных оболочек атомов или ионов, радиусов ионов в одинаковых степенях окисления, структурных и термодинамических свойств простых веществ и однотипных соединений. Вследствие лантанидного сжатия радиусы атомов *sd*-элементов 3-го длинного периода от гафния до платины практически совпадают с радиусами их аналогов во 2-м длинном периоде от циркония до палладия. Поэтому вследствие одинакового поляризующего действия катионов на однотипные анионы следует ожидать большего сходства соединений в парах элементов Zr – Hf, Nb – Ta и т. д., чем в парах Ti – Zr, V – Nb и т. д. С точки зрения химических проявлений вторичной периодичности можно заключить, что тенденция к образованию соединений с характеристической для группы степенью окисления проявляется в большей степени для *sd*-элементов 2-го и 3-го длинных периодов. Тенденция к проявлению низших степеней окисления более характерна для *sd*-элементов 1-го длинного периода.

Вторичная периодичность внутри ***sd*-подгруппы** изображается графически объединением наиболее близких по свойствам элементов:

1		– длинный период
2		– длинный период
3		– длинный период

Иное проявление вторичной периодичности наблюдается у *sp*-элементов. В подгруппах *sp*-элементов более близкими по свойствам являются элементы 1-го и 2-го длинных периодов, хотя в целом степень близости их свойств ниже, чем для *sd*-металлов. По-видимому, основное влияние в этом случае оказывает не радиус иона в соединении, который монотонно возрастает с увеличением порядкового номера элемента, а эффективный заряд ядра. У *sp*-элементов 3-го длинного периода внешние электроны находятся под сильным воздействием возрастающего эффективного заряда ядра и тенденция к проявлению высшей степени окисления ослабляется. Характеристические оксиды в этом случае являются сильными окислителями ( $Tl_2O_3$ ,  $PbO_2$ ) или вовсе нестабильны ( $Bi_2O_5$ ). Вторичную периодичность внутри ***sp*-подгруппы** можно изобразить графически, объединив близкие по свойствам элементы:

1		– длинный период
2		– длинный период
3		– длинный период

Каждый элемент в Периодической системе имеет свой порядковый номер, зная который можно определить место элемента, т. е. период, ряд, группу и, следовательно, его свойства, а также свойства и формы соединений.

### 3.3. Диагональное сходство

Зависимости свойств элементов и их соединений обычно рассматриваются по вертикали в группе и по горизонтали в периоде. Однако еще Д. И. Менделеевым был сделан вывод о близости мольных объемов у соседей по диагональному направлению в Периодической системе. Особенно часто диагональное сходство элементов проявляется в явлении изоморфного замещения одними элементами других в кристаллах – гетеровалентный изоморфизм. В группах химически сходных элементов изоморфизм часто отсутствует (например, пары Na – K, Mg – Ca, Si – Ti). Причиной этого является значительное увеличение

ионных радиусов R при продвижении в группе сверху вниз: ионные радиусы возрастают более чем на 12–15 %, в то время как допуск  $\Delta R$  для изоморфного замещения обычно около 12 %. С другой стороны, примерно настолько же уменьшается радиус катиона в характеристической степени окисления при переходе по периоду слева направо. Поэтому вдоль диагонального направления изоморфное замещение ионов обычно выражено четко. Примером является диагональ  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Y}^{3+}$  с ионными радиусами 0,98; 1,06 и 1,06 Å.

Применительно к приближенной ионной модели связи свойства катиона могут быть охарактеризованы его электронной оболочкой, степенью окисления и радиусом. При близких значениях ионных потенциалов  $Z/R$ , где Z – заряд иона следует ожидать примерно одинакового поляризующего действия катионов на однотипные анионы. В этом случае физико-химические характеристики разных соединений могут оказаться близкими.

### 3.4. Кислотно-основные свойства

Наиболее электроположительные металлы – щелочные – образуют самые сильные основания. Электроотрицательные элементы образуют сильные кислородные кислоты. Изменение кислотно-основных свойств по периоду хорошо видно из свойств следующих соединений элементов 3-го периода:



сил. основ.    слабое основ.    амфотер.основ.    очень сл.к-та    к-та средняя    сильная к-та    очень сил.к-та

По периодам уменьшается способность к образованию оснований и растет способность к образованию кислот. В группах электроположительных элементов нарастает сила оснований:  $\text{Be}(\text{OH})_2$  является амфотерным соединением,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  – сильным основанием.

В группах электроотрицательных элементов нарастает сила бескислородных кислот:  $\text{H}_2\text{O}$  – амфолит,  $\text{H}_2\text{Te}$  – довольно сильная кислота.

### 3.5. Окислительно-восстановительные свойства

Наиболее электроположительные элементы, щелочные металлы являются самыми сильными восстановителями, наиболее электроотрицательные элементы проявляют свойства сильных окислителей.

По периодам ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства элементов. Например, в 3-м периоде восстановительная способность уменьшается, в последовательности: Na, Mg, Al, Si, P; окислительная способность растет в последовательности: P, S,

С1. Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от числа проявляемых им степеней окисления. По периоду число проявляемых элементами степеней окисления возрастает: Na проявляет две степени окисления, а Cl – шесть.

По группам нарастает восстановительная способность и уменьшается окислительная: во II группе (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) самым сильным восстановителем является барий, в VII группе (F, Cl, Br, I) самый слабый окислитель – иод. Способность к комплексообразованию изменяется по периодам и группам, подчиняясь сложным периодическим закономерностям.

## 4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

### 4.1. Сущность химической связи

Элементы, не обладающие стабильной электронной конфигурацией инертных газов, стремятся приобрести ее, вступая в химические реакции. Атомы, которым до стабильной конфигурации не хватает незначительного числа электронов или, напротив, у которых имеется небольшой их избыток, обычно образуют электрически заряженные частицы – ионы. Положительно заряженные ионы (образующиеся при потере электронов) называют катионами, отрицательно заряженные ионы (образующиеся при приобретении электронов) – анионами. Заряд ионов редко превышает 3, т. е. атомы редко теряют или приобретают более трех электронов. Атом натрия, соединяясь с атомом хлора, теряет один наружный электрон и превращается в катион, а атом хлора приобретает этот электрон и становится анионом. Их внешние электронные оболочки становятся заполненными и содержат по восемь электронов. Катион и анион притягиваются, образуя натрий хлорид.

Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химических связей, называют валентными. Валентность элемента равна числу связей, которые он способен образовать. Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешних оболочек и обладающие сходными физическими и химическими свойствами, объединены в периодической системе элементов в группы от I до VIII, причем номер группы совпадает с числом валентных электронов.

Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу и сближаются, но лишь до определенного предела. Когда расстояние между ионами становится слишком мало, их электронные облака начинают отталкиваться, и дальнейшее сближение становится невоз-

можно. Таким образом, есть определенное расстояние, на котором ионная пара наиболее стабильна. Его называют длиной ионной связи. Пространственное расположение заряженных частиц в веществе, имеющем ионный характер состояния, строго упорядоченно. В качестве примера ионных соединений можно привести обычную поваренную соль  $\text{NaCl}$ , в которой ион натрия  $\text{Na}^+$  связан с ионом хлора  $\text{Cl}^-$  или хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  с соотношением между ионами кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и хлорид-ионами  $\text{Cl}^-$  1:2. Как  $\text{NaCl}$ , так и  $\text{CaCl}_2$  электрически нейтральны.

Другой распространенный тип связи – ковалентная связь – возникает, когда два атома обобществляют одну (или более) пару электронов. При образовании ковалентной связи атомы удерживаются вместе электростатическим притяжением ядер к общей электронной паре, в отличие от ионной связи, в основе которой лежит электростатическое притяжение между самими ионами. Ковалентные связи обычно образуются в тех случаях, когда ядра атомов притягивают электроны примерно с одинаковой силой. Такая связь существует, например, в молекуле хлора. Ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определенными ориентациями атомных орбиталей (АО) в пространстве.

По мере изучения свойств веществ возникала необходимость их объяснения и описания. Прежде всего, требовал объяснения сам факт образования молекул и структурных единиц (СЕ) из атомов, т. е. природа и величина энергии притяжения атомов в веществах – энергия химической связи. Было установлено также особое свойство химической связи, которое можно определить как насыщенность: атом в молекуле или СЕ обладает определенной валентностью и он может иметь небольшое число валентностей. Для свойств молекул и СЕ важно не только число тех или иных атомов в них, но и порядок расположения (теория строения А. М. Бутлерова), расстояние между атомами и геометрия молекул и СЕ (стереохимия – Вант-Гофф и Ле Бель). Наконец, вещества обладают определенными оптическими (цвет, спектры), электрическими (дипольный момент, заряды на атомах) и магнитными свойствами, которые должны быть объяснены с точки зрения их строения.

Представления о природе сил притяжения между атомами следовали за великими открытиями в физике: открытие закона всемирного тяготения – теория гравитационного взаимодействия атомов (Бергман и Бертолле); открытие электрических явлений – электрохимическая теория (Берцелиус); открытие электронов привело к развитию так

называемых электронных теорий химических связей (Морозов, Коссель, Льюис, Писаржевский, Михайленко, Гейтлер и Лондон, Малликен и Гунд и др.).

Современная теория строения химических связей основана на квантово-механических представлениях о движении электронов в атомах, молекулах и других СЕ веществ; в ней доказано, что притяжение между атомами можно представить как электростатическое взаимодействие электронных облаков и положительно заряженных ядер.

Химическая связь – это понижение энергии атомов при образовании молекулы или СЕ. Энергия химической связи может быть определена как энергия, необходимая для разрыва этой связи. Для двухатомной молекулы она равна энергии (энтальпии) диссоциации, например:  $H_2 = 2H$ ,  $\Delta H^0 = E_{H-H} = 432$  кДж. В случае многоатомных молекул энергия связи зависит от состояния реагентов и продуктов. Поэтому энергии последовательного разрыва одинаковых связей не равны между собой. Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

## 4.2. Перекрывание атомных орбиталей

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, т. е. наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрывании орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрывания их атомных орбиталей. Перекрываемые орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси.

Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию  $\sigma$ -связей (рис. 4.1). Между двумя атомами в химической частице возможна только одна  $\sigma$ -связь.

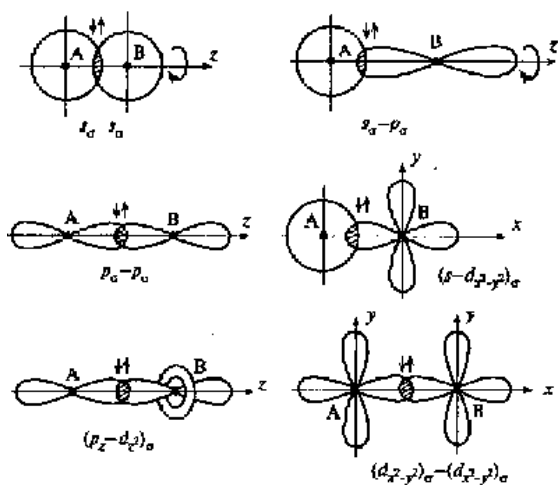


Рис. 4.1. Образование  $\sigma$ -связей

Все  $\sigma$ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих  $\sigma$ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве  $\sigma$ -связей создает структуру химической частицы.

При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются  $\pi$ -связи (рис. 4.2).

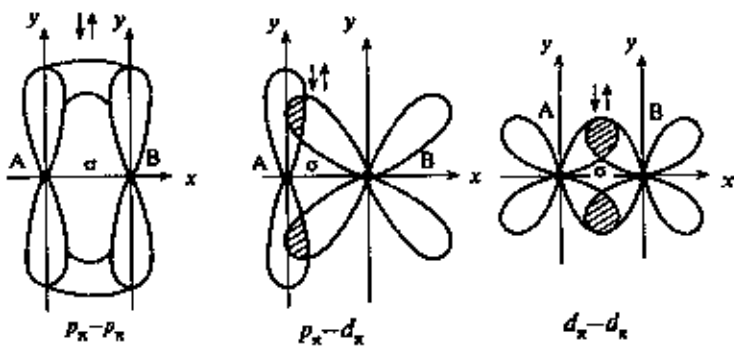


Рис. 4.2. Образование  $\pi$ -связей

Хотя энергия  $\pi$ -связи меньше, чем энергия  $\sigma$ -связи, однако энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи. С появлением  $\pi$ -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг  $\sigma$ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву  $\pi$ -связи. Число связей между атомами называется кратностью. Кратные связи:

Одинарная ( $\sigma$ )	Двойная ( $\sigma + \pi$ )	Тройная ( $\sigma + \pi + \pi$ )
F—F	O=O	N≡N

Помимо  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, возможно образование еще одного вида связи –  $\delta$ -связи (рис. 4.3):

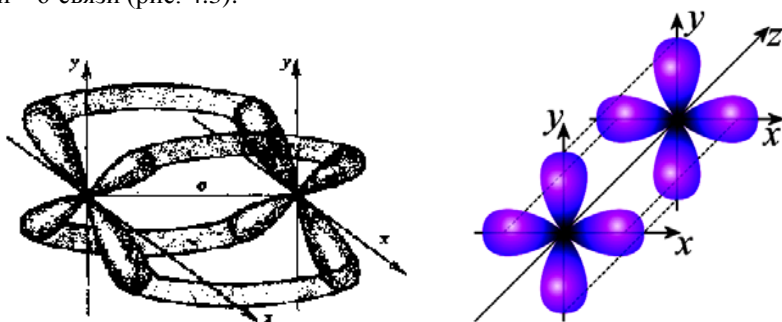


Рис. 4.3. Образование  $\delta$ -связи

Обычно такая связь образуется после образования атомами  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей при наличии у атомов  $d$ - и  $f$ -орбиталей путем перекрывания их «лепестков» сразу в четырех местах. В результате кратность связи может возрасти до 4–5. Например, в октахлородиренат(III)-ионе  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  между атомами рения образуются четыре связи.

### 4.3. Механизмы образования ковалентных связей

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании химической связи, – один из главных факторов, который определяет не только тип, но и свойства этой связи, и тем самым влияет на характер взаимодействия между атомами при протекании химической реакции.

Электроотрицательность элементов подчиняется периодическому закону: она растет слева направо в периодах и снизу вверх в главных подгруппах Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.



Электроотрицательность не является абсолютной константой элемента. Она зависит от эффективного заряда ядра атома, который может изменяться под влиянием соседних атомов или групп атомов, типа атомных орбиталей и характера их гибридизации.

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются ковалентная и ионная связи.

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей ( $\Delta\chi$ ) элементов, участвующих в ее образовании:

$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B,$$

где  $\chi_A$  и  $\chi_B$  – электроотрицательности атомов А и В.

С учетом приближительности диапазонов значений  $\Delta\chi$  это можно представить в виде схемы:



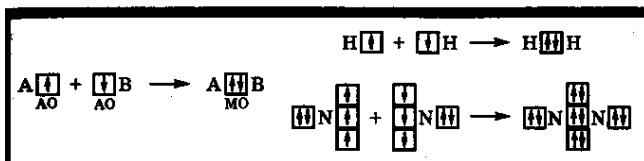
Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: обменный (равноценный), донорно-акцепторный, дативный.

При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими. Например, при образовании молекулы трифторида бора из атомов три атомные орбитали бора, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на

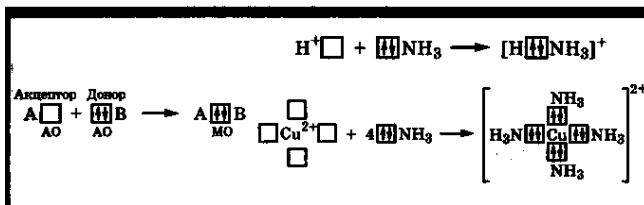
каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). В результате спаривания электронов в областях перекрытия соответствующих атомных орбиталей появляется три пары электронов, связывающих атомы в молекулу.

### Механизм образования

#### ОБМЕННЫЙ



#### ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ



Состояние общих электронных пар в молекуле описывается для обычных связей  $\sigma$ -молекулярными орбиталями для кратных связей  $\sigma$ - и  $\pi$ -молекулярными орбиталями

#### Ковалентная связь характеризуется

- Сильным взаимодействием общих электронных пар с ядрами обоих соединяемых атомов
- Энергией связи  $E_{\text{св}} = 100\text{--}1000$  кДж/моль
- Насыщенностью
- Кратностью
- Направленностью
- Сопряжением связей
- Степенью полярности
- Поляризуемостью

По донорно-акцепторному механизму перекрывается орбиталь с парой электронов одного атома и свободная орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрытия также оказывается пара электронов. По донорно-акцепторному механизму происходит, например, присоединение фторид-иона к молекуле трифторида бора. Вакантная

*p*-орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле BF<sub>3</sub> перекрывается с *p*-орбиталью иона F<sup>-</sup>, выступающего в роли донора электронной пары. В образовавшемся ионе [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> все четыре ковалентные связи бор–фтор равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из *s*- и *p*-орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает *d*-орбитали, могут выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае рассматривается дативный механизм образования связи. Примером проявления дативного механизма при образовании связи служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле Cl<sub>2</sub> образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные 3*p*-электроны. Кроме того, происходит перекрывание 3*p*-орбитали атом Cl-1, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3*d*-орбитали атома Cl-2, а также перекрывание 3*p*-орбитали атом Cl-2, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3*d*-орбитали атома Cl-1. Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула Cl<sub>2</sub> является более прочной, чем молекула F<sub>2</sub>, в которой ковалентная связь образуется только по обменному механизму:

Молекулы	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	
Энергия связи, кДж/моль		155	240	190	149

Направленность связи и геометрию молекулы можно охарактеризовать с помощью гибридизации.

#### 4.4. Гибридизация атомных орбиталей

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга. При рассмотрении ковалентных химических связей нередко используют понятие о гибридизации орбиталей центрального атома – выравнивание их энергии и формы. **Гибридизация** – это смешивание и выравнивание атомных орбиталей по их форме и энергии. В гибридизации могут участвовать атомные орбитали с одним электроном, атомные орбитали со спаренными электронами и очень редко свободные атомные орбитали. В процессе гибридизации энергия гибридных облаков уменьшается, гибридные облака перекрываются только по типу σ-связи. Гибридизация является

формальным приемом, применяемым для квантово-химического описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами. В молекуле метана  $\text{CH}_4$  существуют четыре связи С–Н, имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три  $p$ - и одна  $s$ -орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются  $s$ -орбиталями водорода. Исходя из этого можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равновалентны.

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идее, если у атома, вступающего в химическую связь, имеются разные АО ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ - или  $f$ -АО), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смешение) АО, т. е. из разных АО образуются одинаковые (эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали. Причем гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Идея о гибридизации АО – это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений.

Сущность гибридизации атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом. Такая комбинация называется гибридной (гибридизованной) орбиталью. Как правило, гибридизация затрагивает лишь высшие и близкие по энергии атомные орбитали, занятые электронами.

Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО. В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания (рис. 4.4).

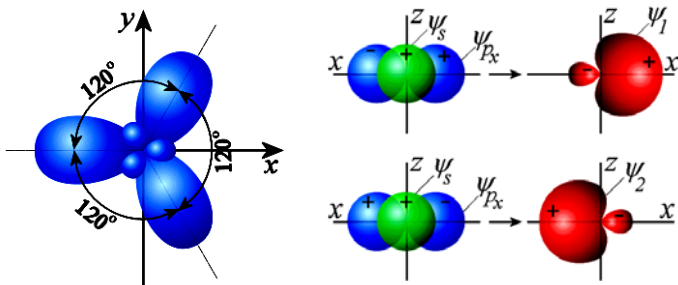


Рис. 4.4. Гибридные орбитали

### Типы гибридизации

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
$sp$	линейная	$180^\circ$	$\text{BeCl}_2$
$sp^2$	треугольная	$120^\circ$	$\text{BCl}_3$
$sp^3$	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	$\text{CH}_4$
$sp^3d$	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	$\text{PCl}_5$
$sp^3d^2$	октаэдрическая	$90^\circ$	$\text{SF}_6$

Поэтому тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона (рис. 4.5).

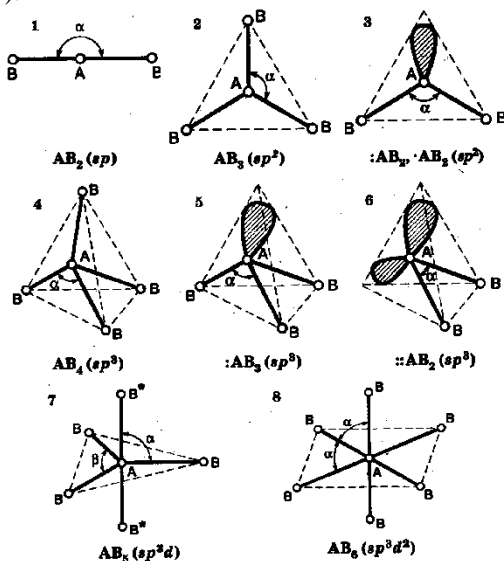


Рис. 4.5. Геометрия молекул по типу гибридизации

В гибридизации участвуют не только связывающие электроны, но и неподеленные электронные пары. Например, молекула воды содержит две ковалентные химические связи между атомом кислорода и двумя атомами водорода (рис. 4.6). Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, у атома кислорода имеются две пары внешних электронов, не участвующих в образовании связи (неподеленные электронные пары). Все четыре пары электронов занимают определенные области в пространстве вокруг атома кислорода. Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронные облака располагаются на возможно большем расстоянии друг от друга. При этом в результате гибридизации меняется форма атомных орбиталей, они вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра. Поэтому молекула воды имеет угловую форму, а угол между связями кислород – водород равен  $104,5^\circ$ .

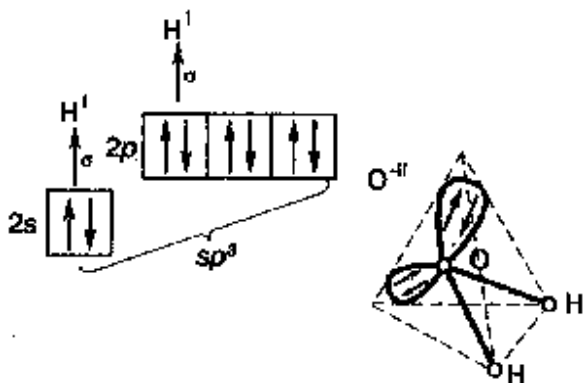


Рис. 4.6. Геометрия молекулы воды

Для предсказания типа гибридизации удобно использовать донорно-акцепторный механизм образования связи: происходит перекрывание пустых орбиталей менее электроотрицательного элемента и орбиталей более электроотрицательного элемента с находящимися на них парами электронов. При составлении электронных конфигураций атомов учитывают их степени окисления – условное число, характеризующее заряд атома в соединении, рассчитанный исходя из предположения ионного строения вещества.

Чтобы определить тип гибридизации и форму химической частицы, поступают следующим образом:

- находят центральный атом и определяют число  $\sigma$ -связей (по числу концевых атомов);
- определяют степени окисления атомов в частице;
- составляют электронную конфигурацию центрального атома в нужной степени окисления;
- если это необходимо, проделывают то же самое для концевых атомов;
- изображают схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталям, при этом, вопреки правилу Гунда, максимально спаривают электроны;
- отмечают орбитали, участвующие в образовании связей с концевыми атомами;
- определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали, участвующие в образовании связи, а также неподеленные электроны; если валентных орбиталей недостаточно, используют орбитали последующих энергетических уровней;
- по типу гибридизации определяют геометрию химической частицы.

Наличие  $\pi$ -связей не влияет на тип гибридизации. Однако наличие дополнительного связывания может привести к изменению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга. По этой причине, например, валентный угол в молекуле  $\text{NO}_2$  ( $sp^2$ -гибридизация) увеличивается от  $120^\circ$  до  $134^\circ$  (рис. 4.7).

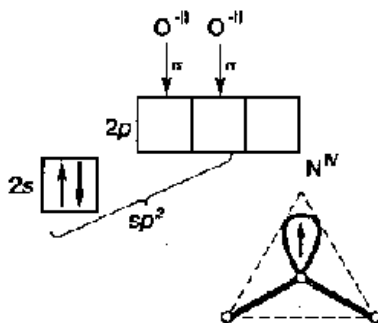


Рис. 4.7. Геометрия молекулы  $\text{NO}_2$

Кратность связи азот – кислород в этой молекуле равна 1,5, где единица отвечает одной  $\sigma$ -связи, а 0,5 равно отношению числа орбита-

лей атома азота, не участвующих в гибридизации (1) к числу оставшихся активных электронных пар у атома кислорода, образующих  $\pi$ -связи (2). Таким образом, наблюдается делокализация  $\pi$ -связей (делокализованные связи – ковалентные связи, кратность которых не может быть выражена целым числом).

В случае  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d^2$  гибридизации вершины в многограннике, описывающем геометрию химической частицы, равноценны, и поэтому кратные связи и неподеленные пары электронов могут занимать любые из них. Однако  $sp^3d$ -гибридизации отвечает тригональная бипирамида, в которой валентные углы для атомов, расположенных в основании пирамиды (экваториальной плоскости), равны  $120^\circ$ , а валентные углы с участием атомов, расположенных в вершинах бипирамиды, равны  $90^\circ$ . Эксперимент показывает, что неподеленные электронные пары всегда располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. На этом основании делается вывод, что они требуют больше свободного пространства, чем пары электронов, участвующие в образовании связи. Примером частицы с таким расположением неподеленной электронной пары является тетрафторид серы. Если центральный атом одновременно имеет неподеленные пары электронов и образует кратные связи (например, в молекуле  $\text{XeOF}_2$ ), то в случае  $sp^3d$ -гибридизации именно они располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды.

Идеальная ковалентная связь существует лишь в частицах, состоящих из одинаковых атомов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и т. д.). Если образуется связь между различными атомами, то электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, то есть происходит поляризация связи. Характеристикой полярности связи служит ее дипольный момент. Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и следовательно, электронной плотности) являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды. На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{NF}_3$  имеют тетраэдрическую геометрию с учетом неподеленной пары электронов (рис. 4.8).



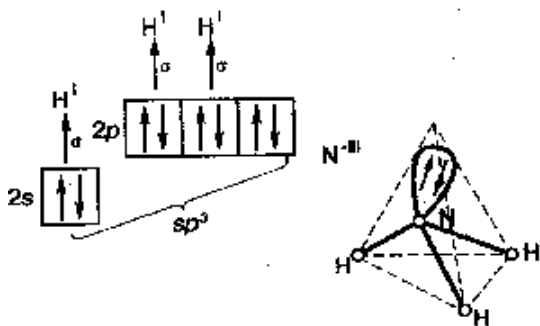


Рис. 4.8. Геометрия молекулы  $\text{NH}_3$

Степени ионности связей азот – водород и азот – фтор составляют 15 и 19 % соответственно, а их длины – 101 и 137 пм соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большом дипольном моменте  $\text{NF}_3$ . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары.

Таким образом, метод ВС имеет следующие преимущества:

1. Соответствие метода химической традиции (молекула состоит из атомов, локализованная связь принадлежит паре атомов).
2. Простота описания сложных молекул с помощью схем ВС и структурных формул.
3. Возможность описания основных типов молекул и взаимодействий, валентности атомов.

Недостатки метода ВС:

1. Громоздкость, неэкономность математического описания.
2. Неверное описание свойств (магнитных, кратности связей, неполное описание геометрии) молекул простыми СВС и необходимость использования в связи с этим искусственных схем.
3. Преувеличение роли локализованных связей.

#### 4.5. Метод молекулярных орбиталей

Расчет строения молекул по методу валентных связей очень сложен. Кроме того, этот метод не рассматривает вклад неспаренных электронов в образование связи. Установлено, что в процессе образования химической связи в некоторых молекулах определенную роль играют не электронные пары, а отдельные электроны. Это наиболее

отчетливо видно на примере ионизированной молекулы водорода  $H_2^+$ , которая получается при электронной бомбардировке молекулярного водорода. Спектральные исследования показывают, что расстояние между ядрами в этой частице составляет 108 пм, а энергия связи равна 2,65 эВ; таким образом, это довольно прочная частица. Поскольку в  $H_2^+$  имеется только один электрон, то, очевидно, что в данной молекуле осуществляется одноэлектронная связь. Неспаренные электроны имеются во многих многоатомных частицах. К таким частицам относятся свободные радикалы. Свободные радикалы – это частицы, содержащие неспаренные электроны. Непарный электрон в свободных радикалах обозначают точкой около химической формулы, например,  $CH_3\cdot$ . Радикалы обладают высокой реакционной способностью. Неспаренные электроны имеются также в некоторых устойчивых молекулах:  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $ClO_2$ ,  $O_2$ .

Строение молекулы кислорода представляет особый интерес для теории химической связи. Атом кислорода имеет два неспаренных электрона, поэтому по методу валентных связей можно было бы ожидать, что при соединении двух атомов  $O$  сформируются две электронные пары и неспаренных электронов в молекуле  $O_2$  не будет. Однако исследование магнитных свойств кислорода свидетельствует о том, что в молекуле  $O_2$  есть два неспаренных электрона. Ряд исследователей предприняли попытки усовершенствовать метод валентных связей и сделать его пригодным для истолкования этих фактов. Однако более плодотворным оказался другой подход к объяснению и расчету ковалентной связи, получивший название *метода молекулярных орбиталей* (сокращенное обозначение – метод МО). Значительный вклад в его разработку внес Р. Малликен (США). В настоящее время метод МО является лучшим способом квантово-химической трактовки ковалентной связи. Если в расчетах Гейтлера и Лондона используется волновая функция, которая описывает движение обоих электронов в молекуле  $H_2$ , то метод молекулярных орбиталей исходит из волновых функций отдельных электронов. Таким образом, считается, что каждый электрон в молекуле находится на определенной молекулярной орбитали, описываемой соответствующей волновой функцией. Каждой молекулярной орбитали отвечает определенная энергия. На одной молекулярной орбитали могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами.

Обычно молекулярные одноэлектронные волновые функции выражают в виде линейных комбинаций волновых функций электронов в

атомах, из которых образована молекула. Этот вариант метода МО сокращенно обозначают МО ЛКАО (по начальным буквам слов «линейная комбинация атомных орбиталей»). Таким образом, метод молекулярных орбиталей показывает, что при связывании двух атомов в молекулу реализуются два состояния электрона – две молекулярные орбитали: одна с более низкой энергией  $E_1$ , а другая с более высокой энергией  $E_2$ . Это можно иллюстрировать энергетической диаграммой, представленной на рис. 4.9; такие диаграммы часто используют в методе МО. Квадрат (его часто заменяют кружком) около уровня энергии означает квантовую ячейку – орбиталь, которая может быть занята одним электроном или двумя электронами с противоположно направленными спинами (иногда квантовые ячейки не изображают, а непосредственно на линиях, показывающих уровни энергии, ставят стрелки, символизирующие спин электронов).

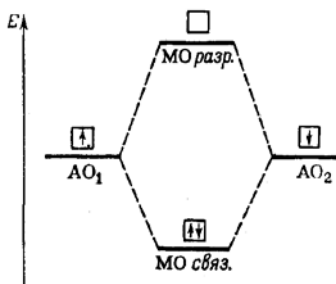


Рис. 4.9. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей (МО) из двух атомных орбиталей (АО)

Поскольку на молекулярной орбитали возможно пребывание как двух, так и одного электрона, метод МО позволяет оценивать вклад в химическую связь не только электронных пар, но и отдельных электронов. Если при образовании молекулы из атомов электрон займет молекулярную орбиталь  $y_1$  с низкой энергией, то полная энергия системы понизится, система перейдет в более устойчивое состояние, т. е. образуется химическая связь. Поэтому орбиталь  $y_1$  называют *связывающей*. Переход электрона на орбиталь  $y_2$  увеличит энергию системы, связь при этом не образуется, наоборот, система станет менее устойчивой. Такую орбиталь называют *разрыхляющей*.

Атомные орбитали могут перекрывать друг друга, как по  $s$ -, так и по  $p$ -типу, в результате формируются молекулярные  $s$ - и  $p$ -орбитали. Образование различных молекулярных орбиталей на примере молекулы  $O_2$  показано схематически на рис. 4.10. Молекулярные  $s$ -орбитали, образованные из атомных  $s$ -орбиталей, обозначены  $s_\sigma$ ;  $s$ -орбитали, полученные из атомных  $p$ -орбиталей, обозначены  $s_z$  (для двухатомных молекул принято считать ось  $z$  проходящей через ядра атомов);  $p$ -орбитали, образованные из атомных  $p_y$ - и  $p_x$ -орбиталей, обозначены соответственно  $p_y$  и  $p_x$ . Разрыхляющие орбитали отмечают звездочкой  $s_z^*$ ,  $p_y^*$ . Часто МО обозначают также, указывая после букв  $s$  или  $p$  т. е. АО, из которых образовалась молекулярная орбиталь:  $s_{1s}$ ,  $p_{2px}$  и т. д. Эти обозначения более строгие, но они длиннее.

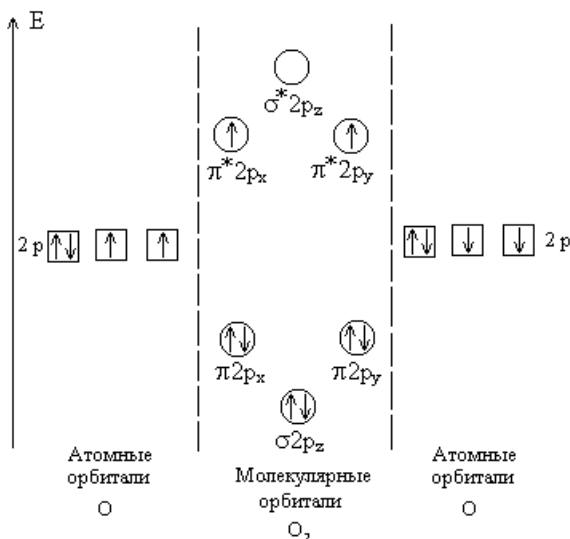


Рис. 4.10. Схема образования молекулярных орбиталей в молекуле  $O_2$  (показаны только  $2p$ -электроны атомов кислорода)

В методе МО гораздо проще, чем в методе ВС, учитывается делокализация электронов. Если для этого в методе ВС приходится применять громоздкое и не отвечающее реальной действительности построение – метод наложения валентных схем, то теория МО в таких случаях просто использует многоцентровые молекулярные орбитали, соответствующие им электронные облака окружают несколько атомов, что обуславливает химическую связь. Такой подход значительно упрощает

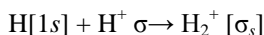
расчеты. При использовании метода МО ЛКАО электронное строение молекул обычно рассматривают, исходя из определенного, известного из эксперимента расположения атомных ядер. Для системы атомных ядер, мысленно «закрепленной» в равновесных положениях, находят молекулярные орбитали и их уровни энергии. Затем «заселяют» МО электронами, учитывая при этом, что на каждой МО может находиться не более двух электронов. При записи устойчивого (основного) состояния молекулы нужно заполнять электронами все энергетические уровни без пропусков в порядке возрастания энергии, начиная с наиболее низких.

Оценка устойчивости молекулы сводится к определению энергетического баланса, составляемого из энергий всех связывающих и разрыхляющих электронов. Ориентировочно можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие одного связывающего электрона. Можно условно считать, что одинарная связь соответствует наличию в молекуле двух связывающих электронов, действие которых не уничтожено наличием разрыхляющих электронов.

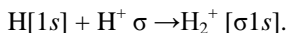
В двухатомных молекулах порядок связи показывает, насколько число связывающих электронных пар превышает число разрыхляющих электронных пар:

$$n = \frac{N_{\text{св}} - N_{\text{раз}}}{2}.$$

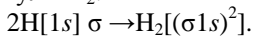
Процесс образования частицы  $\text{H}_2^+$  может быть представлен записью:



или

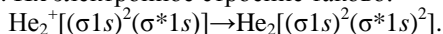


Эта запись означает, что из одной атомной  $1s$ -орбитали образуется связывающая молекулярная  $\sigma$ -орбиталь. Аналогично можно показать процесс образования молекулы  $\text{H}_2$ :



В молекуле водорода два электрона занимают связывающую орбиталь, образовавшуюся из двух атомных  $1s$ -орбиталей. Как было отмечено выше, можно условно считать, что два связывающих электрона соответствуют одной химической связи.

Обсудим возможность существования двух необычных молекул гелия –  $\text{He}_2^+$  и  $\text{He}_2$ . Их электронное строение таково:



В первой, ионизированной молекуле  $\text{He}_2^+$  три  $1s$ -электрона атомов гелия переходят на молекулярные орбитали. Очевидно, что два из них заполняют связывающую  $\sigma 1s$ -орбиталь, а третий электрон размещается на разрыхляющей  $\sigma^* 1s$ -орбитали. Таким образом, в этой молекуле имеется два связывающих электрона и один разрыхляющий, в соответствии с приведенным выше правилом такая молекула должна быть устойчивой. Действительно, молекула  $\text{He}_2^+$  существует, хотя она и менее стабильна, чем молекула  $\text{H}_2$ ; энергия связи в  $\text{He}_2^+$  (293 кДж/моль) меньше, чем в  $\text{H}_2$  (436 кДж/моль). В молекуле  $\text{He}_2$  на молекулярных орбиталях должны находиться четыре электрона, которые в атомах были  $1s$ -электронами. Два из них займут связывающую орбиталь и два – разрыхляющую. Поскольку один разрыхляющий электрон компенсирует действие одного связывающего электрона, то молекула  $\text{He}_2$  не может существовать. Таким образом, метод МО, как и метод ВС, указывает на невозможность образования молекулы  $\text{He}_2$ . Далее рассмотрим строение двухатомных молекул, образованных из атомов элементов второго периода. Для этих молекул можно считать, что электроны первого электронного слоя ( $K$  – слой) не принимают участия в образовании химической связи. Они составляют остов, который в записи электронного строения молекулы обозначают буквой  $K$ . Изучение молекулярных спектров показало, что молекулярные орбитали для элементов 2-го периода располагаются в порядке возрастания энергии следующим образом:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z.$$

Значения энергии электронов на орбиталях  $\pi 2p_x$  и  $\pi 2p_y$  близки, и для некоторых молекул ( $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) соотношение между ними обратное приведенному: энергетический уровень  $\pi 2p$  лежит выше  $\sigma 2p$ . Это обусловлено закономерностью изменения энергии  $2s$ - и  $2p$ - электронов с ростом порядкового номера элемента. Указанная последовательность определяет порядок заполнения молекулярных орбиталей, а именно, при образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с наиболее низкой энергией. В соответствии с изложенным процесс образования молекулы  $\text{Li}_2$  записывается так:  $2\text{Li} [K2s] \sigma \rightarrow \text{Li}_2 [KK(\sigma_s)^2]$  или  $2\text{Li} (K2s) \sigma \rightarrow \text{Li}_2 [KK(\sigma 2s)^2]$ . В молекуле  $\text{Li}_2$  имеется два связывающих электрона, что соответствует одинарной связи.

Молекула  $\text{Be}_2$  должна иметь электронную конфигурацию  $\text{Be}_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2]$ , согласно которой на молекулярных орбиталях располагаются четыре электрона – по два от каждого атома. В такой моле-

куле число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, поэтому она должна быть неустойчивой. Как и молекула  $\text{He}_2$ , молекула  $\text{Be}_2$  не обнаружена.

В молекуле  $\text{B}_2$  на ее орбиталях размещается шесть электронов, ее строение выражается так:  $\text{B}_2[\text{KK}(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x)(\pi_y)]$ .

Два электрона в молекуле  $\text{B}_2$  располагаются по одному на орбиталях  $\pi_x$  и  $\pi_y$  с одинаковой энергией, причем спины этих электронов параллельны, т. е. проявляется закономерность, аналогичная правилу Хунда для атомов. Действительно, экспериментальные исследования показывают наличие в данной молекуле двух неспаренных электронов.

В молекуле  $\text{C}_2$  на ее орбиталях находятся восемь электронов; эта молекула имеет конфигурацию:  $\text{C}_2[\text{KK}(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2]$ . В молекуле  $\text{C}_2$  разрыхляющих электронов два, а связывающих – шесть, избыток связывающих электронов равен четырем, поэтому можно считать, что связь в данной молекуле двойная.

В молекуле  $\text{N}_2$  на ее орбиталях размещается 10 электронов. В соответствии с приведенным выше порядком заполнения орбиталей конфигурация молекулы  $\text{N}_2$  будет такой:

$\text{N}_2[\text{KK}(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_z)^2]$ . В молекуле азота восемь связывающих и два разрыхляющих электрона, т. е. избыток связывающих электронов равен шести, следовательно, в молекуле  $\text{N}_2$  имеется тройная связь.

В молекуле  $\text{O}_2$  по ее орбиталям распределены 12 электронов; эта молекула имеет следующее строение:  $\text{O}_2[\text{KK}(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)(\pi_y^*)]$ . Как и в молекуле  $\text{B}_2$ , в молекуле  $\text{O}_2$  два электрона с параллельными спинами занимают по одному две орбитали с одинаковой энергией –  $\pi_x^*$  и  $\pi_y^*$  – орбитали. Таким образом, метод молекулярных орбиталей объясняет наличие в молекуле  $\text{O}_2$  двух неспаренных электронов, которые и обуславливают магнитные свойства кислорода. Избыток связывающих электронов в молекуле  $\text{O}_2$  равен четырем, следовательно, связь можно считать двойной.

Молекула  $\text{F}_2$  характеризуется следующим электронным строением:

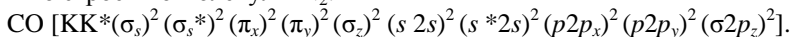
$\text{F}_2[\text{KK}(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2]$ . В этой молекуле имеется избыток двух связывающих электронов, следовательно, связь в молекуле  $\text{F}_2$  одинарная.

Очевидно, что в молекуле  $\text{Ne}_2[\text{KK}(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2(\sigma_z^*)^2]$  число разрыхляющих электронов равно числу связывающих электронов, поэтому такая молекула (как и молекула  $\text{He}_2$ ) не обра-

зуется. Увеличение избытка связывающих электронов ведет к возрастанию прочности связи. Межатомные расстояния уменьшаются от  $\text{Li}_2$  к  $\text{N}_2$ , что обусловлено ростом заряда ядра и увеличением прочности связи. При переходе от  $\text{N}_2$  к  $\text{F}_2$  длина связи растет, что обусловлено ослаблением связи.

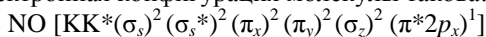
*Изоэлектронными* частицами называют частицы, содержащие одинаковое число электронов. Например, к изоэлектронным частицам относятся  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{BF}$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{CN}^-$ .

Согласно методу МО электронное строение молекулы  $\text{CO}$  аналогично строению молекулы  $\text{N}_2$ :

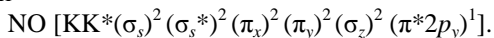


На орбиталях молекулы  $\text{CO}$  располагаются 10 электронов (4 валентных электрона атома углерода и 6 валентных электронов атома кислорода). В молекуле  $\text{CO}$ , как и в молекуле  $\text{N}_2$ , связь тройная. Сходство в электронном строении молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$  обуславливает близость физических свойств этих веществ.

В молекуле  $\text{NO}$  на орбиталях распределены 11 электронов (5 электронов атома азота и 6 электронов атома кислорода), следовательно, электронная конфигурация молекулы такова:

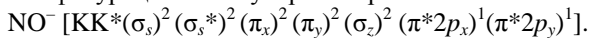


или



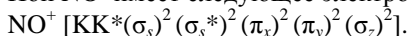
Кратность связи в молекуле  $\text{NO}$  равна  $(8-3) : 2 = 2,5$ .

Конфигурация молекулярных орбиталей в ионе  $\text{NO}^-$ :



Кратность связи в этой молекуле равна  $(8-4) : 2 = 2$ .

Ион  $\text{NO}^+$  имеет следующее электронное строение:



Избыток связывающих электронов в этой частице равен 6, следовательно, кратность связи в ионе  $\text{NO}^+$  равна трем.

В ряду  $\text{NO}^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^+$  избыток связывающих электронов увеличивается, что приводит к возрастанию прочности связи и уменьшению ее длины.

Метод МО ЛКАО можно использовать не только для двухатомных молекул, но и для многоатомных. Разберем в качестве примера в рамках данного метода строение молекулы аммиака (рис. 4.11).



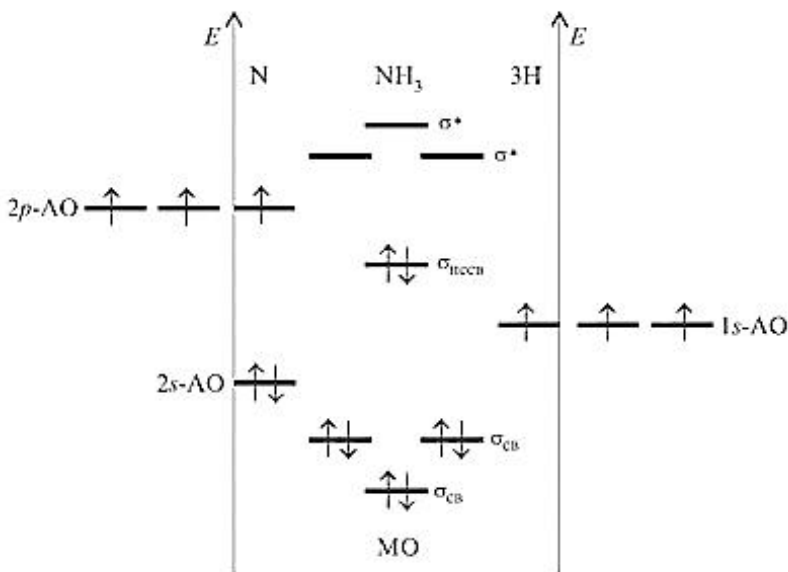


Рис. 4.11. Энергетическая диаграмма образования молекулы  $\text{NH}_3$  по методу МО ЛКАО

Поскольку три атома водорода имеют только три  $1s$ -орбитали, то суммарное число образованных молекулярных орбиталей будет равно шести (три связывающих и три разрыхляющих). Два электрона атома азота окажутся на несвязывающей молекулярной орбитали (неподеленная электронная пара).

## 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 5.1. Состав и структура комплексного иона (КИ).

#### Основные положения координационной теории

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют комплексные, или координационные соединения (КС). В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов (Fe, Cu, Zn, Co и др.) с белками, витаминами и

другими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В процессе изучения этой темы необходимо составить четкое представление о механизме донорно-акцепторной связи и особенностях координационных соединений, их пространственной структуре и устойчивости, типах лигандов, а также о той роли, которую играют минеральные, органические и органо-минеральные комплексные соединения. Необходимо уметь рассчитывать координационное число иона-комплексообразователя и заряд комплексного иона, а также составлять уравнения реакций образования и диссоциации комплексных соединений.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях. Велика роль комплексов в биологических процессах. Так, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексообразователь  $\text{Fe}^{2+}$ ) и хлорофилл (комплексообразователь  $\text{Mg}^{2+}$ ), без которых невозможна жизнь высших животных и растений.

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. неэлектролиты. Вот несколько примеров:

Кислоты	Основания	Соли	Неэлектролиты
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов, в частности, очень много комплексов известно для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и элементов VIII группы периодической системы.

В последнее время в научной литературе наряду с термином комплексные соединения часто употребляется тождественный ему термин координационные соединения. Процесс образования комплексных соединений называют процессом *комплексообразования*.

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные частицы, способные к существованию в растворах. Эти частицы образованы за счет координации электронодефицитным атомом или катионом (акцепторы электронов) электронейтральных частиц или анионов (доноры электронов).

Состав, строение и свойства соединений, которые позднее назвали комплексными (или координационными), в свое время не вписывались в сложившиеся представления химической теории. Так, некоторые

вещества, способные к самостоятельному существованию, оказались способными соединяться друг с другом, хотя валентные возможности атомов, казалось, уже исчерпаны. Например,  $\text{FeF}_3$  и  $\text{KF}$  способны образовать соединение состава  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{KF}$ , а  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NH}_3$  – соединение  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Причем, если ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{FeF}_3$  соответственно легко обнаружить с помощью реакций обмена (например, действием щелочи), то в приведенных выше их «комплексах» наличие  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  тем же способом не обнаруживается.

Были непонятными, с позиций обычных обменных реакций, некоторые ионно-молекулярные взаимодействия. Так, при добавлении концентрированной соляной кислоты к голубому раствору  $\text{CuSO}_4$  окраска его менялась на зеленую. Розовый раствор  $\text{CoCl}_2$  при его выпаривании становился синим без добавления каких-либо реактивов. Какие «слабые электролиты» при этом образовались? Более того, оказались возможными реакции, прямо противоположные «привычным» обменным взаимодействиям. Например, при смешивании  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и аммиака, осадок не образовывался, а растворялся, и вместо двух слабых оснований получалась щелочь.

И, наконец, были получены вещества одинакового состава, но разного строения – изомеры. Ранее свойство изомерии было известно только для органических соединений.

Систематизировать и осмыслить перечисленные выше свойства и явления в течение более чем 100 лет пытались многие ученые, но наиболее полно это удалось сделать швейцарскому химику А. Вернеру (за что впоследствии ему была присуждена Нобелевская премия).

### *Основные положения координационной теории*

Согласно теории А. Вернера, отличительной особенностью координационных соединений является наличие центрального атома (иона) металла, который называют **комплексобразователем**. Типичные комплексобразователи – катионы металлов побочных подгрупп:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.

В ближайшем окружении центрального атома располагаются ковалентно с ним связанные анионы кислот или электронейтральные молекулы, которые называют **лигандами**. Типичные лиганды – анионы кислот (галогенид-ионы,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), молекулы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.

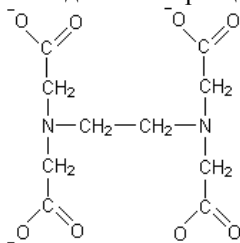
Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером *внутренней сферой комплекса*. В формулах коор-

динационных соединений ее заключают в квадратные скобки. Все, что находится за квадратными скобками, составляет *внешнюю сферу*.

Число связей, образуемых центральным атомом с лигандами, называют его *координационным числом (КЧ)*, а число связей, образуемых одним лигандом с центральным атомом называют *дентатностью* лиганда. КЧ центрального атома – сложная функция, зависящая от размера и заряда центрального атома и лигандов, но оно обычно в 2 раза больше заряда комплексобразователя; уточнить его, так же как и наиболее характерные для него лиганды можно с помощью справочника.

Примеры монодентатных лигандов:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

К числу бидентатных лигандов относится  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  – этилендиамин, оксалат- и карбонат- ионы. Примером полидентатных лигандов может служить этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА):



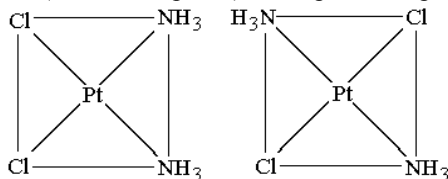
Центральный атом с координированными вокруг него лигандами образуют *внутреннюю сферу* комплекса. При написании полной формулы комплекса внутреннюю сферу выделяют квадратными скобками.

*Заряд внутренней сферы* равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Например:  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ .

Если заряд внутренней сферы не равен нулю, то имеется *внешняя сфера*, состоящая из ионов с противоположным знаком (эти ионы могут быть также комплексными). Последовательность записи формулы комплекса определяется зарядами внешней и внутренней сфер: сначала пишут катион, затем – анион. Например:  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2(\text{SO}_4)$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . Внутренняя сфера комплекса может быть смешанной (включать не одинаковые, а разные лиганды):  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ .

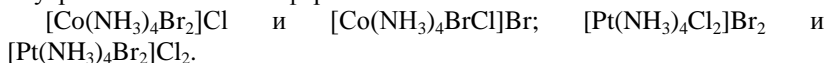
Изомерия комплексных соединений проявляется в существовании соединений с одинаковым составом, но различным строением, вследствие чего эти соединения обладают разными свойствами.

Геометрические (или цис-, транс-) изомеры изомеры  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



Цис- или транс- изомерия возможна для комплексов со смешанной внутренней сферой квадратного или октаэдрического строения и обусловлена различным пространственным расположением пары одинаковых лигандов относительно центрального атома. Если одинаковые лиганды располагаются в соседних вершинах квадрата или октаэдра, то такой изомер называется цис-изомером, если в противоположных – транс-изомером.

Гидратные изомеры различаются распределением молекул воды между внутренней и внешней сферами:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \leftrightarrow \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ионизационные изомеры различаются распределением лигандов – анионов между внутренней и внешней сферами:



Координационная изомерия возможна для комплексных соединений, у которых и катион и анион комплексные, и обусловлена переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

За сравнительно короткий срок химия координационных соединений из узкой области, занимающейся изучением «экзотических» веществ, выросла в наиболее быстро развивающуюся область химии, являющейся связующим звеном между неорганической, органической, аналитической, физической и биологической химией.

Комплексные соединения имеют и важное прикладное значение. Многие из них обладают низкой растворимостью, высокой прочностью, яркой окраской, поэтому реакции комплексообразования весьма ценны для качественного обнаружения ионов. Пионерами в этой области были русские ученые М. А. Ильинский и Л. Л. Чугаев.

В настоящее время более 30 % всех реакций, используемых в качественном анализе, основаны на комплексообразовании. Существует метод объемного анализа – комплексонометрия, основанный на при-

менении в качестве титрантов растворов поликарбонновых аминокислот, носящих общее название комплекссоны.

Комплексообразование осуществляется во многих процессах, протекающих в живых организмах. В виде аквакомплексов находятся в крови, лимфе и тканевых жидкостях ионы щелочных и щелочноземельных металлов, выполняющих в организмах важные и многообразные физиологические функции. Что касается ионов *d*-элементов, то вследствие высокой комплексообразующей способности они находятся в организмах исключительно в виде комплексов с белками и входят в состав хромпротеидов, ферментов, витаминов и других жизненно важных соединений. Важнейшим хромпротеидом является гемоглобин, представляющий комплекс железа II-гем, соединенный с белком глобином. На способности гемоглобина обратимо присоединять кислород основан транспорт кислорода из легких в ткани.

## 5.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений

Классификация комплексов:

а) классификация по заряду внутренней сферы.

Как отмечалось ранее, заряд внутренней сферы комплекса равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Если этот заряд положительный, то комплекс относят к катионным, если отрицательный – к анионным, если нулевой – к неэлектролитам.

Примеры:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$  – катионные комплексы,

$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$  – анионные комплексы,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  – комплексные неэлектролиты.

б) классификация по типу лигандов:

– аминокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы аммиака или другие амины:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{En})_3]\text{Cl}_4$  (En – этилендиамин  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ );

– аквакомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;

– гидроксокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы:  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ;

– ацидокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются анионы кислот:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Существуют также смешанные комплексы, в состав внутренней сферы которых входят различные типы лигандов.

Название комплексного соединения, как и название соли, начинают с названия аниона, за которым следует название катиона в родительном падеже. Для того чтобы освоить номенклатуру комплексных соединений, необходимо научиться правильно называть комплексные анионы и катионы.

Название комплексного иона (или электронейтральной комплексной частицы) начинают с указания числа лигандов и их типа. Число лигандов указывают греческими числительными: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.

Названия наиболее распространенных лигандов:  $F^-$  – фторо-;  $Cl^-$  – хлоро-;  $Br^-$  – бромо-;  $I^-$  – иодо-;  $OH^-$  – гидроксо-;  $SO_3^{2-}$  – сульфито-;  $NO_2^-$  – нитро-;  $NH_3$  – аммин-;  $CN^-$  – циано-;  $H_2O$  – аква-.

Если комплексная частица – анион, то к названию лигандов (которые называют справа налево) добавляется корень латинского названия элемента-комплексообразователя и окончание «-ат».

Если в состав внутренней сферы комплекса входят в качестве лигандов и молекулы, и анионы, то в первую очередь называют анионы (с окончанием на «-о»), а затем молекулы. Если для комплексообразователя возможно несколько степеней окисления, то ее указывают в круглых скобках римской цифрой.

Примеры:  $Na[Al(OH)_4]$  – тетрагидроксоалюминат натрия;

$K_3[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат(III) калия;

$K_4[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат(II) калия;

$Na[Au(CN)_2]$  – дицианоаурат(I) натрия;

$K_2[Pt(NH_3)_2Cl_4]$  – тетрахлородиаминоплатинат(II) калия.

Если комплекс катионного типа, то используют русское название (в родительном падеже) элемента-комплексообразователя:

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

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  – хлорид дихлоротетраамминплатины(IV);

$[Cu(H_2O)_4]SO_4$  – сульфат тетрааквамеди(II).

При составлении названия электронейтрального комплекса используют русское название комплексообразователя в именительном падеже:

$[Cr(H_2O)_3F_3]$  – трифторотриаквахром(III);

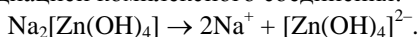
$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$  – хлородинитротриамминкобальт(III);

$[Pt(NH_3)_4Br_2]$  – дибромотетраамминплатина(II).

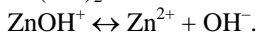
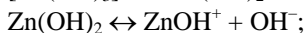
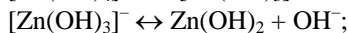
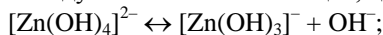
### 5.3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Как отмечалось ранее, химическая связь между внешней и внутренней сферами комплекса – ионная, а связи центрального атома с лигандами внутренней сферы – ковалентные. Вследствие этой особенности комплексные соединения диссоциируют двояко:

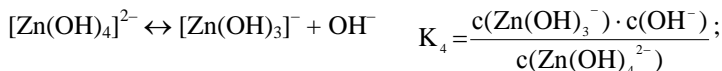
На ионы внешней сферы и комплексный ион диссоциирует как *сильный электролит*, и такую диссоциацию называют *первичной диссоциацией* комплексного соединения:



Диссоциация внутренней сферы комплексного соединения протекает по *типу слабого электролита*, причем ступенчато; этот процесс называется *вторичной диссоциацией* комплексного соединения. Таким образом, вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами:



Диссоциация комплексных ионов, как и диссоциация других слабых электролитов, характеризуется константой равновесия. В рассматриваемом случае константа равновесия называется *константой нестойкости* комплексного соединения. Чем менее устойчив комплекс, тем больше его константа нестойкости. Каждой ступени вторичной диссоциации соответствует своя константой нестойкости:



Суммарному процессу  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$  соответствует общая константа нестойкости

$$K_{\text{общ.}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^4(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})}.$$



Очевидно, что  $K_{\text{общ.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ .

Величина, обратная константе нестойкости, называется *константой устойчивости комплекса*:  $K_{\text{общ. уст.}} = 1/K_{\text{общ. нест.}}$

$K_{1 \text{ уст.}} = 1/K_{1 \text{ нест.}}$ ;  $K_{2 \text{ уст.}} = 1/K_{2 \text{ нест.}}$ ;  $K_{3 \text{ уст.}} = 1/K_{3 \text{ нест.}}$ ;  $K_{4 \text{ уст.}} = 1/K_{4 \text{ нест.}}$

Чем более устойчив комплекс, тем больше константа устойчивости.

Константы нестойкости и устойчивости приводят в справочниках. С помощью справочных таблиц можно определить, какие комплексы наиболее характерны для заданных катионов, а также уточнить координационное число комплексообразователя (по числу ступенчатых констант). Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.



Выражение константы нестойкости комплексного иона:

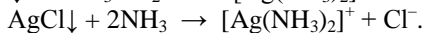
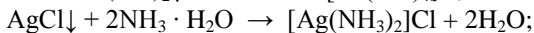
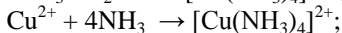
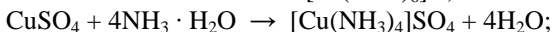
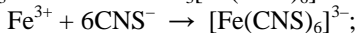
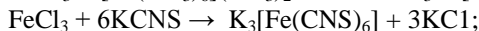
$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \}} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

#### 5.4. Образование и разрушение комплексов

Аквакомплексы образуются при растворении большинства «простых» солей металлов в воде:

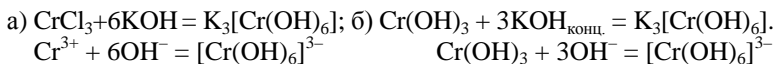


Соединения многих d-элементов способны взаимодействовать с аммиаком или его водным раствором с образованием аминокомплексов:

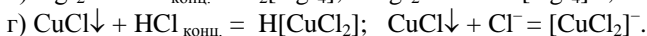
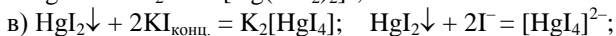
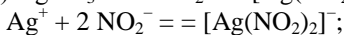
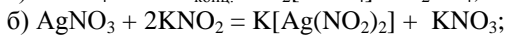
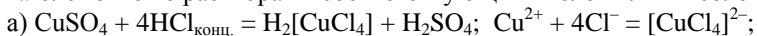


Примечание. Аммиачные комплексы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  не существуют и не образуются в водных растворах. При действии на соли железа аммиаком выделяются малорастворимые гидроксиды. Эту особенность часто используют для разделения железа и других металлов, способных образовать растворимые аминокомплексы.

Гидроксокомплексы образуют *амфотерные* металлы:

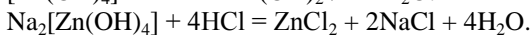
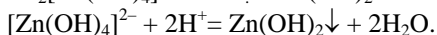
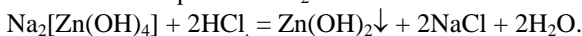


Ацидокомплексы можно получить в результате реакции соединений *d*-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:

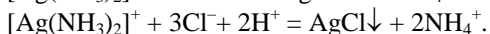


Вследствие того, что комплексный ион относится к слабым электролитам, для его разрушения необходимо, чтобы в качестве продукта реакции образовался еще более слабый (или малорастворимый) электролит. Строго говоря, большинство таких превращений относится к равновесным. Вследствие этого без количественной характеристики конкурирующих реакций (константы ионно-молекулярного равновесия) определить преимущественное направление реакции довольно сложно.

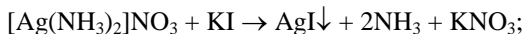
В то же время, некоторые из этих протекают практически необратимо и прогнозируются на качественном уровне. Например, все гидроксокомплексы легко разрушаются при добавлении кислот, вследствие связывания лигандов (ионов  $\text{OH}^-$ ) с ионами  $\text{H}^+$  с образованием слабейшего электролита –  $\text{H}_2\text{O}$ .

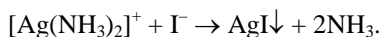


Большинство аминокомплексов *d*-металлов 4 периода разрушается при добавлении избытка кислот; при этом ионы  $\text{H}^+$  связывают молекулы  $\text{NH}_3$ , образуя более слабый электролит – ионы  $[\text{NH}_4]^+$  ( $K_{\text{нест. } [\text{NH}_4]^+} = 5,6 \times 10^{-10}$ ).

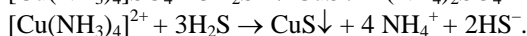
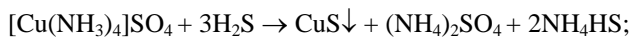


Комплекс можно также разрушить, связав ионы внутренней сферы в малорастворимое соединение. Так, при добавлении иодида калия к раствору нитрата диамминсеребра(I) образуется осадок иодида серебра:



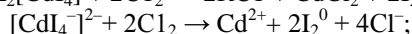
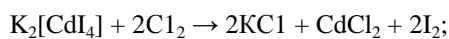


Возможно комбинированное разрушение комплекса вследствие более прочного связывания и центрального атома, и лигандов одновременно:

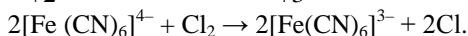
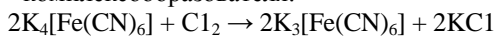


Разрушение или трансформация комплексного соединения в результате окислительно-восстановительных превращений:

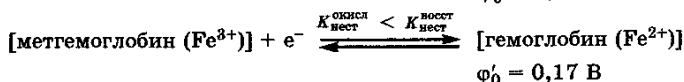
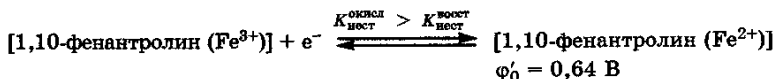
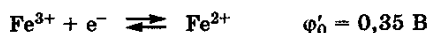
- лиганда:



- комплексообразователя:

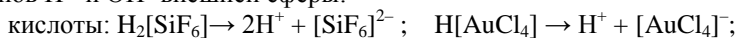


Процесс комплексообразования сильно влияет на величины восстановительных потенциалов катионов *d*-металлов. Если восстановленная форма катиона металла образует с данным лигандом более устойчивый комплекс, чем его окисленная форма, то потенциал возрастает. Снижение потенциала происходит, когда более устойчивый комплекс образует окисленная форма. Иллюстрацией сказанному являются следующие данные.



Эти особенности окислительно-восстановительных свойств ионов «металлов жизни» в биоконплексах очень важны для понимания биохимических процессов, протекающих при их участии.

Кисотно-основные свойства комплексных соединений. Комплексные соединения могут проявлять кислотно-основные свойства за счет ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> внешней сферы:



основания:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^-$  и, кроме того, за счет диссоциации их лигандов. Последнее особенно характерно для природных комплексов, содержащих белки, которые, как известно, являются амфолитами.

Например, гемоглобин (Hнб) или оксигемоглобин (HнбO<sub>2</sub>) проявляют кислотные свойства за счет кислотных групп белка глобина, являющегося лигандом  $\text{Hнб} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Hнб}^-$ ;  $\text{HнбO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HнбO}_2^-$ .

В то же время анион гемоглобина за счет аминок групп белка глобина проявляет основные свойства и поэтому связывает кислотный оксид CO<sub>2</sub> с образованием аниона карбаминогемоглобина (HнбCO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>:  $\text{CO}_2 + \text{Hнб}^- \leftrightarrow (\text{HнбCб}_2)^-$ .

С помощью этого соединения CO<sub>2</sub> транспортируется из тканей в легкие, где, вступая в реакцию с более сильной кислотой оксигемоглобином, превращается в слабую нестойкую кислоту HнбCO<sub>2</sub>, распадающуюся на гемоглобин с выделением CO<sub>2</sub>:  $(\text{HнбCO}_2)^- + \text{HнбO}_2 \leftrightarrow \text{HнбO}_2 + \text{Hнб} + \text{CO}_2 \uparrow$ .

Кислотно-основные свойства лигандов, связанных с комплексообразователем, часто выражены более ярко, чем кислотно-основные свойства свободных лигандов.

### 5.5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС

В представлениях МВС ковалентные химические связи внутренней сферы, между центральным атомом и лигандами, образуются по донорно-акцепторному механизму, в результате перекрывания вакантных валентных орбиталей комплексообразователя с орбиталями лигандов, имеющих неподеленные электронные пары (рис. 5.1).

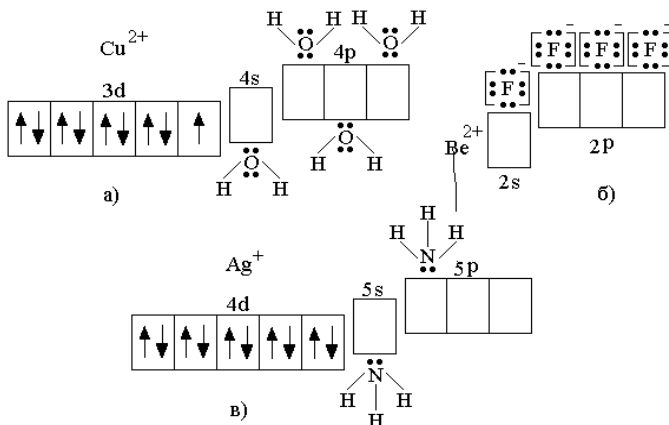


Рис. 5.1. Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов: а –  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ; б –  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ; в –  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Пространственная геометрия внутренней сферы комплексов определяется валентными орбиталями центрального атома (комплекссообразователя). Так, например, из рис. 5.1 видно, что в образовании  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  задействованы две орбитали  $\text{Ag}^+$ , одна из них  $s$ -, другая –  $p$ -орбиталь. Для того, чтобы связи с  $\text{NH}_3$  были равными по энергии, необходима  $sp$ -гибридизация этих орбиталей, вследствие этого ион  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  имеет линейное строение. При образовании  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  задействованы четыре вакантные орбитали цинка, одна  $s$ -типа и три –  $p$ -типа. Для равноценности образуемых связей необходима  $sp^3$ -гибридизация, вследствие этого ион должен иметь тетраэдрическую геометрию (рис. 5.2).

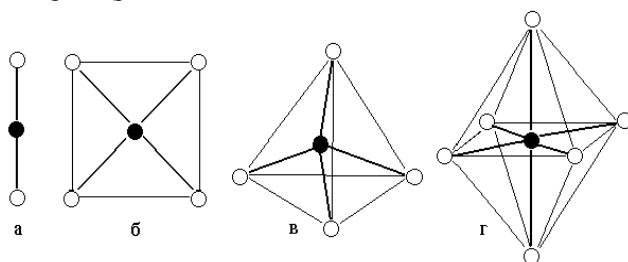


Рис. 5.2. Геометрия комплексных ионов: *а* – координационное число комплекссообразователя равно 2; *б*, *в* – координационное число комплекссообразователя равно 4; *г* – координационное число комплекссообразователя равно 6

Однако есть некоторые особенности применения МВС к координационным соединениям. Например, исходя из строения валентного уровня иона  $\text{Fe}^{3+}$ , можно предположить, что в образовании комплексов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  будут задействованы одна  $s$ -орбиталь, три  $p$ -орбитали и две  $d$ -орбитали. Тип *гибридизации* –  $sp^3d^2$  и соответственно структура комплексов – октаэдр. Кроме того, можно предположить, что при наличии неспаренных электронов  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  эти комплексы должны быть парамагнитными. На самом деле и  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  имеют октаэдрическую структуру и оба – парамагнитные. Однако магнетизм  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  соответствует наличию пяти неспаренных электронов, а  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  – только одного. Как это можно объяснить в рамках МВС?

Если в образовании связей с лигандами участвуют орбитали только внешнего валентного уровня центрального атома, то такие комплексы называют внешнеорбитальными или высокоспиновыми ( $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ). Если в образовании связей центрального атома с лигандами участвуют,

кроме  $s$ -,  $p$ -орбиталей внешнего,  $d$ -орбитали предвнешнего уровня, то такие комплексы называют внутриорбитальными или низкоспиновыми.

Как может реализоваться последний вариант, если в нормальном (невозбужденном) состоянии все  $3d$ -орбитали  $\text{Fe}^{3+}$  заняты электронами (в соответствии с правилом Гунда)? Можно предположить, что в комплексах, подобных  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ , часть внутренних  $d$ -орбиталей могут стать вакантными в результате спаривания электронов. При этом увеличивается энергия межэлектронного отталкивания электронов, но освобождаются для образования более прочных связей орбитали, расположенные ближе к ядру (длина связи будет меньшей). По-видимому, такой вариант возбуждения  $\text{Fe}^{3+}$  и реализуется при образовании  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ . Таким образом, изложенные выше представления МВС позволяют объяснить, но не предсказать различие в свойствах комплексов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ . Остается открытым и вопрос о том, как связана вероятность образования внутри- или внешнесферного комплекса с особенностями электронного строения комплексообразователя и природой лигандов? Кроме того, МВС не позволяет объяснить еще одно: Почему большинство соединений  $d$ -металлов окрашенные, а  $s$ -,  $p$ -металлов – бесцветные?

В связи с этим потребовались дополнительные, специфические для комплексов, модели химической связи. Современная теория строения комплексных соединений использует положения квантовой химии. При этом для объяснения и расчета химической связи в комплексах применяется несколько квантово-химических методов.

По методу валентных связей предполагается, что между лигандами и комплексообразователем образуется донорно-акцепторная связь за счет пар электронов, поставляемых лигандами. С помощью этого метода было объяснено строение и многие свойства (в том числе и магнитные) большого числа комплексных соединений. Однако этот метод приближенный и мало пригоден для расчета энергии связи и других характеристик комплексных соединений.

## 5.6. Теория кристаллического поля (ТКП)

Теория кристаллического поля основана на электростатической модели и рассматривает изменения в электронных оболочках иона-комплексообразователя, происходящие под действием лигандов. Теория кристаллического поля первоначально была разработана для объ-

яснения состояния ионов в кристаллах (отсюда ее название) и затем была перенесена на комплексы, в которых ионы так же, как и в кристаллах, окружены соседними частицами. В применении к комплексным соединениям эта теория рассматривает действие кристаллического поля (поля лигандов) на  $d$ -орбитали иона-комплексобразователя. В свободном атоме или ионе комплексобразователя энергии всех  $d$ -электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы, т. е. эти электроны занимают один энергетический уровень. В комплексе положительный ион-комплексобразователь окружен лигандами, которые могут быть или отрицательными ионами, или полярными молекулами, которые обращены к комплексобразователю своим отрицательным концом. Между электронами  $d$ -орбиталей иона-комплексобразователя и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, которые увеличивают энергию  $d$ -электронов. При этом электростатическое воздействие лигандов на различные  $d$ -орбитали неодинаково, так как поле лигандов не обладает сферической симметрией. Поэтому энергия электронов на  $d$ -орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на  $d$ -орбиталях, удаленных от лигандов, меньше; в результате под действием поля лигандов происходит расщепление энергетических уровней  $d$ -орбиталей. На рис. 5.3 показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом окружении иона-комплексобразователя.

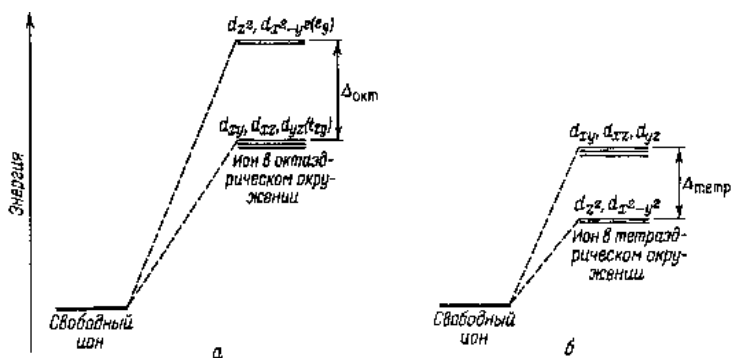
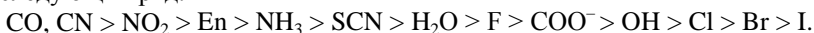


Рис. 5.3. Энергетическая диаграмма расщепления  $d$ -уровня электронов в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) окружении комплексобразователя лигандами

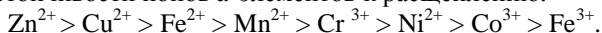
Энергия расщепления  $\Delta$  может быть рассчитана теоретически методами квантовой механики и определена экспериментально по спек-

трам поглощения комплексных соединений. Теория кристаллического поля объясняет хорошо известный химикам факт, что ионы  $d$ -элементов вставных декад окрашены, а ионы, имеющие электронную конфигурацию благородных газов (ионы  $s$ - и  $p$ -элементов), бесцветны. В ионах  $d$ -элементов происходит расщепление энергетических уровней валентных электронов в поле лигандов; наоборот, воздействие всех лигандов на  $s$ - и  $p$ -орбитали одинаково и в этом случае расщепление уровней отсутствует. Становится также понятным, почему ионы  $\text{Cu}^+$  бесцветны, тогда как ионы  $\text{Cu}^{2+}$  окрашены: ион  $\text{Cu}^+$  имеет конфигурацию  $d^{10}$ , в нем заполнены все  $d$ -орбитали, поэтому переходы электронов с одной  $d$ -орбитали на другую невозможны, у иона  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  одна  $d$ -орбиталь свободна. По той же причине бесцветны, имеющие электронную конфигурацию  $d^{10}$  ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ .

Как уже указывалось, энергия  $\Delta$ , характеризующая силу создаваемого лигандами поля, зависит от природы лигандов. Энергия расщепления  $\Delta$  компенсируется более прочной структурой комплексного иона. Влияние лигандов на ионы  $d$ -элементов определяется **спектрохимическим рядом**. Изучение спектров комплексных соединений, позволившее определить значения  $\Delta$ , показало, что лиганды могут быть расположены в порядке убывания силы кристаллического поля в следующий ряд:



Ряд устойчивости ионов  $d$ -элементов к расщеплению.



Если число  $d$ -электронов у комплексообразователя не превышает число  $d$ -орбиталей с низкой энергией, то электроны располагаются на этих орбиталях. Например, три  $d$ -электрона иона  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрическом поле занимают три  $d$ -орбитали с низкой энергией:



Благодаря такой электронной конфигурации, комплексы трехвалентного хрома очень прочны, так как электроны  $t_{2g}$ -орбиталей располагаются между лигандами и слабо экранируют заряд ядра хрома. Этим объясняется то, что комплексов  $\text{Cr}^{3+}$  известно очень много.

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается сбалансированное лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексных соединений иона металла с каждым из лигандов оказываются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приво-



дит к образованию наиболее прочного комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для соединений с одинаковым координационным числом. Пример конкуренции за ион металла. В растворе присутствуют ионы цинка, аммиак, цианид-ионы. Ион цинка способен образовывать, кроме аквакомплекса  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , аммиачный комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и цианидный комплекс  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Поскольку каждый из присутствующих в данном растворе лигандов является монодентатным, а цинк во всех трех комплексных ионах имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнить непосредственно по константам. В живом организме постоянно происходит образование и разрушение жизненно необходимых биокомплексов  $[\text{M}_\text{Б}\text{L}_\text{Б}]$ , построенных из катионов «металлов жизни», или биометаллов ( $\text{M}_\text{Б}$ ) и биолигандов ( $\text{L}_\text{Б}$ ):  $\text{M}_\text{Б} + \text{L}_\text{Б} \leftrightarrow [\text{M}_\text{Б}\text{L}_\text{Б}]$ .

При этом за счет обмена с окружающей средой поддерживается на определенном уровне концентрация участвующих в этом равновесие в ту или иную сторону, что приводит к изменениям в метаболизме организма вплоть до патологических. Нарушение металл-лигандного баланса происходит по разным причинам:

- долговременное непоступление в организм катионов биометаллов ( $\text{M}_\text{Б}$ ).

- поступление катионов биометаллов в значительно больших количествах, чем необходимо для жизнедеятельности.

Эффективность донорно-акцепторного взаимодействия лиганда и комплексообразователя, а следовательно, и прочность связи между ними определяются их *поляризуемостью*, т. е. способностью трансформировать свои электронные оболочки под внешним воздействием. По этому признаку реагенты подразделяются на «жесткие», или малополяризуемые, и «мягкие» – легкополяризуемые. Поляризуемость атома, молекулы или иона прежде всего зависит от размера молекулы и числа электронных слоев. Чем меньше радиус и число электронов у частицы, тем менее она поляризуема. Частицы с большим радиусом и большим числом электронов, наоборот, легко поляризуются. По этим признакам можно расположить в ряд комплексообразователи и лиганды, участвующие в процессах метаболизма.

В соответствии с общим принципом «подобное в подобном» и спецификой донорно-акцепторного взаимодействия наиболее прочная и устойчивая к диссоциации ковалентная связь возникает между мягкими комплексообразователями и мягкими лигандами. С учетом того,

что белки, включая ферменты, содержат мягкие легкополяризуемые группы,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{SH}$ , становится понятным, почему все «металлы жизни», относящиеся к  $d$ -элементам, в организме встречаются практически только в виде комплексов с биосубстратами. С другой стороны, ясно, почему катионы тяжелых металлов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  сильно токсичны. Эти катионы очень «мягкие», особенно катион  $\text{Hg}^{2+}$ , и поэтому они активно образуют прочные комплексы с жизненно важными белоксодержащими субстратами, нарушая их метаболизм. Склонностью к комплексообразованию объясняется также токсичность цианидов, так как анион  $\text{CN}^-$  – очень мягкий лиганд – активно взаимодействует с катионами  $d$ -металлов в комплексах, замещая в них биосубстраты и тем самым инактивируя эти биокомплексы. Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  вследствие своей жесткости практически не образуют устойчивых комплексов с биосубстратами и в физиологических средах находятся в основном в виде гидратированных ионов. Катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  способны образовывать достаточно устойчивые комплексы с белками, и поэтому в физиологических средах они встречаются как в ионизованном, так и в связанном состоянии (в виде комплексов с белками, а также нерастворимых солей – фосфатов, оксалатов и уратов).

Таким образом, прочность и устойчивость к диссоциации ковалентной связи между комплексообразователем и лигандами зависит от их природы, и прежде всего, от способности вызывать и проявлять поляризуемость.

## **6. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

### **6.1. Основные понятия**

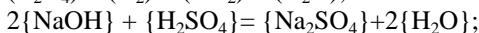
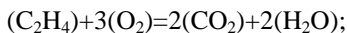
Химические и биохимические реакции – это химическая форма движения материи, которая проявляется в превращении одних веществ в другие. Термодинамика предсказывает только возможность этих превращений с позиции их энергетики. В то же время необходимо знать, как это происходит и как быстро протекают эти превращения. Для понимания законов, определяющих протекание химических и биохимических реакций, необходимо рассматривать их с позиции как термодинамики, так и химической кинетики.

Сбалансированность скоростей множеств химических реакций позволяет живым организмам регулировать метаболизм и поддерживать

состояние гомеостаза. Нарушение сбалансированности скоростей отдельных процессов вызывают различные патологические изменения.

**Химическая кинетика** – это область химии, которая изучает механизм, скорость и закономерности протекания химических реакций во времени. Существуют 2 типа реакций:

- *гомогенные* – исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе (нет поверхности раздела между реагентами). Реакция идет во всем объеме системы.



обозначения фазовых состояний: ( ) – газ, { } – жидкость, [ ] – твердое вещество;

- *гетерогенные* – происходят с веществами в различных фазовых состояниях. Реакция идет на границе раздела фаз.  $2(\text{N}_2) + 4\{\text{H}_2\text{O}\} + (\text{O}_2) = 2[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ .

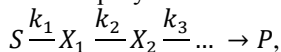
Различают элементарные и сложные химические процессы.

Элементарные (простые) реакции – протекают в одну стадию и описывается одним химическим уравнением  $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$ ;  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

Сложная реакция протекает в несколько стадий и имеет столько же констант скорости. Скорость сложных реакций зависит или определяется *лимитирующей стадией* (это реакция, которая протекает с наименьшей скоростью).

По механизму протекания реакции можно разделить на несколько типов.

*Последовательными реакциями* называют сложные реакции, в каждой из которых продукт ( $X_1$ ) первой элементарной стадии вступает в реакцию с продуктом второй стадии, продукт ( $X_2$ ) второй стадии вступает в третью и т. д., пока не образуется конечный продукт:



где  $S$  – субстрат (исходный реагент);

$k_1, k_2, k_3 \dots$  – константа скорости 1, 2 и т. д. стадий реакции;

$P$  – конечный продукт.

Стадии последовательных реакций протекают с различной скоростью. Стадия, константа скорости которой минимальна, называется лимитирующей. Она определяет кинетическую закономерность реакции в целом. Вещества, образующиеся в промежуточных стадиях, называются промежуточными продуктами или интермедиатами, которые являются субстратами последующих стадий. Если интермедиат

медленно образуется и быстро распадается, то его концентрация в течение длительного времени не изменяется. Практически все процессы метаболизма являются последовательными реакциями (например, метаболизм глюкозы).

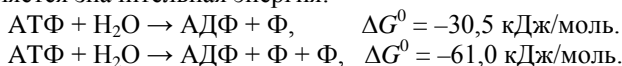
*Параллельными реакциями* называют реакции, имеющие одни и те же исходные реагенты, которым соответствуют различные продукты. Скорость параллельных реакций равна сумме скоростей отдельных реакций. Это правило применимо и для бимолекулярных параллельных химических реакций.

*Последовательно-параллельными реакциями* называют реакции, имеющие одни и те же исходные реагенты, которые могут реагировать по двум путям (механизмам) и более, в том числе с разным количеством промежуточных стадий. Данный случай лежит в основе явления *катализа*, когда интермедиат одного из путей будет способствовать увеличению скорости других путей.

*Конкурирующими реакциями* называют сложные реакции, в которых одно и то же вещество  $A$  одновременно взаимодействует с одним или несколькими реагентами  $B_1, B_2$  и т. д., участвует в одновременно протекающих реакциях:  $A + B_1 \rightarrow X_1$ ;  $A + B \rightarrow X_2$ . Эти реакции конкурируют друг с другом за реагент  $A$ .

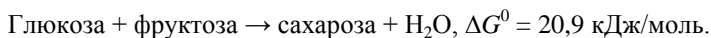
*Сопряженными реакциями* называют сложные реакции, в которых одна реакция протекает только в присутствии другой. В сопряженных реакциях промежуточное вещество служит связывающим звеном между первичным и вторичным процессами и обуславливает протекание обоих.

Живая клетка для своего существования нуждается в энергии. Универсальным источником энергии в живых организмах является аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). Это соединение выполняет функцию аккумулятора энергии, так как при его взаимодействии с водой, т. е. гидролизе, образуются аденозиндифосфорная (АДФ) и фосфорная (Ф) кислоты и выделяется энергия. Поэтому АТФ называется *макроэргическим соединением*, а разрывающаяся при его гидролизе связь Р–О–Р – макроэргической. *Макроэргической связью* называется химическая связь, при разрыве которой в результате реакции гидролиза выделяется значительная энергия:

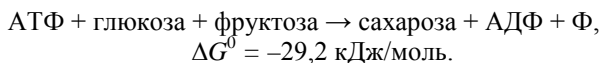


Как известно, разрыв любой связи (в том числе и макроэргической) всегда требует затраты энергии. В случае же гидролиза АТФ, кроме процесса разрыва связи между фосфатными группами, для которого  $\Delta G^0 > 0$ , происходят процессы гидратации, изомеризации и нейтрализации продуктов, образующихся при гидролизе. В результате всех этих процессов суммарное изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение. Следовательно, макроэргическим является не разрыв связи, а энергетический результат ее гидролиза.

Для того чтобы в живых системах протекали эндэргонические реакции ( $\Delta G^0 > 0$ ), необходимо, чтобы они были сопряжены с экзэргоническими реакциями ( $\Delta G^0 < 0$ ). Такое сопряжение возможно, если обе реакции имеют какое-либо общее промежуточное соединение, и на всех стадиях сопряженных реакций суммарный процесс характеризуется отрицательным значением изменения энергии Гиббса ( $\sum \Delta G^0_{\text{сопр.р}} < 0$ ). Например, синтез сахарозы является эндэргонической реакцией и самопроизвольно происходить не может:



Однако сопряжение этой реакции с экзэргонической реакцией гидролиза АТФ, сопровождающееся образованием общего промежуточного соединения глюкозо-1-фосфата, приводит к тому, что суммарный процесс имеет  $\sum \Delta G^0 < 0$ :



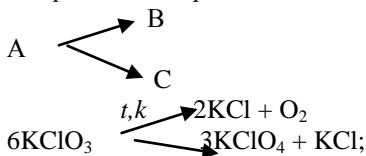
*Цепными реакциями* называют химические и ядерные реакции, в которых появление активной частицы (свободного радикала или атома в химических, нейтрона в ядерных процессах) вызывает большое число (цепь) последовательных превращений неактивных молекул или ядер. Цепные реакции распространены в химии. По цепному механизму протекают многие фотохимические реакции, процессы окисления (горение, взрыв), полимеризации, крекинга. Теория цепных реакций разработана академиком Н. Н. Семеновым, С. Н. Хиншельвудом (Англия) и др. Основными стадиями цепных реакций являются: зарождение (инициация), продолжение (элонгация) и обрыв цепи (терминация). Различают два типа цепных реакций: реакции с неразветвленными и с разветвленными цепями. Особенность цепных реакций состоит в том, что один первичный акт активации приводит к превращению

огромного числа молекул исходных веществ. Биохимические реакции свободно-радикального окисления являются цепными.

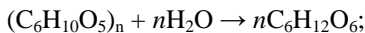
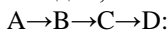
*Периодическими (автоколебательными) реакциями* называют сложные многостадийные автокаталитические реакции с участием нескольких веществ, в которых происходит периодическое колебание концентраций окисленной и восстановленной форм. Колебательные реакции открыты Б. П. Белоусовым, исследованы А. М. Жаботинским и др. Частота и форма колебаний зависят от концентраций исходных веществ, кислотности, температуры. Примером таких реакций может являться взаимодействие броммалоновой кислоты с броматом калия в кислой среде, катализатором служит соль церия(III). Периодические реакции имеют большое значение для биологических объектов, где реакции подобного рода широко распространены.

Классификация сложных реакций:

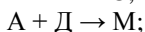
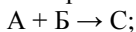
- параллельные реакции:



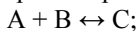
- последовательные реакции – протекают через ряд последовательных стадий;



- сопряженные реакции – всегда протекают одновременно:



- обратимые реакции – определяются разностью скоростей прямой и обратной реакции:



- цепные реакции.

Механизм реакции – совокупность последовательных отдельных элементарных стадий, из которых складывается процесс. Механизм реакции в сложных процессах считается самым трудоемким.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации.

Средняя скорость гомогенной реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме

системы. Обычно концентрацию выражают в моль/л, а время в секундах или минутах:  $v = \pm(C_2 - C_1)/(t_2 - t_1) = \pm\Delta C/\Delta t$ , моль/(л·с).

Средняя скорость гетерогенной реакции – это изменение концентрации (химического количества) реагирующих веществ в единицу времени на единицу площади:

$$v = \pm(n_2 - n_1)/((t_2 - t_1) \cdot S) = \pm\Delta n/(\Delta t \cdot S), \text{ моль}/(\text{с} \cdot \text{м}^2).$$

Более точно химическую реакцию характеризует мгновенная или истинная скорость, которая определяется как тангенс угла наклона касательной в любой точке кривой скорости реакции. Истинную скорость реакции можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой (рис. 6.1):

$$\pm \partial c / \partial \tau = \operatorname{tg} \alpha$$

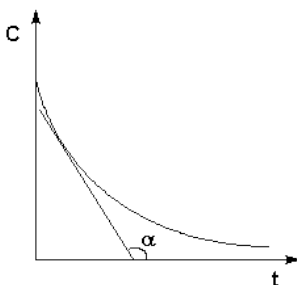


Рис. 6.1. Графическое определение  $V_{\text{ист}}$ .

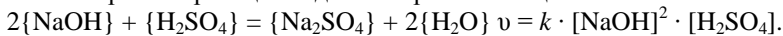
## 6.2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение

Скорость реакции определяется концентрацией и природой реагирующих веществ, которые находятся в виде раствора. На основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики – закон действующих масс, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ с учетом их коэффициентов в виде степени.

В общем виде скорость реакции  $aA + bB + cC + \dots = fF + \dots$  по закону действующих масс характеризуется кинетическим уравнением  $v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c$ , где  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

Из последнего уравнения установлен физический смысл константы скорости  $k$ : она численно равна скорости реакции, когда концентрации

каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно 1. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, но не зависит от их концентраций и давления. Кинетическое уравнение описывает скорость конкретной реакции и для конкретных веществ.

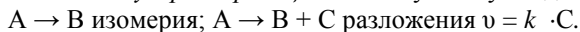


В гетерогенных процессах в кинетическом уравнении не указывается концентрация твердого вещества.  $[\text{C}] + (\text{O}_2) \rightarrow (\text{CO}_2) \quad v = k \cdot [\text{O}_2].$

### 6.3. Кинетическая классификация химических реакций

*Молекулярность реакции* определяется числом молекул, которые одновременно взаимодействуют между собой в элементарной стадии.

*Мономолекулярные реакции.* В них участвует один вид молекул:



*Бимолекулярные реакции* происходят за счет взаимодействия 2-х частиц.



*Тримолекулярные реакции.* В них участвуют сразу три молекулы, характерные для газообразных веществ.  $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D} \quad v = k \cdot \text{C}_1 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_3.$

*Кинетический порядок реакций* определяется суммой показателей степени концентрации реакций.

Порядок элементарной стадии равен ее молекулярности.

Реакции 1-го порядка рассчитываются по уравнению:

$$k = (2,303/\tau) \cdot \lg(a/(a-x));$$

период полураспада  $\tau = 0,693/k.$

Реакции 2-го порядка – по уравнению:  $k = (2,303 / \tau(a - b)) \cdot \lg((a - x) \cdot b / (b - x) \cdot a).$

### 6.4. Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления – для газовых реакций, от степени измельчения – для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

*Факторы, влияющие на скорость реакции:*

- концентрация реагирующих веществ (согласно закону действующих масс с повышением концентрации реагирующих веществ, скорость реакции увеличивается);



- давление – с повышением давления в газообразной системе скорость реакции увеличивается: во сколько раз увеличивается давление, во столько же раз увеличивается и концентрация газообразного вещества;

- природа веществ;

- температура (в реакцию между собой вступают только активные молекулы, которые обладают дополнительной энергией – энергией активации).

Для того чтобы совершился элементарный акт химического взаимодействия, реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом. Однако не каждое столкновение приводит к химическому взаимодействию. Последнее происходит в том случае, когда частицы приближаются на расстояния, при которых возможно перераспределение электронной плотности и возникновение новых химических связей. Взаимодействующие частицы должны обладать энергией, достаточной для преодоления сил отталкивания, возникающих между их электронными оболочками.

*Энергия активации* – энергия, которая необходима для преодоления энергетического барьера, т. е. для перехода частицы в активное состояние; она рассчитывается как разность между наименьшим избытком энергии (активных молекул) и энергией молекулы в стационарном состоянии. Активные молекулы  $A_2$  и  $B_2$  при столкновении объединяются в промежуточный активный комплекс  $A_2...B_2$  с ослаблением, а затем и разрывом связей  $A-A$  и  $B-B$  и упрочнением связей  $A-B$ .



Реакции характеризуются различными величинами энергии активации ( $E_{акт}$ ). В большинстве случаев энергия активации химических реакций между нейтральными молекулами составляет от 80 до 240 кДж/моль. Для биохимических процессов значения  $E_{акт}$  зачастую ниже – до 20 кДж/моль. Это объясняется тем, что абсолютное большинство биохимических процессов протекает через стадию фермент-субстратных комплексов. Энергетические барьеры ограничивают протекание реакции. Благодаря этому в принципе возможные реакции практически всегда не протекают или замедляются. Реакции с энерги-

ей активации выше 120 кДж/моль настолько медленны, что их протекание трудно заметить. Для осуществления реакции молекулы при столкновении должны быть определенным образом ориентированы и обладать достаточной энергией.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ , где  $v_1$  и  $v_2$  – скорости реакции соответственно при начальной ( $t_1$ ) и конечной ( $t_2$ ) температурах;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на  $10^\circ\text{C}$ . Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

**Задача 1.** Для некоторой реакции  $\gamma = 3$ . На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз?

*Решение.* Согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции зависит от температуры по уравнению  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ . Найдем  $v_2 / v_1 = \gamma^{\Delta t/10}$ ;  $81 = 3^{\Delta t/10}$ .  $\Delta t/10 = 4$ ;  $\Delta t = 10 \cdot 4 = 40^\circ\text{C}$ .

*Ответ.* На  $40^\circ\text{C}$  надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз.

**Задача 2.** Как увеличится скорость реакции при повышении температуры с  $10^\circ\text{C}$  до  $70^\circ\text{C}$ , если  $\gamma = 2$ ?

*Решение.* Согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции зависит от температуры по уравнению  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ .

По условию задачи  $\Delta t = 70^\circ - 10^\circ = 60^\circ$  и  $\gamma = 2$ . Тогда.  $v_2 / v_1 = \gamma^{\Delta t/10} = 2^{60/10} = 64$ .

*Ответ.* При повышении температуры на  $60^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличится в 64 раза.

Сильное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации, если оно мало, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолет большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно. Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации. Зависимость скорости реакции от температуры и энергии активации выражается **урав-**

*нением Аррениуса*  $k = C \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT}$ . Это уравнение для температур  $T_1$  и  $T_2$  может быть записано в удобной форме

$$E = 2,3 R (T_1 \cdot T_2) / (T_1 - T_2) \cdot \lg K_{T_1} / K_{T_2}.$$

Чем выше температура, тем быстрее молекулы достигают активного состояния. Реакции не могут идти самопроизвольно при нормальных условиях, если  $E_{\text{акт}}$  больше 150 кДж, но скорость реакции можно определить и изменять также при низких  $T$ .

Катализатор – вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само не изменяется. Катализатор после разрушения активированного комплекса не входит в состав продуктов реакции, поэтому общее уравнение процесса остается прежним. Катализ – реакция с участием катализатора.

*Особенности катализатора:*

- используются небольшие количества;
- специфичность;
- вне органических реакций катализатор всегда остается неизменным, а в биохимических реакциях частично разрушается.

Сущность катализатора: катализатор с веществом образует комплекс или систему, которая обладает меньшей  $E_{\text{акт}}$ , в результате чего и увеличивается число активных молекул. Если реакция  $B + A \rightarrow AB$  протекает с малой скоростью, то можно подобрать вещество К, которое с одним из реагентов образует активированный комплекс, взаимодействующий в свою очередь с другим реагентом.

По фазовому взаимодействию катализатора и субстрата различают:

- **гомогенный** – идет во всем объеме системы; теория промежуточных стадий;
- **гетерогенный** – идет на границе фаз или на активных центрах катализатора; обычно используют твердые катализаторы.

*Механизм действия катализатора объясняет:*

*адсорбционная теория:* молекулы сгущаются на поверхности катализатора, и в этом месте создается повышенное давление и под действием теплого движения молекул, молекулы распадаются на активные частицы; обязательно должны присутствовать активные центры катализатора.

*мультиплетная теория:* атомы на поверхности катализатора располагаются в определенном геометрическом соответствии. В центре геометрического соответствия идет повышение температуры, в результате чего молекулы легко распадаются на активные частицы.

**Ингибиторы** – это вещества, замедляющие скорость реакции, участвуют в отрицательном катализе.

**Промоторы** – вещества, улучшающие действие катализатора.

По характеру химического взаимодействия различают 2 основные группы катализаторов:

- кислотно-основные;
- окислительно-восстановительные.

*Ферменты* – биологические катализаторы белковой природы, которые присутствуют во всех живых клетках. Для них характерно высокие скорости, высокая специфичность, узкий интервал температурного действия.

В организме для регуляции ферментативных процессов используются *активаторы* и *ингибиторы*. Активаторами ферментов часто бывают катионы металлов:  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $K^+$ , а иногда – анион  $Cl^-$ , которые, реагируя с ионизированными группами фермента, облегчают образование фермент-субстратного комплекса.

Важную роль в действии фермента играет аллостерическая регуляция его активности. В основе ее лежит взаимодействие фермента с молекулой определенного вещества, в результате изменяется структура фермента, что приводит к увеличению либо снижению каталитической активности фермента. Ингибиторы тормозят действие ферментов, при этом следует различать обратимое и необратимое ингибирование фермента.

Обратимое ингибирование ферментов наблюдается при взаимодействии с катионами металлов-токсикантов:  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $As^{3+}$  или с ингибиторами белковой природы, которые за счет белок-белковых взаимодействий закрывают или инактивируют активный центр ферментов. При обратимом ингибировании ингибитор находится в равновесии с ферментом и его действие можно устранить с помощью антидотов или избытка субстрата. При необратимом торможении ингибитор, обладающий структурным сходством с субстратом, блокирует активный центр фермента, надолго выводя его из строя. К таким веществам относятся многие инсектициды и отравляющие вещества. В организме вместо инактивированных молекул фермента синтезируются новые молекулы. За счет этого организм реализует еще одну возможность регулирования хода ферментативных процессов.

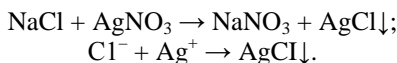
Механизм ферментативных реакций включает по крайней мере две стадии, а их скорость при данной температуре и кислотности среды зависит от концентрации и субстрата, и фермента, причем при задан-

ной концентрации фермента скорость реакции достигает соответствующего предельного значения. Кроме того, на скорость ферментативных реакций влияет присутствие активаторов и ингибиторов данного фермента. Кинетические исследования необходимы для понимания процессов, развивающихся во времени и происходящих в различных живых системах, а также в окружающей среде. Эти исследования позволят найти причины и механизмы таких процессов, а в тех случаях, когда они вредны, изыскать методы их предупреждения.

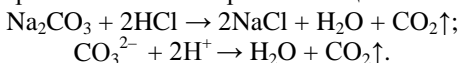
### 6.5. Химическое равновесие

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми. Среди них выделяют несколько типов:

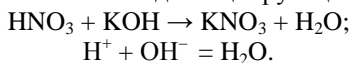
1. Реакции двойного обмена с образованием малорастворимого вещества:



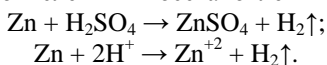
2. Реакции с образованием газообразных веществ:



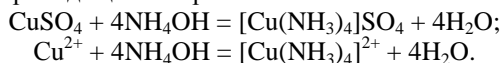
3. Реакции с образованием малодиссоциирующих веществ:



4. Ионные реакции окисления – восстановления:



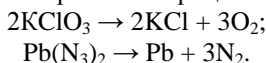
5. Реакции, приводящие к образованию комплексных соединений:



6. Реакции, сопровождающиеся выделением большого количества энергии:



Примеры совершенно необратимых процессов:

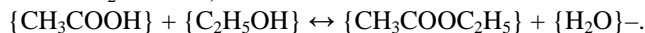
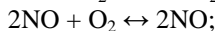
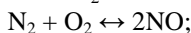
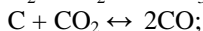
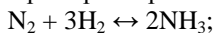


Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой.

Химические реакции заключаются во взаимодействии реагентов с образованием продуктов реакции. В действительности, химические реакции протекают и в прямом, и в обратном направлениях.

### *Реагенты ↔ Продукты*

Примеры обратимых реакций:



Все химические реакции, в принципе, обратимы. Это означает, что в реакционной смеси протекает как взаимодействие реагентов, так и взаимодействие продуктов. В этом смысле различие между реагентами и продуктами условное.

Во всех обратимых реакциях скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции возрастает до тех пор, пока обе скорости не станут равными и не установится состояние равновесия (рис. 6.2).

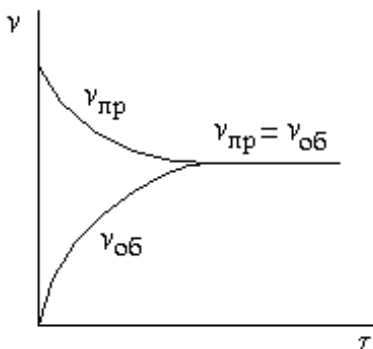


Рис. 6.2. Зависимость скоростей прямой и обратной реакций от времени  $t$

Для реакции в общем виде  $mA + nB \leftrightarrow pC + gD$  скорости прямой и обратной реакций описываются следующими кинетическими уравнениями

$$\begin{aligned}v_1 &= k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n; \\v_2 &= k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^g.\end{aligned}$$

Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются *равновесными*, обозначаются при помощи квадратных скобок в отличие от неравновесных. В состоянии динамического равновесия  $v_1 = v_2$  – кинетическая концепция равновесия. С течением времени  $v_1$  уменьшается, а  $v_2$  – увеличивается. В некоторый момент они становятся равными.

$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^g.$$

Разделив обе части уравнения на  $k_2$ , получим

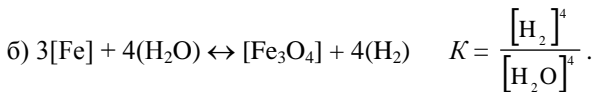
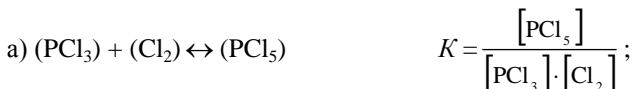
$$K_c = k_1/k_2 = [C]^p \cdot [D]^g/[A]^m \cdot [B]^n.$$

Этим выражением определяется классическая константа равновесия  $K_c$  обратимого процесса, она равна отношению констант прямой и обратной реакций  $K_c = k_1/k_2$ .

Константа  $K_c$ , отражающая соотношение концентраций компонентов обратимой реакции в состоянии динамического равновесия называется **константой равновесия**.

$$K_c = [C]^p \cdot [D]^g/[A]^m \cdot [B]^n.$$

Для любой обратимой реакции можно записать кинетическое уравнение по закону действующих масс. Согласно закону действующих масс состояние равновесия количественно характеризуется константой равновесия  $K_{\text{равн}}$ . Константы равновесия для следующих процессов:



Константа химического равновесия зависит от природы веществ и агрегатного состояния, но не зависит от концентрации, давления и катализатора (связана с энергией Гиббса  $G = -2,303R \cdot T \cdot \lg K_{\text{равн}}$ ).

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в слу-

чае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление, рН), то равновесие смещается в сторону уменьшения данного воздействия (противоположную).

*Особенности химического равновесия:*

- динамический характер;
- постоянство во времени;
- подвижность;
- равновесие может устанавливаться как за счет продуктов реакции, так и за счет исходных веществ.

$K_c$  показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/л. В этом физический смысл константы равновесия.

Значение константы равновесия характеризуют направленность процесса.

$K > 1$  – в большей степени идет прямая реакция;

$K < 1$  – в большей степени идет обратная реакция;

$K = 1$  – система в равновесии.

Химическое равновесие неустойчиво и легко нарушается. Смещение идет по принципу Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление, реакция среды), то равновесие смещается в сторону уменьшения данного воздействия.

Факторы, влияющие на смещение:

- *концентрация реагирующих веществ*: с повышением концентраций реагирующих веществ равновесие смещается вправо;

- *давление*: если реакция идет без изменения объема в газообразной системе, то изменение давления не влияет на смещение равновесия; если реакция идет с уменьшением объема в газообразной системе, то повышение давления смещает равновесие вправо;

- *температура*: с повышением температуры в экзотермических реакциях равновесие смещается влево, а с понижением – вправо;

- *катализатор* не влияет на смещение равновесия, так как ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Сокращает время наступления состояния равновесия (рис. 6.3).



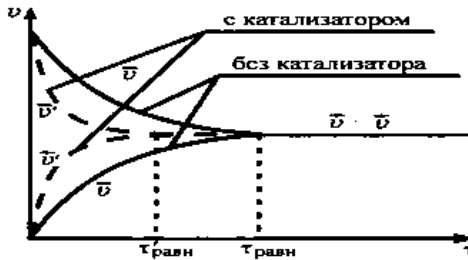


Рис. 6.3. Влияние катализатора на химическое равновесие

При биохимических процессах в клетке одновременно протекает множество химических реакций, причем находящиеся в системе вещества являются реагентами или продуктами не одной, а нескольких реакций. В этих случаях говорят о сопряженных реакциях.

Применительно к биосистемам принцип Ле Шателье гласит, что в биосистеме на каждое действие формируется такое же по силе и характеру противодействие, которое уравнивает биологические регуляторные процессы и реакции и формирует сопряженный уровень их неравновесности.

При патологических процессах существующая замкнутость системы нарушается. В зависимости от уровня неравновесности изменяется качество межсистемных и межорганнх отношений, они приобретают все более нелинейный характер. Структуру и специфику этих взаимоотношений подтверждает анализ зависимости между показателями системы перекисного окисления липидов и уровнем антиоксидантов, между гармоническими показателями в условиях адаптации и патологии. Данные системы участвуют в поддержании антиокислительного гомеостаза.

## 7. РАСТВОРЫ. СВОЙСТВА И СОСТАВ РАСТВОРОВ

### 7.1. Основные понятия. Растворимость

В основном реакции в природе происходят в растворах, которые имеют различный состав и структуру. Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов – это однородность и устойчивость во времени.

*Истинные растворы* – гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворенного вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из двух и более компонентов.

*Растворитель* – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основным растворителем – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

*По агрегатному состоянию* растворы классифицируются на:

- газообразные;
- жидкие;
- твердые.

*По качественному составу* растворы подразделяются на:

- концентрированные, разбавленные;
- насыщенные равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка;
- перенасыщенные (растворенное вещество выпадает в осадок);
- ненасыщенные (вещество еще может раствориться).

*Растворимость* – это способность веществ растворяться друг в друге, количественно характеризуется коэффициентом растворимости ( $k$  или  $p$ ) – это масса растворенного вещества, приходящаяся на 100 или 1000 г растворителя, в насыщенном растворе при определенной температуре.

Растворение начинается с того, что молекулы растворителя «прокладывают себе путь» между молекулами растворяемого вещества. Это может происходить только в том случае, если силы притяжения между молекулами растворителя, с одной стороны, растворителя и растворяемого вещества – с другой, примерно одинаковы. Отсюда следует правило растворимости: *подобное растворяется в подобном* (имеется в виду «подобное» по полярности). Вода и бензин не смешиваются, поскольку полярные молекулы воды сильно притягиваются друг к другу, и молекулы углеводорода не могут проникнуть между ними. В то же время бензин легко смешивается с тетрахлоридом углерода, причем тот, и другой служат хорошими растворителями для многих нерастворимых в воде неполярных веществ, таких, как жиры или парафины. Вода в свою очередь растворяет большинство ионных веществ, например, поваренную соль или питьевую соду (гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ ), а также полярные неионные соединения, такие

как спирт, сахар (молекула которого содержит множество ОН-групп), крахмал и витамин С. Ни одно из этих веществ не растворяется ни в бензине, ни в других углеводородах.

При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т. е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя (в уравнении это не отражено), так что, например, ионы натрия находятся в виде  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ . Хорошо растворимый в воде газ хлороводород тоже диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы.

Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Менее полярные соединения (спирты или сахара и т. п.) в воде почти не диссоциируют. Иногда вещество начинает растворяться в результате химической реакции, которая изменяет его свойства. Так, мрамор (или известняк  $\text{CaCO}_3$ ) в чистой воде практически нерастворим, но растворяется в воде подкисленной.

Молекулы некоторых твердых веществ настолько прочно связаны друг с другом, что эти вещества не растворяются ни в одном растворителе, за исключением тех, с которыми взаимодействуют химически. В качестве примеров можно привести алмаз, графит, стекло и песок.

Растворимость жидкостей и твердых веществ обычно увеличивается при повышении температуры, поскольку при этом возрастает энергия движения (кинетическая энергия) молекул и уменьшается их взаимное притяжение. Изменение давления мало влияет на растворимость, так как объем при растворении меняется незначительно. Гораздо больше давление влияет на растворимость газов. Газ лучше растворяется при увеличении давления, под действием которого часть его молекул переходит в раствор. При повышении температуры растворимость газов снижается – кинетическая энергия молекул возрастает, они быстрее движутся и легче «вырываются» из растворителя.

## 7.2. Термодинамика процесса растворения

Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого. В результате изменения структуры компонентов при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий изменяются свойства системы. На это

указывает, в частности, наличие тепловых ( $\Delta H$ ) и объемных ( $\Delta V$ ) эффектов при растворении.

Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, разделяя его на три процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ( $\Delta H_1 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ); этот процесс называется фазовым переходом;

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ( $\Delta H_2 < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ); этот процесс называется гидратацией;

в) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ( $\Delta H_3 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ); этот процесс называется диффузией.

Суммарная энтальпия процесса растворения ( $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ) может быть положительной (эндотермическое растворение) и отрицательной (экзотермическое растворение), причем  $\Delta H_3$  обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрастать или уменьшаться.

Таким образом, процесс растворения можно записать:

*Растворяемое вещество + растворитель ↔ вещество в растворе ± Q.*

Растворение – самопроизвольный процесс, поэтому  $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$ . Величина и знак  $\Delta G_{\text{растворения}}$  определяются энтропийным и энтальпийным факторами:

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$$

Энтальпию растворения кристаллического вещества ионного типа можно рассматривать как сумму энтальпии фазового перехода (ф.п.) и энтальпии сольватации (если растворитель вода, то энтальпии гидратации):  $\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$ , где  $\Delta H_{\text{растворения}}$  – изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора из ионного кристалла и растворителя;  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – изменение энтальпии при взаимном удалении ионов в процессе разрушения кристаллической решетки соли;  $\Delta H_{\text{гидр.}}$  – изменение энтальпии при гидратации стехиометрической смеси положительных и отрицательных ионов.

Борьба двух вкладов в последнем приведенном уравнении определяет знак теплового эффекта растворения соли (экзотермический или

эндотермический), так как  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – большая эндотермическая величина ( $\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$ ), а  $\Delta H_{\text{гидр.}}$  – близкая к ней по абсолютному значению экзотермическая величина ( $\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$ ).

Таким образом:

а) если  $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$ , то  $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$ , процесс эндотермический;

б) если  $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр.}}|$ , то  $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$ , процесс экзотермический.

Процесс растворения зависит и от энтропийного фактора:  $\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_{\text{ф.п.}} + \Delta S_{\text{гидр.}}$ .

При растворении твердых веществ  $\Delta S_{\text{ф.п.}} > 0$ . Гидратация означает упорядочение состояния системы (происходит уменьшение числа частиц) и в этом случае  $\Delta S_{\text{гидр.}} < 0$ . Однако по абсолютной величине  $\Delta S_{\text{гидр.}}$  невелико, т. е.  $|\Delta S_{\text{ф.п.}}| > |\Delta S_{\text{гидр.}}|$ , поэтому растворение твердых веществ всегда сопровождается возрастанием энтропии раствора.

Процесс растворения газа в жидкости, как правило, экзотермический ( $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$ ). Эта общая закономерность для растворов газов в жидкостях имеет некоторые исключения. Так, растворимость благородных газов в жидких углеводородах возрастает при повышении температуры. Процесс образования насыщенного раствора в данном случае – эндотермический.

С точки зрения термодинамики все растворы можно разделить условно на две группы: идеальные и неидеальные (реальные) растворы. Идеальные растворы – это такие растворы, у которых отсутствуют все виды взаимодействий между частицами растворенного вещества и частицами растворителя. Для идеальных растворов

$$\Delta H_{\text{растворения}} = 0, \text{ так как } \Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$$

и

$$\Delta H_{\text{растворения}} = 0, \text{ то } \Delta G_{\text{растворения}} = -T\Delta S_{\text{растворения}}.$$

Так как,  $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$ , то единственная движущая сила образования идеального раствора – увеличение энтропии. Идеальных растворов в природе нет. Но по свойствам к ним приближаются реальные, сильно разбавленные растворы, в которых взаимодействие между частицами становится настолько малым, что его можно не учитывать.

Обычно свойства разбавленных растворов делят на две группы. К первой относятся свойства, не зависящие для данного растворителя от природы растворенного вещества, а зависящие от числа растворенных частиц. Эти свойства называются коллигативными.

К коллигативным свойствам относятся: осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, повышением температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем. Следует иметь в виду, что при одной и той же концентрации растворов электролита и неэлектролита, общее число частиц в растворе электролита будет больше с учетом процесса диссоциации.

Ко второй группе относятся свойства, зависящие от природы растворенного вещества. Это электрическая проводимость, оптические (поглощение, преломление и т. д.), объемные и другие свойства.

### 7.3. Количественный состав растворов. Типы концентраций

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

*Концентрация* – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

*Массовая доля вещества* ( $\omega$ ) – отношение массы данного вещества  $m(x)$  в растворе к массе всего раствора  $m$ :

$$\omega_x = m_x / m_{\text{р-ра}}$$

Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

*Объемная доля вещества* ( $\phi$ ) выражается в долях единицы или процентах и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси:

$$\phi_x = V_x / V_{\text{р-ра}}$$

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты – 10 %), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

Молярная доля растворенного вещества ( $\chi$ ) численно равна отношению химического количества растворенного вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси:

$$\chi_x = n_x / \sum n_i.$$

Молярная концентрация  $C(x)$  показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 дм<sup>3</sup> раствора, и выражается в моль на литр (моль/дм<sup>3</sup>):

$$C_x = n_x / V_{\text{р-ра}}.$$

Так, децимолярный (сокращенно 0,1М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 дм<sup>3</sup> раствора.

Моляльность раствора ( $b_x$ ) – это отношение к количеству растворенной порции частиц к массе порции растворителя ( $m_{\text{р-р}}$ ). Так, 0,1 моляльный раствор хлорида натрия в воде содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1000 г H<sub>2</sub>O:

$$b_x = n_x \cdot 1000 / m_{\text{р-р}}.$$

Молярная концентрация эквивалента  $C(1/z(x))$  (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 дм<sup>3</sup> раствора, и выражается в моль на дециметр кубический:

$$C(1/z_x) = n(1/z_x) / V_{\text{р-ра}}.$$

Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода H<sup>+</sup>.

## 8. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 8.1. Типы электролитов Теория электролитической диссоциации

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это – раствор электролита. *Электролиты* – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы (K<sup>+</sup>) и отрицательно заряженные анионы (A<sup>-</sup>), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток.

Процесс распада вещества на ионы при растворении называется *электролитической диссоциацией*. Основные положения теории электр

тролитов описываются теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887) и теорией сильных электролитов:

1) при растворении вещество полностью или частично распадается на ионы, что и увеличивает электропроводность растворов по сравнению с растворителем;

2) ионы в растворе образуют ионосолеваты (ионогидраты) с помощью сил различной природы – от донорно-акцепторных до вандерваальсовых; при этом концентрация свободного растворителя в растворе уменьшается;

3) сильно разбавленные растворы электролитов во многих случаях ведут себя как идеальные, их свойства определяются в основном числом частиц в растворе и не зависят от природы этих частиц;

4) в концентрированных растворах имеет место отклонение от свойств идеальных растворов из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы – нейтральные и заряженные, что уменьшает количество частиц по сравнению с тем, что получилось при диссоциации.

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ ):

$\alpha = \text{число диссоциированных молекул} / \text{общее число растворенных молекул}$ .

По величине  $\alpha$  различают сильные ( $\alpha \geq 0,3$ ) и слабые электролиты. По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными электролитами те, для которых  $\alpha > 30\%$ , слабыми – если  $\alpha < 3\%$  и средней силы – если  $3\% < \alpha < 30\%$ , причем все указанные значения  $\alpha$  относятся к децимолярному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значенных констант диссоциации. К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , муравьиная  $\text{HCOOH}$ , сернистая  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , фосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.). К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как  $\text{H}_2\text{S}$ ,



HCN, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, гидроксиды многих *d*-элементов [Cu(OH)<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> и др.], а также немногие соли [HgCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, Fe(SCN)<sub>3</sub> и др.].

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие: CH<sub>3</sub>COOH ↔ ↔ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>, которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации – *K*).

Диссоциация – обратимый процесс, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов K<sub>*n*</sub>A<sub>*m*</sub> : K<sub>*n*</sub>A<sub>*m*</sub> ↔ *n*K<sup>*a+*</sup> + *m*A<sup>*b-*</sup> можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[K^{a+}]^n \cdot [A^{b-}]^m}{[K_n A_m]}.$$

*Константа равновесия K* называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше *K*, тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение *K* постоянно при определенной температуре и в отличие от *α* не зависит от концентрации.

Уравнение закона действия масс справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Константа диссоциации и степень диссоциации взаимосвязаны между собой по закону разбавления (Оствальд, 1888)

$$\alpha \approx \sqrt{K/c}.$$

Величина *K* зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных CH<sub>3</sub>COOH – CH<sub>2</sub>ClCOOH – CHCl<sub>2</sub>COOH – CCl<sub>3</sub>COOH обусловлено оттягиванием электронов от группы OH электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов *K* < 10<sup>-4</sup>. При *K* < 10<sup>-4</sup> и *c* = 0,1 моль/л согласно

формуле  $\alpha < 3 \%$ , что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

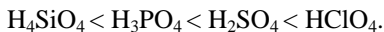
Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциирует на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. Общепринятыми считаются протонная теория Бренстеда–Лоури и электронная теория Льюиса. Протонная теория Бренстеда–Лоури применима лишь к протонсодержащим или протонприсоединяющим веществам. Согласно этой теории кислотой называется вещество, способное быть донором протонов, а основанием – вещество, которое может присоединить (акцептировать) протон:  $\text{HAn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$ . По определению,  $\text{HAn}$  – кислота,  $\text{An}^-$  – основание, сопряженное с этой кислотой. Любой кислоте соответствует сопряженное с ней основание.  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$ . Любое кислотно-основное равновесие включает взаимодействие двух пар сопряженных кислот и оснований.

В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества. Произведения констант диссоциации сопряженных кислот и оснований в водных растворах равно ионному произведению воды. По известным  $K_{\text{к}}(K_{\text{осн}})$  можно легко найти значения сопряженных  $K_{\text{в}}$ .

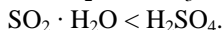
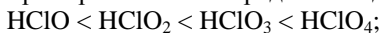
Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной. Согласно апротонной (электронной) теории, кислотой называется вещество, способное присоединять электронную пару, а основанием – вещество, способное отдавать электронную пару. При взаимодействии донора электронной пары  $:\text{NF}_3$  (кислота) и акцептора электронной пары  $\text{BF}_3$  (основание) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связи, ни кислота, ни основание протонов не содержат.

Эта концепция расширяет границы веществ, проявляющих кислотно-основные свойства, включая в себя протонотдающие и протонприсоединяющие системы.

В периоде сила кислородсодержащей кислоты растет с увеличением заряда и с уменьшением радиуса иона кислотообразующего элемента:



Для одного и того же элемента константа диссоциации различных кислот возрастает по мере увеличения степени окисления кислотообразующего элемента примерно на пять порядков каждый раз.



В пределах одной группы элементов сила кислоты уменьшается по мере увеличения радиуса кислотообразующего элемента:



Для многоосновных кислот способность к депротонизации уменьшается по мере увеличения отрицательного заряда аниона:



При этом константа диссоциации каждой последующей ступени уменьшается примерно на пять порядков:

$$k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}.$$

## 8.2. Ионные реакции

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы.

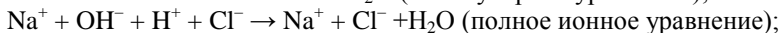
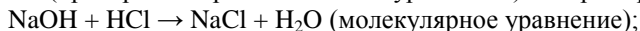
Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул.

*Правила составления ионных уравнений реакций:*

1. Диссоциацию простых веществ, оксидов, нерастворимых кислот, оснований и солей, а также слабых электролитов не учитывают, записывая вещества в молекулярной форме.

2. Если в реакции участвует малорастворимое вещество, то в реакцию оно вступает в виде ионов и записывается в диссоциированном виде, а в качестве продукта реакции малорастворимое вещество считается осадком и записывается в молекулярной форме.

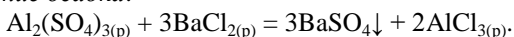
3. Сумма зарядов ионов в левой и правой частях уравнения должны быть равны (проверить в кратком ионном уравнении). Например:



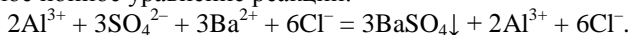
Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

Условия протекания ионных уравнений реакций практически до конца:

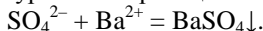
1. *Выпадение осадка:*



Полное ионное уравнение реакции:



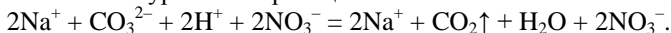
Сокращенное ионное уравнение реакции:



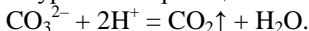
2. *Выделение газа:*



Полное ионное уравнение реакции:

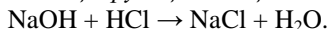


Сокращенное ионное уравнение реакции:

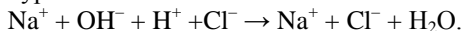


О протекании данной реакции до конца свидетельствуют два признака: выделение воды и газа – оксида углерода(IV).

3. *Образование малодиссоциирующего вещества* (например, воды):



Полное ионное уравнение:



Сокращенное ионное уравнение реакции:



Если ни одно из этих условий не выполняется, то ионная реакция в растворе считается обратимой, все ионы в ней находятся в равновесии.

### 8.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН)

Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Применение закона действия масс к процессу диссоциации воды дает возможность записать константу электролитической диссоциации:

$$K = ([\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]) / [\text{H}_2\text{O}] = 1,82 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна  $1000/56 = 55,56$  моль/л.

Преобразив уравнение, получаем  $[H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot [H_2O] = 1,82 \times 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$ .

Произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксила называется ионным произведением воды:  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ . В воде и разбавленных водных растворах при определенной температуре ионное произведение воды является величиной постоянной. При  $25\text{ }^\circ\text{C}$   $K_w = 10^{-14}$ . Пользуясь ионным произведением воды, можно дать характеристику среды раствора, т. е. определить, какую реакцию имеет раствор: кислую, нейтральную или щелочную. В кислых средах –  $[H^+] > [OH^-]$ , в нейтральных –  $[H^+] = [OH^-]$ , в щелочных –  $[H^+] < [OH^-]$ . Для количественной характеристики среды растворов чаще всего пользуются концентрацией водородных ионов: кислый раствор –  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л; нейтральный –  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л; щелочной –  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л. Зная концентрацию ионов водорода, всегда можно вычислить концентрацию гидроксильных ионов по формуле ионного произведения воды.

На практике для удобства характеристики реакции растворов обычно пользуются водородным показателем pH, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода:  $pH = -\lg [H^+]$ . Тогда pH различных растворов будут иметь следующие значения:

- pH < 7 – среда кислая;
- pH = 7 – среда нейтральная;
- pH > 7 – среда щелочная.

Для характеристики кислотности используется водородный показатель (pH), рассчитываемый по уравнениям:  $pH = -\lg[H^+]$  – для слабых электролитов;  $pH = -\lg a(H^+)$  – для сильных электролитов.

Реже для характеристики реакции среды раствора используется гидроксильный показатель pOH, равный:  $pOH = -\lg[OH^-]$  – для слабых электролитов;  $pOH = -\lg a(OH^-)$  – для сильных электролитов.

Существуют различные методы определения водородного показателя растворов. Наибольшее распространение получили колориметрический и электрометрический методы. Колориметрический метод основан на изменении окраски индикаторов в зависимости от концентрации водородных ионов. Индикаторами называют вещества, имеющие различную окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Они представляют собой слабые органические кислоты

или слабые основания, недиссоциированные молекулы которых имеют другую окраску, чем образуемые ими ионы. Например, недиссоциированные молекулы лакмуса – красного цвета, а образуемые им анионы – синего цвета; молекулы фенолфталеина – бесцветные, а его анионы окрашены в интенсивно малиновый цвет (табл. 8.1).

Т а б л и ц а 8.1. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

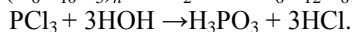
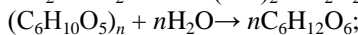
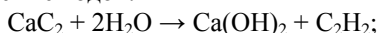
Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Окраска	
		В кислой среде	В щелочной среде
Метиловый фиолетовый	0–3	Желто-зеленая	Фиолетово-голубая
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	Красная	Желтая
Лакмус	5–8	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,3–10,0	Бесцветная	Красная
Индиго карминовый	12–14	Голубая	Желтая

Изменение окраски различных индикаторов происходит при определенных для каждого из них значениях pH. Окраска лакмуса (красный-синий) изменяется при pH = 7, метилоранжа (красный-желтый) – при pH = 4, фенолфталеина (бесцветный-малиновый) – при pH = 9. Используя набор различных индикаторов, можно достаточно точно определить pH раствора. При электрометрическом методе определения pH применяют лабораторные pH-метры, или иономеры.

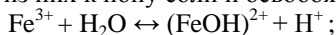
## 9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

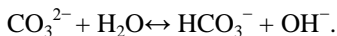
### 9.1. Сущность гидролиза

*Гидролиз (гидролитическое разложение)* – это реакция взаимодействия сложных веществ с водой.



При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого:





При этом изменяется рН раствора. Этот процесс – обменное разложение воды ионами соли – носит название гидролиз или применительно к любому растворителю сольволиз.

**Гидролизом соли** называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, с образованием слабого электролита в результате чего изменяется рН раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания.

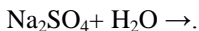
*Гидролиз всегда идет по иону слабого электролита.*

Гидролиз происходит лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации соли – катион, анион, или оба вместе, – способны образовывать с ионами воды слабодиссоциирующие соединения, а это в свою очередь происходит тогда, когда катион – сильно поляризующий (катион слабого основания), а анион – легко поляризуется (анион слабой кислоты). При этом изменяется рН среды. Если же катион образует сильное основание, а анион – сильную кислоту, то они гидролизу не подвергаются. Таким образом, сильному гидролизу будут подвергаться сильно поляризующие катионы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.) и сильно поляризуемые анионы ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.). И наоборот, слабо поляризующие катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и слабо поляризуемые анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) не гидролизуются. В то же время можно отметить, что сильно поляризующие катионы образуют слабые основания, а сильно поляризуемые анионы – слабые кислоты. Поэтому можно сформулировать закономерности гидролиза разбавленных растворов солей следующим образом: Гидролизу подвергаются соли, образованные: а) сильным основанием и слабой кислотой, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б) слабым основанием и сильной кислотой, например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; в) слабым основанием и слабой кислотой, например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, например,  $\text{NaCl}$ .

## 9.2. Типы гидролиза

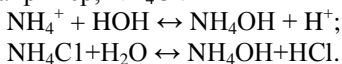
Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например,  $\text{NaCl}$ , гидролизу не подвергаются, так как их ионы не

могут давать с ионами воды  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  слабых электролитов. Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты не протекает:



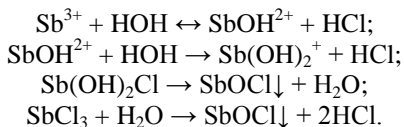
Уравнения гидролиза пишутся аналогично другим ионным уравнениям. Формулы малодиссоциирующих, малорастворимых, а также газообразных веществ пишутся в молекулярной форме, а формулы сильных электролитов – в виде составляющих их ионов. Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований записываются по ступеням.

**1. Катионный гидролиз.** Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



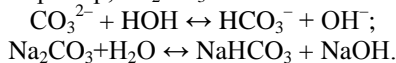
Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе становится больше концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , и раствор приобретает кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ).

Обычно гидролиз соли, если он происходит по одному многозарядному иону (катиону или аниону) не идет дальше первой ступени, так как обычно степень гидролиза по второй ступени значительно меньше, чем по первой. Исключением являются соли, образующие трудно растворимые или сильно летучие промежуточные или конечные соединения. Например, в приведенном ниже примере гидролиз трехвалентного катиона идет до второй ступени вследствие образования малорастворимой оксосоли:



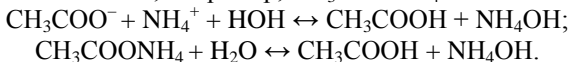


**2. Анионный гидролиз.** Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



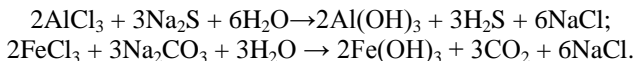
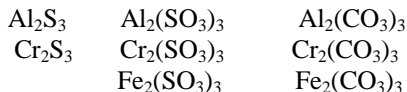
Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация ионов  $\text{OH}^-$  становится больше концентрации ионов  $\text{H}^+$ , и реакция этого раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

**3. Катионно-анионный гидролиз.** Соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :

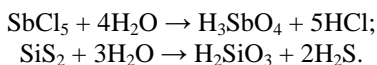


Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты обычно проходит с образованием слабой кислоты и слабого основания;  $\text{pH}$  раствора при этом незначительно отличается от 7 и определяется относительной силой кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной ( $\text{pH} \approx 7$ ), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

**4. Необратимый гидролиз** идет до конца с образованием слабого электролита в виде осадка или газа. Соли в водном растворе не существуют.



**Особый случай гидролиза** – гидролиз галогенангидридов, тиоангидридов и других подобных ковалентных соединений, когда продуктом гидролиза электроположительного атома является гидроксид кислотного характера (т. е. кислота):



В этих случаях гидролиз идет с образованием двух кислот, причем это происходит в молекулярном виде, так как ангидриды в водном растворе не диссоциируют на катион и анион. Во многих случаях необходимо предотвратить гидролиз. Эта задача решается как обычная задача смещения равновесия: необходимо добавлять в раствор сильную кислоту (при гидролизе по катиону) или щелочь (гидролиз по аниону).

### 9.3. Количественные характеристики гидролиза

Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью  $h_T$  (доля гидролизованных единиц) и константой  $K_T$ . При этом  $K_T$  можно выразить через  $K_B$  и  $K_D$  слабой кислоты ( $K_{D,к}$ ) или основания ( $K_{D,осн}$ ).

Для гидролиза аниона:

$$K_T = \frac{K_B}{K_{D,кис.}}$$

Для гидролиза катиона:

$$K_T = \frac{K_B}{K_{D,осн.}}$$

Для гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты:

$$K_T = \frac{K_B}{K_{D,кис} K_{D,осн}}$$

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы диссоциации (закон разбавления Оствальда). Между  $K_T$  и  $h_T$  существует такая же связь, как между  $K_D$  и  $\alpha_D$ :

$$h_T = \sqrt{\frac{K_B}{C \cdot K_{осн}}}$$

С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается в соответствии с принципом Ле Шателье (рис. 9.1).

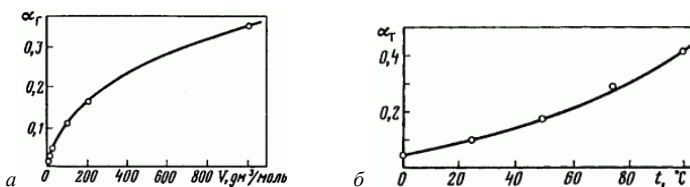


Рис. 9.1. Зависимость степени гидролиза карбоната натрия от разбавления при 20 °С (а) и от температуры (б)

Так как при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то в соответствии с законом действующих масс можно сместить равновесие в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. Этим пользуются для усиления или подавления гидролиза.

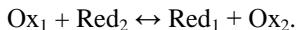
Константа диссоциации воды увеличивается с повышением температуры в большей степени, чем константы диссоциации продуктов гидролиза – слабых кислот и оснований. Поэтому при нагревании степень гидролиза возрастает.

Так как реакция нейтрализации экзотермична, то гидролиз, будучи противоположным ей процессом эндотермичен, поэтому нагревание в соответствии с принципом Ле Шателье вызывает усиление гидролиза.

## 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

### 10.1. Основные понятия

Окислительно-восстановительными реакциями являются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ. В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – окисления и восстановления, в которых соответственно участвуют восстановитель и окислитель. Окислителями называются вещества или частицы, принимающие электроны от других веществ или частиц – восстановителей. Окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют редокс-системой (редокс-парой). Для протекания окислительно-восстановительной реакции (редокс-реакции) необходимо наличие как минимум двух веществ, относящихся к разным редокс-системам. В общем виде реакции такого типа можно представить уравнением:



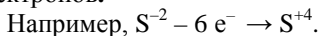
В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель ( $\text{Ox}_1$ ) превращается в сопряженный восстановитель ( $\text{Red}_1$ ), а восстановитель ( $\text{Red}_2$ ) – в сопряженный окислитель ( $\text{Ox}_2$ ).

*Степень окисления* – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов. В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а в ионе – заряду иона.

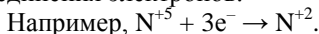
Определить степени окисления элементов в соединениях  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ .

Обозначим искомую степень окисления за  $x$  и составим уравнения.  
 $\text{Mg}^{+2}\text{C}^x\text{O}_3^{-2} \quad +2 + x + 3 \cdot (-2) = 0$ , откуда  $x = +4$ ;  $\text{Mg}^{+2}\text{C}^{+4}\text{O}_3^{-2}$ .  
 $\text{P}^x\text{O}_4^{-3} \quad x + 4 \cdot (-2) = -3$ , откуда  $x = +5$ ;  $\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-3}$ .

*Восстановитель* – элемент или частица, которые отдают электроны, повышая свою степень окисления. *Окисление* – это процесс отдачи электронов.



*Окислитель* – элемент или частица, которые принимают электроны, понижая свою степень окисления. *Восстановление* – это процесс присоединения электронов.



Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной – только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т. е. способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

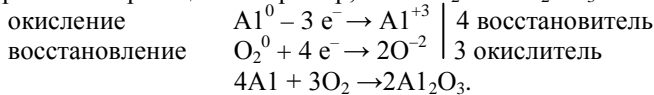
Типичные восстановители:

1. Металлы.
2. Некоторые неметаллы с низкой электроотрицательностью:  $H_2$ , C.
3. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления:  $H_2S^{-2}$ ,  $N^{-3}H_3$ ,  $C^{-4}H_4$ ,  $HCl^{-1}$ .

Типичные окислители:

1. Наиболее электроотрицательные неметаллы:  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ .
2. Соединения, в которых элемент находится в высшей степени окисления:  $H_2S^{+6}O_4$ ,  $NN^{+5}O_3$ ,  $KMn^{+7}O_4$ ,  $K_2Cr_2^{+6}O_7$ .

В реакции число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. На этом основании составляется электронный баланс и расставляются коэффициенты в уравнениях реакций. Например,  $Al^0 + O_2^0 \rightarrow Al_2^{+3}O_3^{-2}$ .



## 10.2. Классификация ОВР

Характерным признаком редокс-реакций является изменение степеней окисления:

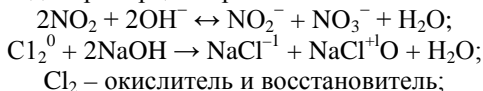
Окислительно-восстановительные реакции бывают трех видов:

- *межмолекулярные*, в случае, когда окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ. Например, в реакции, протекающей по уравнению  $2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NO + I_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ , окис-

лителем является нитрит калия ( $\text{N}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{N}^{2+}$ ), а восстановителем – иодид калия ( $\text{I}^- \rightarrow \text{I} + \text{e}^-$ ). Таким образом, в этом редокс-процессе участвуют две редокс-системы:  $\text{NO}_2^-/\text{NO}$  и  $\text{I}_2/\text{I}^-$ . Приведенное уравнение – пример межмолекулярных редокс-реакций, отличительной чертой которых является то, что атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных реагентов;

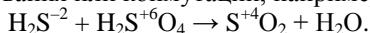
- *внутримолекулярные*, когда окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества. Реакция внутримолекулярного окисления – восстановления:  $2\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{O}_2 + 2\text{KCl}$ ;

- *диспропорционирования*, когда идентичные атомы одного вещества одновременно окисляются и восстанавливаются (самоокисление - самовосстановление). В реакциях диспропорционирования одна часть атомов одного и того же вещества выступает в роли окислителя, а другая (в той же степени окисления) – в роли восстановителя. В реакциях внутримолекулярного окисления – восстановления атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной формульной единицы. Это могут быть атомы как одного элемента, но в разных степенях окисления, так и разных элементов. Разновидностями редокс-реакций являются реакции диспропорционирования:



$\text{Cl}_2$  – окислитель и восстановитель;

- *компропорционирования*, если в исходных веществах один и тот же элемент находится в двух разных степенях окисления, а в продукте реакции – только в одной (промежуточной по отношению к исходным степеням окисления), то соответствующие ОВР относятся к реакциям компропорционирования или коммутации, например:



### 10.3. Методы составления ОВР

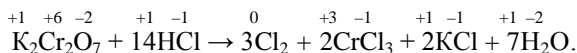
При составлении ОВР в настоящее время используются два метода подбора коэффициентов: метод электронного баланса и электронно-ионный метод или метод полуреакций. В обоих случаях исходят из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для подбора коэффициентов методом электронного баланса составляют схему реакции, определяют элементы, изменившие степень окисления, и составляют отдельные схемы электронного баланса для процессов

окисления и восстановления. Те наименьшие числа, на которые необходимо умножить обе схемы, чтобы уравнивать число отданных и присоединенных электронов, и будут коэффициентами при окислителе и восстановителе. Затем подбирают коэффициенты для других веществ, участвующих в реакции.

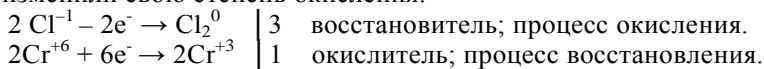
### *Метод электронного баланса*

*Пример 1.* Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



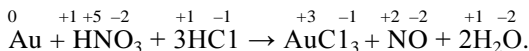
Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.



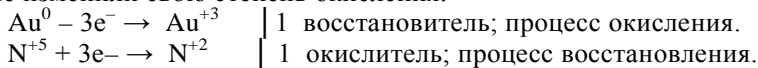
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – окислитель, восстанавливается.  $\text{HCl}$  – восстановитель, окисляется.

*Пример 2.* Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.

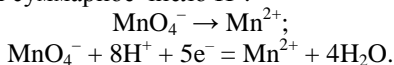


$\text{Au}$  – восстановитель, окисляется.  $\text{HNO}_3$  – окислитель, восстанавливается.

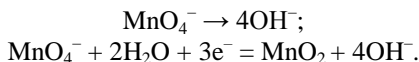
### *Электронно-ионный метод или метод полуреакций*

В этом методе степени окисления элементов не определяют. Электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворах нет ионов  $\text{C}^{+3}$ , но есть ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Слабые электролиты, газы и нерастворимые вещества записываются в молекулярном виде. При составлении ионного уравнения для каждой полуреакции надо учитывать количество атомов кислорода и водорода в исходных веществах и продуктов реакции и их уравнивать по правилам конкретной среды.

*Уравнивание в кислой среде:* там, где не хватает кислорода, прибавляем  $\text{H}_2\text{O}$  (столько, сколько надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем суммарное число  $\text{H}^+$ :



*Уравнивание в щелочной среде:* в той части, где не хватает кислорода прибавляем  $\text{OH}^-$  (в 2 раза больше, чем надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем  $\text{H}_2\text{O}$  (в 2 раза меньше, чем группа  $\text{OH}^-$ ):

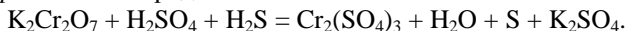


При протекании реакции в кислой среде в полуреакции могут быть только молекулы воды и  $\text{H}^+$ -ионы; в щелочной среде – только молекулы воды и  $\text{OH}^-$ -ионы; в нейтральной – только молекулы воды.

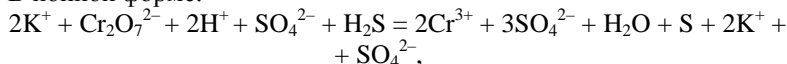
**Баланс атомов кислорода и водорода в окислительно-восстановительных реакциях**

Левая часть полуреакции	Среда	В левую часть добавить на 1 атом O	В правую часть добавить
Недостаток O	$\text{pH} \leq 7$ $\text{pH} > 7$	$\text{H}_2\text{O}$ $2\text{OH}^-$	$2\text{H}^+$ $\text{H}_2\text{O}$
Избыток O	$\text{pH} < 7$ $\text{pH} \geq 7$	$2\text{H}^+$ $\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ $2\text{OH}^-$

*Пример 1. Кислая среда:*

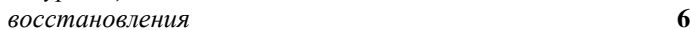


В ионной форме:



здесь  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – окислитель,  $\text{H}^+$  – кислая среда,  $\text{H}_2\text{S}$  – восстановитель.

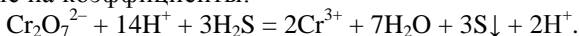
Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирая дополнительные множители с учетом правила среды:



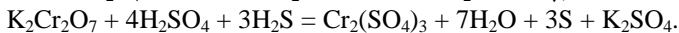
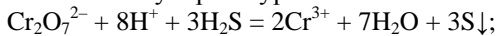
*окисления*

Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

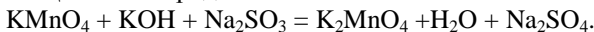
Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты:



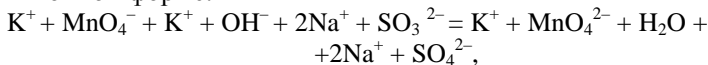
Сократив подобные члены, получим ионное уравнение, по которому составляют молекулярное уравнение:



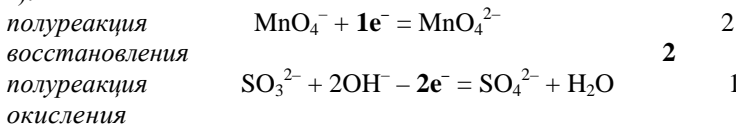
*Пример 2.* Щелочная среда:



В ионной форме:

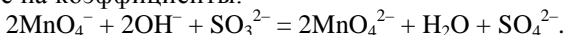


здесь  $\text{MnO}_4^-$  – окислитель,  $\text{OH}^-$  – щелочная среда,  $\text{SO}_3^{2-}$  – восстановитель):

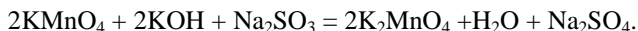


Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.



Получили ионное уравнение, по которому составляют молекулярное:



Молярная масса эквивалента вещества определяется как произведение молярной массы вещества на фактор эквивалентности этого вещества.  $M(f_{\text{эkv}(X)X}) = f_{\text{эkv}(X)} \cdot M_{(X)}$ . Фактор эквивалентности вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, вычисляется по формуле  $f_{\text{эkv}(X)} = 1/n$ , где  $n < 1$  – число электронов, которое отдает или присоединяет одна частица вещества.

## 10.4. Факторы, влияющие на протекание ОВР

Окислительно-восстановительная реакция протекает в том направлении, в котором осуществляется полуреакция с более высоким значением потенциала. Поэтому факторы, влияющие на величину потенци-



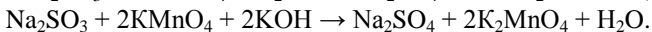
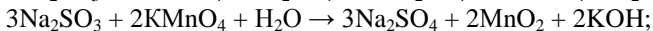
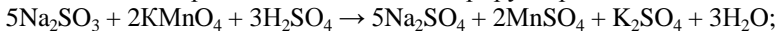
ала, оказывают влияние и на направление протекания ОВР. К таким факторам относятся:

- 1) концентрация потенциалопределяющих ионов;
- 2) величина рН раствора;
- 3) температура раствора.

Рассмотрим характер влияния каждого из этих факторов на направление протекания ОВР.

Влияние среды на характер реакций. Будет ли данное соединение окислителем или восстановителем, нередко определяется средой, в которой протекает реакция. От среды зависят продукты взаимодействия одних и тех же реагентов. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. Перманганат калия – сильный окислитель, причем наибольшую окислительную активность ионы  $(Mn^{+7}O_4)^-$  проявляют в сильноокислой среде, восстанавливаясь до ионов  $Mn^{2+}$ , несколько меньшую – в нейтральной, а также в слабоокислой и слабощелочной средах, в которых они восстанавливаются до  $Mn^{+4}O_2$ , и минимальную – в сильнощелочной среде, восстанавливаясь до иона  $(Mn^{+6}O_4)^{2-}$ . Это объясняется тем, что в кислой среде ионы водорода внедряются в анионы  $(MnO_4)^-$ , вызывая ослабление связи между атомами марганца и кислорода, и тем самым облегчают действие восстановителя. В нейтральной среде деформация анионов  $(MnO_4)^-$  значительно меньше, так как поляризующее действие молекул воды гораздо слабее, чем влияние ионов  $H^+$ . Гидроксид – ионы, наоборот, даже несколько упрочняют связь  $Mn-O$ .

Итак, в сильноокислой среде (концентрация ионов  $H^+$  велика) связываются все атомы кислорода иона  $(MnO_4)^-$ , в среде, близкой к нейтральной (концентрация  $H^+$  незначительна) связывается лишь половина этих атомов, наконец, в сильнощелочной среде (концентрация  $H^+$  исчезающе мала) ионы  $H^+$  не могут связать ни одного атома кислорода. Сказанное иллюстрируют реакции:

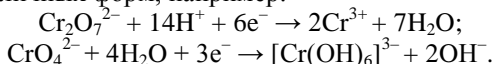


Отсюда становится понятным, что для проведения реакций в нейтральной среде необходимо использовать активные окислители, а реакции в щелочной среде следует проводить при нагревании с энергичными восстановителями.

Для создания кислой среды обычно используют разбавленную серную кислоту, так как азотная кислота проявляет окислительные

свойства, а хлороводородная кислота обладает восстановительными свойствами. Для создания щелочной среды прибавляют раствор NaOH или KOH.

Влияние среды на характер окислительно-восстановительной реакции проявляется и в том, что некоторые элементы в одной и той же степени окисления в кислой и щелочной средах образуют соединения различных форм, например:



Первая реакция протекает в кислой среде, вторая – в щелочной среде. Между дихромат- и хромат – ионами существует равновесие  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной – вправо, в кислой среде  $\text{Cr}^{3+}$  существует в виде гидратированного катиона, в щелочной – в виде аниона  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

Если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем (анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородной кислоты, анион с меньшим числом атомов O превращается в анион с большим числом атомов O, катион с небольшим зарядом превращается в анион и т. д.), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях протекание процесса облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода являются ионы  $\text{OH}^-$ . Наоборот, характерный для атома-окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных атомов O (кислородсодержащий анион трансформируется в бескислородный катион, анион с большим числом атомов O переходит в анион с меньшим числом атомов O и т. д.), облегчается в кислой среде (см. приведенные реакции с  $\text{KMnO}_4$ ).

Кислая среда способствует процессам, в которых расход ионов  $\text{H}^+$  на восстановление больше расхода ионов  $\text{OH}^-$  на окисление. В противоположных случаях целесообразно применение щелочной среды. Если же расход  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов отличается не сильно, то реакцию можно проводить и в нейтральной среде (см. восстановление  $\text{KMnO}_4$ ).

На течение процессов может оказать влияние не только природа вещества, служащего средой, но и его концентрация. Иногда это влияние усложняется действием температуры. Так, реакция диспропорционирования хлора в щелочном растворе в зависимости от условий протекает по-разному:

при нагревании в концентрированном растворе



в холодном разбавленном растворе



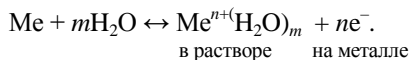
В ряде случаев, меняя среду, можно даже изменить направление процесса. Так, реакция  $3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + 5\text{HI}$  в щелочной среде идет слева направо, а в кислой – справа налево. Примером процесса, еще более чувствительного к среде, может служить взаимодействие  $\text{H}_2\text{O}_2$  с  $\text{I}_2$  и  $\text{HIO}_3$ . В сильноокислой среде пероксид водорода окисляет иод согласно уравнению  $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , а в несколько менее кислой среде восстанавливает иодноватую кислоту  $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HIO}_3 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + 5\text{O}_2$ .

Весьма сложно происходит восстановление азотной кислоты. Состав образующейся смеси продуктов восстановления ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) зависит от природы восстановителя, концентрации кислоты и температуры.

Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной – только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т. е. способностью вступать в реакции, как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

## 10.5. Электродные потенциалы и направление ОВР

Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств веществ в водных растворах являются значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций. Если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла, то на границе раздела металл–раствор за счет процессов растворения-осаждения металла возникает разность или скачок потенциала, который зависит от природы металла, концентрации раствора, а также от температуры. Этот скачок называется электродным потенциалом данного металла. Указанное равновесие выражается уравнением, учитывающим гидратацию иона:



Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется равновесным электродным потенциалом. Электродный потенциал представляет собой разность потенциалов, возникающую на границе раздела электрод – раствор электролита. Абсолютные значения потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому на практике используются их относительные значения, измеренные по отношению к стандартному водородному полуэлементу (электроду) (рис. 10.1), потенциал которого принимают равным нулю:  $\varphi_{298}^0(2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = 0$ . Стандартный водородный электрод состоит из сосуда с 1 н. раствором кислоты, в которую опущен платиновый электрод, контактирующий с газообразным водородом, находящимся под давлением  $P = 101,3$  кПа. На электроде устанавливается равновесие  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г})$ . Нулевое значение  $\varphi^0$  для этого электрода определяется и тем, что  $\Delta G^0(\text{H}^+) = = \Delta G^0(\text{H}_2) = 0$ .

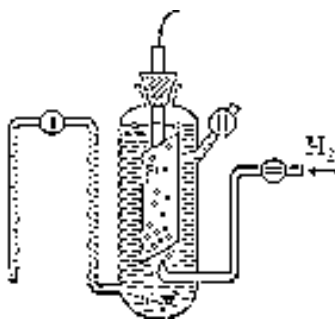


Рис. 10.1. Стандартный водородный электрод

Платина используется вследствие ее инертности, а также потому, что она является катализатором переноса электрона (процесс установления равновесия ускоряется, но само состояние равновесия, то есть функции  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ , остается неизменными при постоянной температуре). Потенциалы, определенные относительно стандартного электрода в стандартных условиях (т. е.  $\varphi_{298}^0$ ) табулированы. Для металлов по химическим данным путем измерения  $\varphi_{298}^0$  установлен ряд активности металлов, который в настоящее время имеет название электрохимического ряда напряжения металлов.

1. Потенциалы, измеренные в стандартных условиях (концентрации ионов равны 1 моль/л, давление водорода равно 101,325 кПа, температура  $-25^\circ\text{C}$ ) называются стандартными электродными или стандартными окислительно-восстановительными потенциалами и обозначаются сим-

волом  $\varphi^\circ$  или  $E^\circ$ . Их значения используются для характеристики реакций, протекающих в стандартных условиях. Количественной мерой окислительно-восстановительной способности данной сопряженной окислительно-восстановительной пары является величина ее электродного или окислительно-восстановительного потенциала  $\varphi$ , которая зависит от:

- природы окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- соотношения концентраций окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- температуры.

2. Если же реакция протекает в других условиях, то для ее описания используются равновесные потенциалы, которые рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E = E^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{оксил})}.$$

Если в уравнение Нернста подставить числовые значения  $R$  (8,314),  $F$  (96486) и принять температуру, равной 298 К, то оно принимает вид:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{оксил})}.$$

Из уравнения Нернста следует, что величина потенциала зависит от концентраций восстановленной и окисленной форм элемента. Если в реакции принимает участие металл, то величина электродного потенциала зависит лишь от концентрации ионов этого металла (его окисленной формы) в растворе. Концентрация самого металла (восстановленной формы), как величина постоянная, в уравнение Нернста не подставляется. Кроме того, если в полуреакции принимают участие ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , их концентрации также влияют на величину потенциала.

Используя значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, можно выполнить следующие операции:

1. Оценить окислительно-восстановительные свойства соответствующих веществ.
2. Предсказать принципиальную возможность осуществления реакции в указанном направлении.
3. Определить направление протекания реакции.

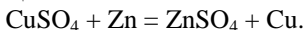
4. Выбрать наиболее вероятную реакцию из нескольких возможных.

5. Рассчитать значение константы химического равновесия данной реакции.

Устройство, состоящее из двух электродов, электролиты которых особым образом контактируют друг с другом, а металлические пластинки (или другие конструкционные материалы электродов) соединены проводником электричества, называется гальваническим элементом. Реально скачки потенциала возникают на всех границах раздела фаз, но гальванические элементы, используемые для измерения, составляются таким образом, чтобы вклад потенциалов, кроме тех, которые возникают в самих электродах, был сведен к минимуму. В этом случае электродвижущая сила  $E$  гальванического элемента рассчитывается как разница потенциалов электродов:  $E = \varphi_I - \varphi_{II}$ , где  $\varphi_{II}$  – потенциал катода, т. е. электрода, на котором происходит восстановление;  $\varphi_I$  – потенциал анода, т. е. электрода, на котором происходит окисление. Электродвижущая сила, как и потенциалы, измеряется в вольтах.

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникает направленное движение электронов – электрический ток.

Подробно разберем процессы, протекающие в так называемом медно-цинковом элементе (элементе Даниэля-Якоби (рис. 10.2)). В нем используется одна из простейших окислительно-восстановительных реакций:



Более активный по ряду напряжений цинк вытесняет менее активную медь из ее соли. В сокращенном ионном виде:  $\text{Cu}^{2+}$  (окислитель) +  $\text{Zn}^0$  (восстановитель) =  $\text{Cu}^0$  (восстановленная форма окислителя) +  $\text{Zn}^{2+}$  (окисленная форма восстановителя).

Гальванический элемент Даниэля–Якоби состоит из медной и цинковой пластинок, опущенных в растворы своих солей. На поверхности цинковой пластинки устанавливается равновесие  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ , которому соответствует потенциал  $\varphi^0 = -0,76$  В. На поверхности медной пластинки устанавливается равновесие  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$ , которому соответствует равновесный потенциал  $\varphi^0 = +0,34$  В.

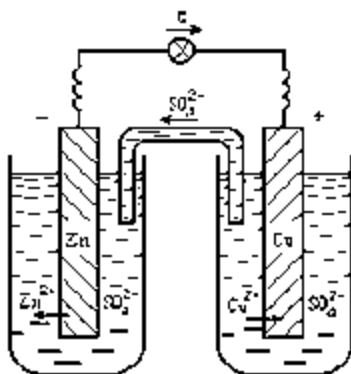
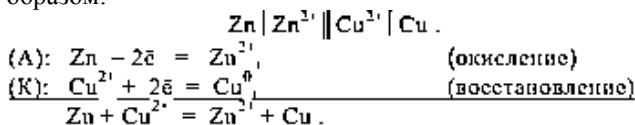


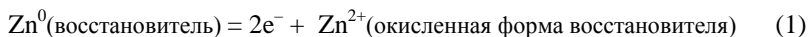
Рис. 10.2. Медно-цинковый гальванический элемент

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинка (анод) к меди (катод). В результате этого процесса равновесие на аноде (Zn) сместится вправо и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка (происходит растворение анода). В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет выделение меди на катоде. Устройства, в которых на электродах самопроизвольно протекают окислительно-восстановительные реакции, в результате которых получается электрическая энергия, называются гальваническими элементами. Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом; другой электрод, на котором осуществляется процесс восстановления, называется катодом. Схема гальванического элемента, заменяющая рисунок, записывается следующим образом:



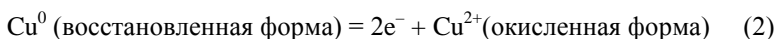
В процессе работы на его поверхности будет выделяться медь; поэтому, если взять, к примеру, электрод из графита, то он все равно превратится, по сути, в медный.

На цинковом электроде цинк будет переходить в раствор в виде  $\text{Zn}^{2+}$ , выделяющиеся электроны накапливаются на цинковой пластине, которая заряжается отрицательно:



Накопившийся на пластине отрицательный заряд будет притягивать ионы обратно и установится равновесие (1) между электронами и металлическим цинком в объеме электрода и ионами цинка в растворе. То есть первоначально ничтожно малое количество цинка перейдет в раствор, пластина зарядится отрицательно и дальнейшее растворение прекратится.

На медном электроде установится похожее равновесие:



Но так как медь менее активный по сравнению с цинком металл, то она менее активно будет переходить в раствор и потенциал на медной пластине в состоянии равновесия будет менее отрицательным, чем на цинковом. Поэтому между медным и цинковым электродами возникнет разность потенциалов (электродвижущая сила). Чтобы его посчитать, воспользуемся таблицей стандартных электродных потенциалов:

$$E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,337\text{В} - (-0,763\text{В}) = +1,100\text{В}.$$

Следует отметить, что это напряжение будет наблюдаться только в стандартных условиях – при температуре 25°C и активной концентрации ионов меди и цинка в растворе по 1 моль/л.

Для условной записи гальванических элементов существует ряд правил.

1. Справа записывается катод, слева – анод, иными словами, электроды записываются слева направо в порядке возрастания потенциала.

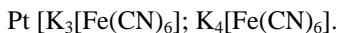
2. Вещества, входящие в состав одной фазы, записываются через запятую. При необходимости для растворенных веществ указывается концентрация, а для газообразных – парциальное давление. Например:

платина, насыщенная водородом при 101 кПа – Pt, H<sub>2</sub> p = 101 кПа;  
серебро, покрытое слоем хлорида серебра, – Ag, AgCl;  
электролит, содержащий хлорид калия, – KCl, c(KCl) = 0,1 моль/л.

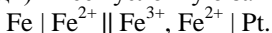
3. Границы раздела: проводник I рода – проводник II рода обозначается одной вертикальной чертой. Например, стандартный водородный электрод (платина, насыщенная водородом при 101 кПа, находящаяся в растворе, в котором поддерживается активность ионов водорода, равная 1: Pt, H<sub>2</sub> p = 101 кПа | HCl, a(H<sup>+</sup>) = 1.



Редокс-электрод, состоящий из платины и раствора, содержащего гексацианоферрат(II) калия и гексацианоферрат(III) калия, записывается так:



4. Контакт электролитов через солевой мостик, устраняющий диффузионный потенциал, обозначается двойной вертикальной чертой ||. Гальванический элемент, в котором протекает реакция  $\text{Fe}(\text{тв}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{водн}) \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}(\text{водн})$  имеет условную запись:



При работе гальванического элемента электроны перемещаются от анода к катоду, в этом же направлении через солевой мостик перемещаются и катионы; анионы через солевой мостик перемещаются от катода к аноду. В отличие от электролитической ячейки, в которой электрический ток потребляется, в гальваническом элементе, в котором электрический ток образуется, знак катода «+», а знак анода «-».

Стандартные электродные потенциалы – табличные величины. Чем больше стандартный электродный потенциал, тем большей окислительной способностью характеризуется катион металла и тем меньшей восстановительной способностью обладает сам металл. Наоборот, чем меньше стандартный электродный потенциал, тем меньше окислительная способность катиона металла и тем больше восстановительная способность металла.

*Пример:*  $\varphi^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ В}$ ;  $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ . Ион серебра является достаточно сильным окислителем, а цинк – сильный восстановитель.

Положительное значение  $\varphi^0$  имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны легче, чем катион водорода в эталонной паре. Отрицательное значение  $\varphi^0$  имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны труднее, чем  $\text{H}^+$  в эталонной паре. Следовательно, чем больше (т. е. положительнее) значение  $\varphi^0$  данной сопряженной окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражены ее окислительные свойства, а восстановительные свойства – соответственно слабее.

Сопоставляя потенциалы сопряженных пар, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, можно заранее определить направление, в котором будет самопроизвольно протекать та или иная реакция. При взаимодействии двух сопряженных окислительно-

восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет **более положительное** значение.

*Пример.* В реакционной смеси содержатся две сопряженные окислительно-восстановительные пары:  $I_2, I^-$ ,  $\varphi^\circ(I_2^0, I^-) = 0,54 \text{ В}$ ;  $S, H_2S$ , ( $\varphi^\circ(S^0, H_2S^{-2}) = 0,17 \text{ В}$ ).

Так как первая пара содержит более сильный окислитель ( $I_2$ ), чем вторая пара ( $S$ ), то в стандартных условиях самопроизвольно пойдет реакция, в которой окислителем будет  $I_2$ , а восстановителем  $H_2S$ :  $I_2 + H_2S = 2HI + S$ .

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции можно также пользоваться величиной ее ЭДС. ЭДС окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях ( $E^\circ$ ) численно равна разности стандартных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции:  $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок.}} - \varphi^\circ_{\text{восст.}}$ . Условием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции является положительное значение ее ЭДС, т. е.  $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок.}} - \varphi^\circ_{\text{восст.}} > 0$ .

С учетом этого условия для самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции значение  $\varphi$  окислительно-восстановительной пары, выступающей окислителем, должно быть больше  $\varphi$  второй окислительно-восстановительной пары, играющей роль восстановителя в данной реакции. Так, в рассмотренном выше примере:  $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок.}} - \varphi^\circ_{\text{восст.}} = 0,54 - 0,17 = 0,37 \text{ В}$ .

Если  $E^\circ = 0$ , то равновероятно протекание окислительно-восстановительной реакции как в прямом, так и в обратном направлении, и это является условием возникновения химического равновесия для окислительно-восстановительного процесса. Поскольку ЭДС отдельных стадий окислительно-восстановительных реакций, протекающих в живых системах, обычно не превышает  $0,35 \text{ В}$  ( $|E^\circ| < 0,35 \text{ В}$ ), то большинство из них практически обратимы, причем обратимость процесса выражена тем сильнее, чем величина  $|E^\circ|$  ближе к нулю.

Измерение электродвижущих сил особым образом составляемых гальванических элементов лежит в основе одного из физико-химических методов анализа – потенциометрии. Потенциометрия – незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов ( $H_3O^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  и др.) в биологических жидкостях (крови, спинномозговой жидкости и др.) и тканях организма.

## 11. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

### 11.1. Основные понятия: макроэлемент, микроэлемент, органоген, металлы жизни, биогенные элементы, токсиканты

Решающее значение в использовании живыми организмами тех или иных химических элементов принадлежит соотношению различных их свойств, их доступности для организмов в окружающей среде, а также способности организмов избирательно поглощать и концентрировать их. С точки зрения химии естественный отбор элементов сводился к отбору таких элементов, которые способны к образованию, с одной стороны, достаточно прочных, а с другой – лабильных химических связей.

Благодаря естественному отбору основу живых систем составляют только шесть элементов: углерод (С), водород (Н), кислород (О), азот (N), фосфор (Р) и сера (S), – получивших название *органогены*. Общая массовая доля этих элементов в организме человека составляет 97,3 %. Из них: С – 21,0, Н – 9,7, О – 62,4, N – 3,1, Р – 0,95 и S – 0,16 %. Для органогенов характерно прежде всего исключительное разнообразие образуемых ими связей, что определяет многообразие биомолекул в живых организмах. Органогены образуют в основном водорастворимые соединения, что способствует их концентрированию в живых организмах, содержащих более 60 % воды.

Наряду с органогенами непосредственное и активное участие в самом ходе жизненных процессов, т. е. в обмене веществ, принимают следующие 10 элементов: К, Na, Са, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Мо – так называемые металлы жизни; на их долю в организме приходится 2,4 %. Содержание этих элементов в теле человека массой 70 кг составляет (в граммах): кальция – 1700, калия – 250, натрия – 70, магния – 42, железа – 5, цинка – 3, меди – 0,2, марганца, кобальта и молибдена, вместе взятых, менее 0,1. Все металлы жизни в организме или находятся в виде свободных катионов, или являются ионами-комплексообразователями, связанными с биолигандами. В виде свободных катионов находятся только натрий и калий, катионы кальция и магния встречаются как в свободном, так и в связанном состоянии (в виде комплексов или водонерастворимых соединений). Катионы остальных металлов жизни в основном входят в состав биоккомплексов организма, устойчивость которых варьирует в широких пределах.

Все элементы-органогены и металлы жизни содержатся не только в организме человека, но также имеют широкую распространенность в земной коре и водах океана, что наглядно иллюстрирует их взаимо-

связь. Согласно предположению В. И. Вернадского, между элементарным составом человеческого организма, океана и земной коры прослеживаются определенные взаимосвязи, указывающие на единство живой и неживой природы и подтверждающие основные законы диалектики: перехода количества в качество, единства и борьбы противоположностей, отрицание отрицания.

**Биогенными элементами** называют элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности различных клеток организмов.

Перечислить все биогенные элементы в настоящее время невозможно из-за трудности определения очень низких концентраций элементов и установления их биологических функций. Однако биогенность следующих неметаллов: F, Cl, Br, I, Si, Se, As и металлов: Li, Ba, Sr, Sn, Ti, V, Cr практически не вызывает сомнений. Суммарное содержание всех этих элементов в организме составляет меньше 0,3 %, из них 0,08 % приходится на хлор. Содержание остальных биогенных элементов находится в пределах  $10^{-6}$  –  $10^{-4}$  %.

Элементы, содержание которых в организме **больше  $10^{-3}$  %**, называют **макроэлементами**. Главная функция их состоит в построении тканей и поддержании осмотического, водно-электролитного, кислотно-основного, окислительно-восстановительного и металло-лигандного гомеостаза.

Элементы, содержание которых в организме находится в пределах  **$10^{-6}$  –  $10^{-3}$  %**, называют **микроэлементами**. Они входят в состав ферментов, гормонов, витаминов и других биологически активных соединений, в основном в качестве комплексообразователей или активаторов обмена веществ. Микроэлементы неравномерно распределяются между тканями и органами. Большинство микроэлементов в максимальных концентрациях содержатся в ткани печени, поэтому печень рассматривается как депо для микроэлементов. Отдельные микроэлементы проявляют особое сродство к определенным тканям. Например, повышенное содержание иода наблюдается в щитовидной железе, фтора – в эмали зубов, цинка – в поджелудочной железе, молибдена – в почках, бария – в сетчатке глаза, стронция – в костях, а марганца, брома, хрома – в гипофизе. Количественное содержание микроэлементов в организме человека подвержено значительным колебаниям и зависит от ряда условий: возраста, пола, времени года и суток, условий труда, вида трудовой деятельности, а также различных физиологических (беременность, лактация) и патологических состояний. Изменения в распределении микроэлементов между тканями организма могут служить диагностическим тестом и прогнозом того или иного заболевания, а также использоваться в судебно-медицинской экспертизе.

Для нормального протекания физиологических процессов в организме должен поддерживаться определенный уровень насыщения тканей микроэлементами, т. е. микроэлементный гомеостаз. В поддержании оптимального уровня микроэлементов в организме участвуют гормоны. Содержание микроэлементов ниже или выше этого уровня приводит к серьезным последствиям для здоровья человека.

Дефицит, жизненная необходимость и токсичность элемента представляются в виде зависимости «количество элемента в пище (доза) реакция организма». Горизонтальный участок кривой (плато) описывает область доз, соответствующих оптимальному росту, здоровью, размножению. Большая протяженность плато указывает на малую токсичность элемента и на способность организма адаптироваться к значительным изменениям содержания этого элемента. Узкое плато свидетельствует о резком переходе от необходимых организму количеств к опасным для жизни, т. е. о токсичности элемента. В этом случае незначительное увеличение дозы микроэлемента может привести к летальному исходу. Именно поэтому микроэлементы: Be, Ba, As, Pb, Cd, Hg, Tl – называются *элементами-токсикантами*.

Токсикация экосистем Земли происходит многими неорганическими и органическими веществами. Некоторые газообразные неорганические вещества в соединении с содержащимися в атмосфере парами воды образуют кислоты, способствующие выпадению кислотных дождей. Кислотные дожди – это атмосферные осадки, pH которых ниже 5,5. Закисление осадков чаще происходит вследствие попадания в атмосферу оксидов серы и азота.

Среди зерновых злаковых культур к загрязнению атмосферы наиболее устойчивы рожь, затем ячмень, озимая пшеница и яровая пшеница. Крестоцветные культуры более устойчивы, чем бобовые. Дикорастущие растения обладают более высокой выживаемостью в условиях загрязненного воздуха, чем культурные.

У растений  $\text{SO}_2$  нарушает процессы фотосинтеза, дыхания и транспорта органических веществ. Замедляется их рост, повреждаются их листья, снижается продуктивность. Токсичной для растений является концентрация в воздухе диоксида серы  $20 \text{ мкг/м}^3$ . Серная кислота, образующаяся при соединении серного ангидрида с атмосферной водой, повреждает в первую очередь зеленые ткани растений. Это приводит к ухудшению физиологического состояния древесных растений, к их усыханию. При весеннем таянии снега серная кислота вызывает кислотный шок у корней растений. Корни частично усыхают, начало вегетации растений запаздывает на несколько недель.

Тяжелые металлы попадают в окружающую среду вместе со сбросами промышленных предприятий, в результате работы автотранспорта, а также с орошаемыми сточными водами, удобрениями, пестицидами. Орошение сточными водами приводит к загрязнению почв такими микроэлементами, как В, Ва, Сd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn и др. С фосфорными удобрениями на поля вносят As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb, V, Zn; при известковании – Ba, Cd, Cu, F, Hg, Mn, Pb, Sr, Zn; с азотными удобрениями – As, Br, Cd, Cr, Co, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn; с органическими – As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Zn; с пестицидами – As, B, Cr, Cu, Hg, Pb, V, Zn.

Тяжелые металлы, поступающие на поверхность почвы, накапливаются в почвенной толще, особенно в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции.

Тяжелые металлы поступают в растения из почвы. Животные и человек получают их с пищей. В связи с этим концентрация тяжелых металлов в растениях зависит от их содержания в почве, а в теле животных – от их количества в пище. Животные поглощают только подвижные формы элементов, поэтому концентрация загрязнителя в животных будет отражать фактическую загрязненность экосистемы, а не потенциальную, которую получают при определении концентрации загрязнителя в почве или в растениях.

К жизненно важным для растений микроэлементам относятся В, Со, Cu, Fe, Mn, Si, Zn; к металлам, необходимым в питании животных и человека, – Со, Cu, Fe, I, Mn, Мо, Ni, Si, V, Zn. Микроэлементы участвуют в таких важнейших биохимических процессах, как дыхание (Fe, Cu, Zn, Mn, Со), фотосинтез (Mn, Cu), синтез гумуса (Cu), фиксация и ассимиляция некоторых важных питательных веществ (например, азота, серы).

Как недостаток, так и избыток микроэлементов отрицательно сказывается на развитии растений. С недостатком меди связаны суховершинность плодовых деревьев. При недостатке цинка развивается розеточная болезнь плодовых деревьев, пятнистость листьев у цитрусовых, побеление верхушки у кукурузы, прекращение роста. *Избыточное содержание стронция в почвах приводит к образованию у растений уродливых форм.* При молибденовой недостаточности установлено появление пятнистости и свертывания листьев у томата. Недостаток марганца приводит к заболеванию хлорозом бобовых, овса, сахарной свеклы. *Азотфиксацию у бобовых стимулирует молибден, кобальт и ванадий.*

Предельные фитотоксичные для растений концентрации микроэлементов в поверхностном слое почвы по разным литературным источникам составляют для Tl – 1, Ag – 2, Hg – 0,3–5, Cd – 3–8, Se – 5–10, Be – 10, As – 15–50, Sb, Sn – 50, Cr – 75–100, Cu – 60–125, Zn – 70–400, Mn – 1500–3000 мг/кг сухой массы. У сельскохозяйственных растений As в избыточном количестве вызывает появление красно-бурых некротических точек на старых листьях, пожелтение или покоричневение корней, В – хлороз краев и концов листьев, Со – межжилковый хлороз молодых листьев, побеление краев и кончиков листьев, Си – темно-зеленую окраску листьев, появление толстых, похожих на колючую проволоку корней, Fe – темно-зеленую окраску листьев, Zn – хлороз и некроз концов листьев, межжилковый некроз молодых листьев, повреждение корней, похожих на колючую проволоку.

Почти во всех водо-, щелоче-, кислоторастворимых соединениях токсичны 12 из тяжелых металлов (Be, Cr, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Te, Pb), а также алюминий. Они проявляют сильно выраженные токсические свойства при самых низких концентрациях. Тяжелые металлы представляют наибольшую угрозу на первых стадиях развития сельскохозяйственных растений (проростков, всходов). Под их действием ухудшается рост корней, побегов, происходит некроз листьев. Как в открытом, так и в защищенном грунте не рекомендуется выращивать сельскохозяйственные культуры на расстоянии менее 5–7 км от источников выбросов тяжелых металлов.

Ученые уже давно занимаются изучением состава земной коры. Условно было принято, что оболочка Земли (литосфера) простирается до глубины 16 км, а ее масса равна  $2,2\text{--}2,5 \cdot 10^{19}$ . Для определения ее состава применяют обычные аналитические методы – анализируют горные породы, глину, гранит, слюды и т.д. Затем определяют распространенность проанализированных горных пород и рассчитывают среднее процентное содержание элементов в земной коре. Первые таблицы состава земной коры опубликовал в 1889 г. американский геофизик Франк Кларк.

Из элементов первой группы наиболее распространены в природе щелочные металлы натрия, калий. Лития и рубидия в земной коре, примерно, в 100–1000 раз меньше. Еще реже встречается цезий. Все эти элементы относятся к редким. Однако в природе они так же широко распространены, как, например, олово, свинец и многие другие металлы. Редкими эти элементы называются потому, что они, за исключением лития, не образуют самостоятельных месторождений и относятся к рассеянным элементам. В горных породах они находятся в небольших количествах, поэтому, несмотря на значительную распро-

страненность, соли рубидия и цезия стоят очень дорого. Больше всего в природе легких металлов.

## 11.2. Питание растений

Из воздуха и воды растения получают углерод, водород и кислород, которые необходимы им для жизни. Из почвы растения получают макро- и микроэлементы – основные элементы питания.

### **Макроэлементы.**

Азот способствует росту растений, обеспечивает зеленую окраску, высокое содержание белка и урожай.

Фосфор – это скорость прорастивания, рост здоровых корней, качественный урожай.

Калий – это здоровье растений, качество семян и клубней, устойчивость к заморозкам.

Кроме этих трех основных элементов питания, требуются в меньшем количестве и несколько менее важны:

Кальций отвечает за раннее развитие корней, большую мощность растения и образование семян.

Магний участвует в образовании хлорофилла, масел, жиров.

Сера способствует росту корней, нужна для образования семян и зеленой окраски.

### **Микроэлементы.**

Железо участвует в образовании хлорофилла, который придает растениям зеленую окраску.

Бор оказывает влияние на прорастание семян, увеличивает урожай.

Медь оказывает влияние на ферментные системы во вновь образуемых тканях.

Цинк участвует в образовании хлорофилла.

Марганец отвечает за прорастание семян и мощность растений.

Хлор необходим для роста растений.

Молибден участвует в фиксации азота микроорганизмами и в процессах, связанных с превращением азота в растениях.

Мульчирование. Мульча повышает плодородие почвы, защищает структуру почвы от разрушения, способствует размножению полезной почвенной микрофлоры. Мульча из хвои отпугивает слизней, из соломы – колорадского жука. Но нужно иметь в виду, что под слоем органической мульчи могут размножаться вредители, а во влажную холодную погоду увеличивается опасность грибных болезней, поэтому нужно выбирать мульчу, исходя из особенностей почвенного участка.



## Раздел II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Аналитическая химия – наука о методах исследования состава веществ и их смесей. Она устанавливает, какие химические элементы, в какой форме и в каком количестве содержатся в изучаемом объекте. В соответствии с этими задачами в аналитической химии выделяют два больших раздела: качественный анализ и количественный анализ. Сначала устанавливают качественный состав вещества, а затем уже определяют точное содержание элементов теми или другими методами. Теоретические основы химического анализа составляют физико-химические законы и, прежде всего, периодический закон Д. И. Менделеева. Кроме того, аналитическая химия использует многочисленные и разнообразные химические, физические и физико-химические методы исследований. Первые основываются на химических превращениях и являются основными, поэтому считаются классическими. Вторые необходимы для проведения более детального анализа, уточнения полученных данных, определения содержания примесей. Физико-химические методы требуют использования специальных приборов и оборудования и применяются в количественном анализе. В случаях, когда состав анализируемого материала приблизительно известен, сразу приступают к количественным измерениям. Настоящее руководство знакомит студента с методами химического качественного анализа.

Аналитическая химия занимает особое место в системе естественных наук. Фундаментом аналитической химии являются общая, неорганическая и физическая химии. Аналитические исследования – это база для проверки теоретических положений, на которых строится здание современной химии и экологии. Аналитическую химию, в частности, качественный анализ, можно рассматривать как школу химического мышления. Работа в лаборатории качественного анализа позволяет осмыслить весь тот теоретический материал, который был усвоен при изучении курса неорганической химии. Этот материал помогает овладеть практической частью анализа и позволяет разобраться в многочисленных реакциях, которыми пользуются в качественном анализе.

Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа. Под химическим анализом понимают совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе

объекта. В зависимости от поставленной задачи определяют элементный, молекулярный, фазовый, изотопный, вещественный состав и т. д. В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают: элементный, молекулярный, функциональный, изотопный и фазовый анализы.

Элементный анализ – это качественный и (чаще всего) количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества.

*Функциональный анализ* – открытие и определение различных функциональных групп, например, аминогруппы  $\text{NH}_2$ , нитрогруппы  $\text{NO}_2$ , карбонильной  $\text{C} = \text{O}$ , карбоксильной  $\text{COOH}$ , гидроксильной  $\text{OH}$ , нитрильной  $\text{CN}$  групп и др.

*Молекулярный анализ* – открытие молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества, т.е. выяснение того, из каких молекул и в каких количественных соотношениях состоит данный анализируемый объект.

*Фазовый анализ* – открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему

В зависимости от массы сухого вещества или объема раствора анализируемого вещества методы анализа подразделяются на: макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро- и субмикрометод идентификации.

Для химической идентификации чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений, выделение или растворение осадков, газов, образование кристаллов характерной формы, окрашивание пламени газовой горелки, образование соединений, люминесцирующих в растворах.

#### **Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов**

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Литий	Карминово-красный	Индий	Сине-фиолетовый
Натрий	Желтый	Таллий	Изумрудно-зеленый
Калий	Фиолетовый	Свинец	Бледно-синий
Рубидий	Розово-фиолетовый	Мышьяк	Бледно-синий
Цезий	Розово-фиолетовый	Сурьма	Бледно-синий
Кальций	Кирпично-красный	Селен	Бледно-синий
Стронций	Карминово-красный	Теллур	Изумрудно-зеленый
Барий	Желто-зеленый	Медь	Зеленый, голубой
Бор	Зеленый	Молибден	Желто-зеленый

Окрашивание пламени газовой горелки соединениями металлов используется в качественном анализе для открытия катионов металлов, дающих излучение в видимой области спектра.

Про аналитическую химию говорят, что это наука о **методах и средствах** химического анализа и в известной мере установления химического строения. Под средствами подразумевают приборы, реактивы, стандартные образцы, программы для компьютеров и т. д.

**Методы и средства** постоянно изменяются: привлекаются новые подходы, используются новые принципы из разных областей знаний. Аналитическая химия это сфера научного поиска, так за создание многих методов анализа присуждены Нобелевские премии (органический микроанализ, полярография, разные виды хроматографического анализа, фотоэлектронная спектроскопия и т. д.). Следует различать метод и методику анализа.

**Метод анализа вещества** – это краткое определение принципов положенных в основу анализа вещества

**Методика анализа** – это подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают правильность, воспроизводимость и другие регламентированные характеристики результатов анализа.

**Правильность анализа** характеризует качество анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности результатов.

**Воспроизводимость анализа** – показывает степень близости друг к другу результатов отдельных измерений (определений) при анализе проб.

Под **анализом** подразумевают получение опытным путем данных о химическом составе и количестве вещества любыми методами – *физическими, химическими и физико-химическими*.

Современная аналитическая химия включает в себя три раздела: *качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные, т. е. физические и физико-химические методы*. Выделение инструментальных методов в самостоятельный раздел до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа.

**Качественный химический анализ** – это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

**Количественный химический анализ** – это определение количественного состава, т. е. установление количества химических элемен-

тов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе. При проведении качественного и количественного анализов используют аналитические признаки веществ и аналитические реакции.

**Аналитические признаки** – это свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов.

**Характерные аналитические признаки** – цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением и др. **Аналитическая реакция** – это химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками.

Чаще всего используют реакции:

- образования окрашенных соединений;
- выделение или растворение осадков;
- выделение газов;
- образование кристаллов характерной формы;
- окрашивание пламени газовой горелки;
- образование соединений, люминесцирующих в растворах.

На результаты проведения аналитических реакций влияют температура, концентрация растворов, рН среды, присутствие других веществ (мешающих, маскирующих, катализирующих процессы).

Поэтому знания методики проведения аналитических реакций очень важны в получении высшего образования, особенно природоохранного характера. Студент-агроном, занимающийся проблемами охраны природы, должен в совершенстве владеть простейшими методами химического анализа, которые в полной мере предоставляет ему аналитическая химия.

## **12. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

### **12.1. Введение. Методы качественного анализа**

Аналитическая химия – это наука о методах качественного и количественного исследования состава веществ и смесей. Основной целью изучения ее является овладение теоретическими основами и навыками аналитических операций, необходимых для анализа минеральных удобрений, пестицидов, почв, кормов и других объектов.

Химический анализ основан на фундаментальных законах общей химии. Поэтому, чтобы овладеть аналитическими методами, необходимо знать свойства водных растворов, закономерности образования осадков и коллоидных систем, реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ.

Аналитическая химия устанавливает, какие химические элементы, в какой форме и в каком количестве содержатся в изучаемом объекте. В соответствии с этими задачами в аналитической химии выделяют два больших раздела: качественный анализ и количественный анализ. Сначала устанавливают качественный состав вещества, а затем уже определяют точное содержание элементов теми или другими методами. В тех случаях, когда состав анализируемого материала приблизительно известен, сразу приступают к количественным измерениям.

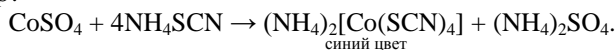
Аналитическая химия занимает особое место в системе естественных наук. С ее помощью ученые накапливают и проверяют научные факты, устанавливают новые правила и законы. Аналитические исследования являются тем фундаментом, на котором строится здание современной химии. Химический анализ необходим для успешного развития таких наук, как биохимия растений и животных, химия космоса, геохимия, минералогия. С помощью методов аналитической химии было доказано, что Земля, Луна, Солнце и другие небесные тела состоят из одних и тех же химических элементов. Это свидетельствует о единстве Вселенной.

Для обнаружения и определения веществ проводят химические реакции в сухом виде или в растворе. Испытания *сухим способом* проводятся при высокой температуре (пирохимический метод) или при нормальных условиях (метод растирания порошков).

При пирохимическом методе исследуемое вещество на конце платиновой проволоки вносят в бесцветное пламя горелки. По окрашиванию пламени судят о наличии в пробе определенного иона. На практике получают перлы буры: ушко платиновой проволоки нагревают и погружают в  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ , на образовавшийся перл наносят исследуемое вещество; цвет перла после прокаливания укажет на наличие определенных элементов (марганец – фиолетовый, хром – зеленый).

Метод растирания порошков основан на образовании окрашенных соединений в результате реакции между двумя твердыми веществами.

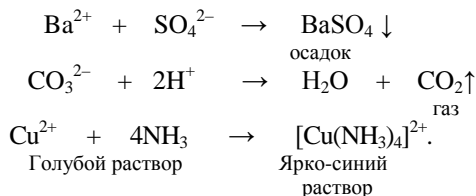
*Пример:*



При растирании солей аммония с известью образуется аммиак, который определяют по запаху. Эти реакции применяются для предварительного испытания веществ.

Главную роль играют реакции, проводимые *мокрым путем*, происходящие между веществами в водных растворах. Вещество должно быть растворено в дистиллированной воде или кислотах. Происходят реакции ионного обмена.

Классический качественный анализ основан на применении качественных *аналитических реакций*, т. е. химических реакций, сопровождающихся определенным *внешним эффектом* (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора), например:



## 12.2. Классификация методов

Методы анализа в зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения классифицируют по номенклатуре ИЮПАК:

Таблица 12.1. Количественная классификация методов

Название	Новое название	Масса и объем исследуемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1–10	1–100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05–0,5	1–10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	$10^{-6}$ – $10^{-3}$	$10^{-4}$ – $10^{-1}$
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	$10^{-9}$ – $10^{-6}$	$10^{-6}$ – $10^{-4}$
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	$10^{-12}$ – $10^{-9}$	$10^{-10}$ – $10^{-7}$
Субультрамикроанализ	Пикограмм-метод	$10^{-12}$	$10^{-10}$

Метод анализа выбирают в зависимости от предполагаемого содержания вещества и от предела обнаружения применяемой реакции. В настоящее время при изучении качественного химического анализа в учебных лабораториях применяется полумикроанализ.

### 12.3. Характеристика аналитических реакций. Дробный и систематический методы анализа

Важными характеристиками аналитических реакций являются их чувствительность и специфичность.

**Чувствительность реакции** характеризуется минимальным количеством определяемого компонента или минимальной его концентрацией в растворе, при которых с помощью данного реагента этот компонент может быть обнаружен.

**Предельная концентрация  $C_{\min}$**  – это минимальная концентрация вещества в растворе, при которой данная реакция еще дает положительный результат.

**Предельное разбавление  $G$**  – величина, обратная предельной концентрации. Предельную концентрацию выражают отношением  $1:G$ , которое показывает, в какой массе растворителя должна содержаться одна массовая часть вещества, чтобы внешний эффект был еще заметен. Например, для реакции  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком предельное разбавление равно 250 000 и предельная концентрация 1:250 000, что означает возможность открыть ионы меди в растворе, содержащем 1 г  $\text{Cu}^{2+}$  в 250 000 г воды. Реакция считается тем чувствительнее, чем больше предельное разбавление.

Чувствительность реакции зависит от многих условий: кислотности среды, температуры, ионной силы раствора и других, поэтому каждую аналитическую реакцию следует проводить в строго определенных условиях. Если не соблюдать требуемых условий, то реакция может или совсем не пойти, или пойти в нежелательном направлении.

Аналитическая реакция, свойственная только данному иону, называется **специфической реакцией**. Это, например, реакция обнаружения иона  $\text{NH}_4^+$  действием щелочи в газовой камере, синее окрашивание крахмала при действии йода и некоторые другие реакции. При наличии специфических реакций можно было бы открыть любой ион непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов. Открытие ионов специфическими реакциями в отдельных пробах всего исследуемого раствора в произвольной выбранной последовательности называется **дробным анализом**.

Отсутствие специфических реакций для большинства ионов делает невозможным проведение качественного анализа сложных смесей дробным методом. Для таких случаев разработан **систематический анализ**. Он состоит в том, что смесь ионов с помощью особых груп-

повых реагентов предварительно разделяют на отдельные группы. Из этих групп каждый ион выделяют в строго определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.

Реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы, называются **групповыми реагентами (реактивами)**. В основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия. В отличие от специфических **избирательные (или селективные) реакции** проходят с несколькими ионами или веществами. Например,  $\text{Cl}^-$ -ионы образуют осадки с катионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , следовательно, эта реакция является селективной для указанных ионов, а соляная кислота  $\text{HCl}$  может использоваться в качестве группового реагента аналитической группы, включающей эти катионы.

Применение групповых реагентов представляет большие удобства при исследовании состава сложных смесей, так как при этом сложная задача анализа распадается на ряд более простых. Если же какая-либо группа полностью отсутствует, ее групповой реагент не даст с анализируемым раствором ожидаемого осадка.

#### 12.4. Гетерогенные равновесия и процессы

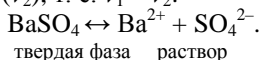
**Гетерогенными** называются такие системы, которые состоят из нескольких фаз и имеют реальную физическую границу раздела. Фаза – это часть системы с одинаковыми химическими и физико-химическими свойствами. Межфазные процессы заканчиваются установлением гетерогенных динамических равновесий. Например, минеральные компоненты костной и зубной ткани, основу которых составляет гидроксифосфат кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , находятся в состоянии химического равновесия с ионами кальция и фосфата плазмы крови. Смещение этого равновесия под влиянием разнообразных факторов может привести к развитию патологических состояний.

В аналитической химии существует ряд гетерогенных процессов, которые сопровождаются выпадением или растворением осадков. Знание общих закономерностей установления и смещения гетерогенного равновесия в системе осадок  $\leftrightarrow$  раствор позволяет управлять процессами разделения, растворения и определения веществ.

**Константа растворимости (ПР)**. Рассмотрим процессы, возникающие при взаимодействии малорастворимого, но сильного электро-



лита  $\text{BaSO}_4$  с водой. Под действием диполей воды ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  из кристаллической решетки будут переходить в жидкую фазу. Одновременно с этим процессом под влиянием электростатического поля кристаллической решетки часть ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  вновь будет осаждаться. При данной температуре в гетерогенной системе, наконец, установится равновесие: скорость процесса растворения ( $v_1$ ) будет равна скорости процесса осаждения ( $v_2$ ), т. е.  $v_1 = v_2$ :



Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой  $\text{BaSO}_4$ , называется **насыщенным** относительно сульфата бария.

Насыщенный раствор представляет собой равновесную гетерогенную систему, которая характеризуется константой химического равновесия:

$$K_{\text{x,р}} = \frac{a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{BaSO}_4)},$$

где  $a(\text{Ba}^{2+})$  – активность ионов бария;

$a(\text{SO}_4^{2-})$  – активность сульфат-ионов;

$a(\text{BaSO}_4)$  – активность сульфата бария.

Знаменатель этой дроби – активность кристаллического  $\text{BaSO}_4$  – является постоянной величиной, равной единице. Произведение двух констант дает новую постоянную величину, которую называют **термодинамической константой растворимости** и обозначают  $K_s^0$ :

$$K_s^0 = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}).$$

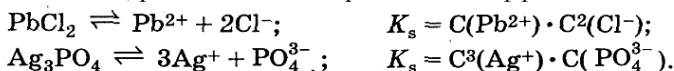
Эту величину раньше называли произведением растворимости и обозначали ПР. Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита произведение равновесных активностей его ионов есть величина постоянная при данной температуре.

Если принять, что в насыщенном растворе малорастворимого электролита коэффициент активности  $f \approx 1$ , то активность ионов в таком случае можно заменить их концентрациям, так как  $a(X) = f(X) \cdot C(X)$ . Термодинамическая константа растворимости  $K_s^0$  перейдет в **концентрационную константу растворимости**  $K_s$ :

$$K_s = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}),$$

где  $C(\text{Ba}^{2+})$  и  $C(\text{SO}_4^{2-})$  – равновесные концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (моль/л) в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита сульфата бария. Для упрощения расчетов обычно пользуются концентрационной константой растворимости  $K_s$ , принимая  $f(X) = 1$ .

Если малорастворимый сильный электролит образует при диссоциации несколько ионов, то в выражение  $K_s$  (или  $K_s^0$ ) входят соответствующие степени, равные стехиометрическим коэффициентам:



В общем виде значение концентрационной константы растворимости для электролита  $A_mB_n$  имеет вид

$$K_s = C^m(A^{n+}) \cdot C^n(B^{m-}).$$

**Величиной  $K_s$  принято пользоваться только в отношении электролитов, растворимость которых в воде не превышает 0,01 моль/л.**

Взаимосвязь между растворимостью и константой растворимости. Количественно растворимость различных веществ выражается концентрацией насыщенных растворов. Растворимость данного вещества равна его молярной концентрации в насыщенном растворе (молярная растворимость вещества):  $S$  моль/л. **Растворимость** часто выражают в граммах растворенного вещества на **100 г** или на **1000 г растворителя**.

Важное значение при образовании осадков имеет растворимость данных соединений, в виде которых осаждаются определяемый ион. Чем менее растворимо соединение, тем более полно осаждается ион. Например, ионы  $\text{Pb}^{2+}$  могут осаждаться в виде хлорида, сульфата и сульфида свинца. Растворимость ( $S$ ) и константы растворимости ( $K_s$ ) этих соединений имеют следующие значения:

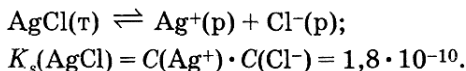
	$\text{PbCl}_2$	$\text{PbSO}_4$	$\text{PbS}$
$K_s$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$S$ , моль/л	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$

Сравнение величин  $K_s$  и  $S$  показывает, что наиболее растворимым соединением является хлорид свинца, менее растворимым сульфид свинца. **Осаждение считается практически полным, когда остаточная концентрация осаждаемого иона в растворе меньше, чем  $10^{-6}$  моль/л.** По приведенным в таблице данным видно, что этому условию соответствует только сульфид свинца. Значит, ионы свинца осаждаются практически полно в виде сульфида свинца. В остальных приведенных примерах происходит его неполное осаждение.

Связь между величиной  $K_s$  и растворимостью зависит от числа ионов, на которые распадается малорастворимый сильный электролит в растворе. Рассмотрим несколько примеров расчета молярной раство-

римости малорастворимого сильного электролита по величине его  $K_s$ , при условии  $K_s^0 = K_s$ .

Бинарный электролит:



В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции

$$C(\text{Ag}^+) = C(\text{Cl}^-) = S(\text{AgCl}).$$

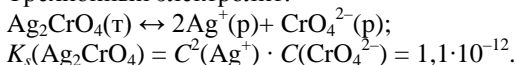
Выразим величину  $K_s$  соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{AgCl}) = S^2(\text{AgCl}),$$

следовательно,

$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Трехионный электролит:



В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции  $C(\text{CrO}_4^{2-}) = S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  и  $C(\text{Ag}^+) = 2S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ .

Выразим величину  $K_s$  соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2(S^2) \cdot S = 4S^3(\text{Ag}_2\text{CrO}_4),$$

следовательно,

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 3\sqrt{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/4} = 3\sqrt{1,1 \cdot 10^{-12} / 4} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

В общем виде зависимость между  $K_s$  и  $S$  малорастворимого сильно-го электролита типа

$A_m B_n$  выражается следующим уравнением:

$$S(A_m B_n) = \sqrt[m+n]{K_s(A_m B_n) / m^m n^n}.$$

## 12.5. Условия образования осадков

Зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление гетерогенного процесса. Если произведение концентрации ионов, образующих малорастворимый сильный электролит, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет больше  $K_s$ , то произойдет образование твердой фазы, т. е. осадка. Действительно, для процесса



произойдет образование осадка, если  $C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) > K_s$ , так как раствор становится пересыщенным. Если же  $C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) < K_s$ , то раствор является ненасыщенным и осадок не образуется. Образование

осадков связано с процессом укрупнения частиц, с образованием кристаллической решетки вещества.

Процесс образования осадка можно разделить на три основные стадии:

- 1) возникновение зародышей кристаллизации;
- 2) рост кристаллов из зародышей;
- 3) агрегация кристаллов с образованием поликристаллического осадка.

Эти стадии протекают с разной скоростью. Третья стадия может требовать для своего завершения нескольких часов, а то и суток. Это обстоятельство объясняет, почему в некоторых случаях осадок  $A_nB_m$  образуется не сразу, хотя достигается условие  $C^n(A^{n+}) \cdot C^m(B^{m-}) > K_s$ . Когда произведение  $C^n(A^{n+}) \cdot C^m(B^{m-})$  будет равным  $K_s$ , выпадение осадка прекратится. Раствор станет насыщенным. Для того чтобы вызвать возникновение зародышей кристаллизации, потирают внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой. Так поступают, например, при обнаружении ионов натрия  $Na^+$  с помощью гексагидроксостибиата (V) калия.

Повышение температуры увеличивает растворимость солей, а вместе с тем и константу растворимости. Поэтому осаждение из растворов проводят при комнатной температуре. Иногда осаждение проводят из подогретых растворов. При медленном охлаждении такого раствора происходит постепенный переход осадка из аморфного состояния в кристаллическое, что позволяет предотвратить образование коллоидных растворов.

Растворимость осадков может увеличиваться в присутствии посторонних электролитов, не имеющих одноименного иона в составе осадка. Например, если к осадку  $AgCl$  добавить раствор нитрата натрия, то ионы  $Ag^+$  и  $Cl^-$  окружаются оболочками из ионов  $Na^+$  и  $NO_3^-$ . Это мешает взаимодействию ионов  $Ag^+$  и  $Cl^-$  и полному осаждению хлорида серебра. Происходит уменьшение активности  $Ag^+$  и  $Cl^-$ , вследствие чего произведение их активных концентраций уменьшается и наблюдается растворение осадка. Наблюдаемое явление называется **солевым эффектом**.

Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно определить, будет ли выпадать осадок образующейся соли.

**Задача 1.** Образуется ли осадок карбоната кальция  $CaCO_3$  при смешивании равных объемов 0,02M растворов  $CaCl_2$  и  $Na_2CO_3$ ?

*Решение.*  $K_s(\text{CaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}$ . После смешивания растворов концентрация каждого из ионов стала в 2 раза меньше первоначальной, т. е. 0,01 моль/л, так как во столько же раз уменьшается концентрация каждой соли. Поэтому произведение концентрации ионов соли  $\text{CaCO}_3$  будет равно:  $C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = 0,01 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-4}$ . Полученное значение больше константы растворимости  $K_s(\text{CaCO}_3)$  и поэтому осадок образуется.

**Задача 2.** Насыщенный раствор сульфата кальция смешали с вдвое большим объемом раствора оксалата натрия с концентрацией 0,1 моль/л. Образуется ли осадок?

*Решение.* Запишем уравнение реакции, при протекании которой образуется осадок оксалата кальция:  $\text{CaSO}_4 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{SO}_4^{2-}$ .

Осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие:

$$P_c > K_s \text{ или } c(\text{Ca}^{2+})c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4).$$

Концентрация оксалат-ионов известна по условию задачи. Концентрацию свободных ионов кальция находим из произведения растворимости (ПР) или константы растворимости  $K_s$

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}.$$

Следует учесть объемные соотношения смешиваемых растворов, так как при смешении растворов концентрация ионов меняется. При смешении исходных растворов концентрация ионов кальция уменьшается в три раза, а концентрация оксалат-ионов – в 1,5 раза. Тогда выражение для  $P_c$  принимает вид:

$$\sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)} / 3 \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) / 1,5.$$

Вычислим  $P_c$ , подставляя значение  $K_{s(\text{CaSO}_4)}$  (ПР) =  $2,5 \cdot 10^{-5}$  и концентрацию оксалат-ионов, численно равную концентрации оксалата натрия:

$$\sqrt{(2,5 \cdot 10^{-5})} / 3 \cdot 0,1 / 1,5 = 1,1 \cdot 10^{-4}.$$

Сравним полученное значение  $P_c$  с табличным значением  $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ .

$1,1 \cdot 10^{-4} > 2,3 \cdot 10^{-9}$  т. е. соблюдается условие  $P_c > K_s$ , а это означает, что осадок должен образоваться.

*Ответ:* осадок образуется.

## 12.6. Аналитическая классификация ионов

В основу классификации ионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими солей и гидроксидов, что позволяет отделять или различать одни группы от других. Существу-

ет аналитическая классификация катионов и аналитическая классификация анионов.

Для определения катионов применяют разные системы группового разделения ионов: кислотнo-основная, сероводородная, аммиачно-фосфатная и др. Каждая из этих систем имеет свои преимущества и недостатки. В каждом конкретном случае используют метод, наиболее подходящий для анализируемой смеси катионов. Классический систематический метод качественного анализа катионов основан на сульфидной классификации катионов, которая базируется на положении катионов в периодической системе и различной растворимости их сульфидов, хлоридов, карбонатов, гидроксидов в воде.

Таблица 12.2. Сульфидная классификация катионов

Группа катионов	Характеристика группы		Катионы	Групповой реагент
I	Сульфиды и карбонаты растворимы в воде		$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
II	Сульфиды растворимы в воде, карбонаты – нет		$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
III	Сульфиды или гидроксиды растворимы в разбавленных кислотах	Гидроксиды амфотерные.	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии $\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$
		Гидроксиды неамфотерные.	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	
IV	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды нерастворимы в $\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Hg}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$ в присутствии $\text{HCl}$
		Сульфиды растворимы в $\text{Na}_2\text{S}$	$\text{As(III,V)}, \text{Sb(III,V)}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn(IV)}, \text{Hg}^{2+}$	
V		Хлориды нерастворимы в воде	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	$\text{HCl}$

Основным недостатком сероводородного метода является необходимость работы с сероводородом, что требует хорошей вентиляции из-за его токсичности; склонность к образованию коллоидных сульфидных осадков, в результате чего нарушается разделение катионов на группы.

Кислотно-основной метод анализа катионов основан на различной растворимости в воде хлоридов, сульфатов, гидроксидов, а также растворимости последних в избытке раствора  $\text{NaOH}$  или в водном растворе аммиака. В этом методе катионы классифицируют на шесть групп.

Таблица 12.3. Кислотно-основная классификация катионов

Группа катионов	Характеристика группы	Катионы	Групповой реагент
I	–	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
II	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl
III	Сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
IV	Гидроксиды растворимы в избытке гидроксида натрия	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	NaOH(изб)
V	Гидроксиды нерастворимы в избытке гидроксида натрия и аммиака	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	NaOH
VI	Гидроксиды нерастворимы в NaOH, но растворимы в избытке аммиака	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	Водный раствор аммиака

В кислотно-основной системе при разделении катионов на группы необходимо учитывать концентрации определяемых ионов.

Анионы в основном образуют *p*-элементы и некоторые *d*-элементы, которые имеют переменные степени окисления и способны образовывать анионы с разными окислительно-восстановительными свойствами. В анионах-окислителях ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) кислотообразующий элемент имеет высшую степень окисления, а в ионах-восстановителях ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) – низшую или промежуточную степени окисления.

Классификация анионов основывается в большинстве случаев на растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот. В отличие от катионов анионы в большинстве случаев не мешают открытию друг друга. По этой причине анионы обнаруживают дробным методом в отдельных порциях раствора.

Таблица 12.4. Классификация анионов

Группа анионов	Характеристика группы	Анионы	Групповой реагент
I	Соли бария труднорастворимы в воде	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SiO}_3^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{BO}_2^-, \text{B}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{BaCl}_2$ в нейтральной и слабощелочной среде
II	Соли серебра труднорастворимы в воде и разбавленной $\text{HNO}_3$	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{SCN}^-$	$\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$
III	Соли бария и серебра растворимы в воде	$\text{NO}_3^-, \text{MnO}_4^-, \text{NO}_2^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$	Нет

Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного отделения групп, то при анализе смеси анионов они используются для предварительного обнаружения той или иной группы, что значительно упрощает работу по проведению качественного анализа.

Таким образом, зная аналитическую классификацию катионов и анионов, а также качественные реакции ионов, владея методиками проведения качественного анализа, можно определить присутствие в анализируемом образце конкретного иона.

Изучение качественного анализа и выполнение будущим специалистом самостоятельного исследования состава неизвестного вещества закладывает не только теоретические основы познания специальных дисциплин, связанных с выполнением анализов, но и способствует развитию научно-познавательного мышления и творческого подхода к своей биологической специальности сельскохозяйственного профиля.

### **Общая характеристика катионов III группы. Разделение ее на подгруппы**

В сульфидной классификации из катионов III группы обычно изучают  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $F^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , т. е. ионы, относительно устойчивые и широко распространенные при обычных условиях. Их сульфиды, в противоположность сульфидам катионов I и II групп, практически не растворимы в воде ( $Al_2S_3$  и  $Cr_2S_3$ , гидролизуясь, переходят в нерастворимые гидроксиды). Однако они растворяются в разбавленных кислотах, чем и отличаются от сульфидов катионов IV и V групп. Групповым реагентом является сульфид аммония  $(NH_4)_2S$ , осаждающий  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в виде сульфидов, а  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  – в виде гидроксидов. Сероводород непригоден для этой цели: он образует в растворе настолько мало ионов  $S^{2-}$ , что произведения растворимости сульфидов III группы (за исключением сульфида цинка  $ZnS$ ) не достигаются. Использовать в качестве группового реагента сульфид натрия  $Na_2S$  или сульфид калия  $K_2S$  также нельзя; при этом мы ввели бы в раствор ионы  $Na^+$  или  $K^+$ .

Критерием для разделения катионов III группы на подгруппы является отношение их к действию  $NH_4OH$  в присутствии хлорида аммония, подавляющего диссоциацию основания. При этих условиях превышенными оказываются только произведения растворимости гидроксидов алюминия, хрома(III) и железа(III), которые и выпадают в осадок.



док. Другие катионы III группы остаются в растворе. Поэтому III группу подразделяют следующим образом: I подгруппа – катионы  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , осаждаемые гидроксидом аммония в присутствии солей аммония; II подгруппа – катионы  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , не осаждаемые таким способом.

Соли катионов III группы, образованные сильными кислотами, имеют в растворах кислую реакцию. Соли алюминия и хрома, образованные слабыми кислотами, гидролизуются практически полностью. Кроме сульфидов, у катионов этой группы нерастворимы в воде фосфаты и карбонаты.

Все катионы III группы имеют агробиологическое значение. Кислые подзолистые почвы с pH ниже 5–5,5 содержат значительные количества  $Al^{3+}$  в подвижном состоянии. Многие культуры плохо развиваются на таких почвах из-за повышенной кислотности и отчасти из-за ядовитости алюминия. При гидролизе солей, образованных  $Al^{3+}$  и сильными кислотами, повышается концентрация ионов  $H^+$  в почвенном растворе. Соли алюминия применяют для очистки природных вод. Если прибавить к воде сульфат алюминия и немного  $Ca(OH)_2$ , то получается гидроксид алюминия, который, коагулируя, увлекает с собой на дно отстойника взвешенные частицы.

Органические соединения железа содержатся в тканях всех растений и животных. Входя в состав гемоглобина крови, они участвуют в связывании молекулярного кислорода и в доставке его клеткам. Недостаток железа в почве вызывает у растений так называемый хлороз, т. е. отсутствие зеленой окраски из-за пониженного содержания хлорофилла. Избыток железа в почве также вреден для растений.

Марганец, цинк, никель, кобальт и хром – микроэлементы, так как необходимы растениям (и животным) в ничтожно малых количествах. При недостатке марганца в почве у злаков и других культур возникают различные заболевания, снижается урожайность. Все эти нежелательные явления устраняют внесением в почву марганцевых микроудобрений.

При недостатке цинка в организме растений ухудшается образование хлорофилла, витаминов, ростовых веществ (ауксинов). Эти болезни излечиваются при подкормке растений солями цинка. В ветеринарии цинксодержащие мази применяют как кожные средства.

Недостаток кобальта в почвах отрицательно сказывается на росте зерновых культур, сахарной свеклы, клевера, льна. Пониженное содержание его в кормах ухудшает состояние крупного рогатого скота и

овец. Добавление солей кобальта в рационы увеличивает количество гемоглобина в крови и витаминов в тканях животных. Значение никеля и хрома для растений и животных менее изучено.

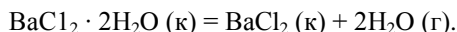
Таким образом, обнаружение и количественное определение катионов III группы связано главным образом с анализом почв, микроудобрений, растительного и животного материала.

## 13. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

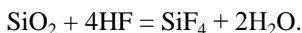
### 13.1. Сущность гравиметрического анализа

*Гравиметрический анализ* основан на определении массы вещества.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество или отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (метод отгонки), или осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (метод осаждения). Методом отгонки определяют, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество при нагревании не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды:



Для определения содержания  $\text{SiO}_2$  часто используют реакцию с фтороводородной (плавиковой) кислотой, в результате которой образуется летучий  $\text{SiF}_4$ :



Метод отгонки применяют также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции. Содержание анализируемого компонента определяют по изменению массы вещества в результате термической обработки (обычно, уменьшению) или по увеличению массы поглотителя газообразных продуктов реакции.

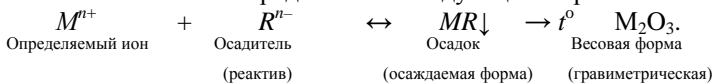
Методы осаждения применяются более широко и их практическое значение намного больше, чем методов отгонки.

Гравиметрический анализ по методу осаждения основан на том, что к раствору определяемого вещества прибавляют раствор осадителя и выделяют определяемый компонент в виде труднорастворимого (практически нерастворимого) соединения – осадка. Массу осадка после высушивания или прокаливания взвешивают на аналитических весах.

По результатам взвешивания конечного продукта вычисляют содержание определяемого компонента.

При прокаливании осадок может превращаться в соединение другого состава. Например, ион железа  $Fe^{3+}$  осаждают раствором аммиака и получают осадок гидроксида железа  $Fe(OH)_3$ . При прокаливании осадок превращается в оксид железа(III)  $Fe_2O_3$ , который взвешивают.

В гравиметрическом анализе различают осадок (осаждаемая форма) и весовую (гравиметрическую) форму, которые по химическому составу не всегда совпадают между собой. Общая схема гравиметрического анализа может быть представлена следующим образом:



Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется **формой осаждения**.

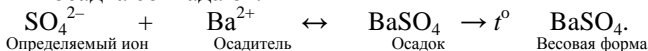
Например, при осаждении сульфата формой осаждения является  $BaSO_4$ , при осаждении железа(III) – соответствующий гидроксид  $Fe(OH)_3$ . После фильтрования и промывания осадок высушивают или прокалывают до постоянной массы и взвешивают.

Соединение, в виде которого производят взвешивание, называют **гравиметрической (весовой) формой**. При высушивании и прокаливании осадков могут происходить химические процессы, например:



Гравиметрическая форма по составу может отличаться от формы осаждения. Нередко, однако, форма осаждения и гравиметрическая форма совпадают, как это видно на примере  $BaSO_4$ .

Иногда осадок и весовая форма представляют собой одно и то же соединение. Например, при определении ионов сульфата состав весовой формы и осадка совпадают:



### 13.2. Форма осаждения

В качестве формы осаждения в гравиметрическом анализе можно использовать далеко не любой осадок. В гравиметрическом анализе к осадкам предъявляется **ряд требований**.

1. Осадок должен обладать очень малой растворимостью. Растворимость осадка не должна превышать  $10^{-6}$  г в 1 л раствора. Это означает, что после осаждения в исследуемом объеме раствора должно оставаться после упаривания такое количество данного соединения, которое нельзя уже обнаружить при взвешивании на обычных аналитических весах, чувствительность которых составляет  $\pm 0,0001$  г.

2. Осадок, по возможности, должен быть крупнокристаллическим. Крупнокристаллические осадки имеют меньшую общую поверхность, и поэтому посторонние вещества адсорбируются мало и легче отмываются при промывании осадка. Кроме того, крупнокристаллические осадки быстро фильтруются. Мелкокристаллические осадки в отличие от крупнокристаллических легко проходят через поры фильтра. Аморфные осадки типа  $\text{Al}(\text{OH})_3$  легко адсорбируют посторонние вещества и очень медленно фильтруются.

3. Осадок должен легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

В полной мере всем требованиям ни один из осадков не удовлетворяет. Однако, основываясь на общетеоретических представлениях о свойствах растворов и осадков и опираясь на громадный практический опыт аналитической химии, можно предусмотреть и создать такие условия осаждения, при которых предъявляемые требования будут удовлетворены в максимально возможной степени.

Решающее влияние на полноту осаждения и свойства осадков оказывают следующие условия: 1) концентрация (количество) осадителя; 2) температура; 3) концентрация посторонних солей.

**Полнота осаждения.** Выясним, при каких условиях будут выполнены основные требования, предъявляемые к форме осаждения. Пусть, например,  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждается ионами  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaSO}_4$ . Концентрация ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе над осадком будут определяться *константой растворимости*  $K_s$  (произведением растворимости):

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

Требование полноты осаждения сульфата вовсе не означает, что концентрация сульфат-иона в растворе после осаждения должна быть равна нулю, так как константа растворимости  $K_s$  (ПР) – величина конечная. Обычно осаждение считают полным, если в растворе остается масса вещества, меньшая чувствительности аналитических весов, т. е. меньше, чем 1,0–10 г. Это значение не превышает погрешности взвешивания и таким образом не может изменить показаний аналитических весов. Если молярную массу осаждаемого соединения принять

равной 100 г/моль и объем раствора 1 л, то молярная концентрация осаждаемого вещества в растворе над осадком составит  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Это значение часто принимают как количественный критерий полноты осаждения. Найдем, при какой концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  сульфат будет полностью осажден из раствора, если условием полноты осаждения считать  $[\text{SO}_4^{2-}] \leq 1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Подставляем это значение в выражение произведения растворимости:

$$[\text{Ba}^{2+}] > \frac{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Коэффициенты активности для простоты расчета принимаются равными 1. Численное значение  $1,0 \cdot 10^{-4}$  характеризует равновесную концентрацию ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе после осаждения и не включает то количество вещества бария, которое было израсходовано на образование осадка.

Константа растворимости  $K_s$  (ПР) зависит от температуры. Процесс растворения малорастворимой соли обычно эндотермичен, т. е.  $\Delta H > 0$ , и, следовательно, с ростом температуры константа растворимости растет. Таким образом, с точки зрения полноты осаждения низкая температура является благоприятным условием. Следует, однако, заметить, что при очень малых значениях ПР, какими, например, характеризуются гидроксиды железа или алюминия, влияние температуры на полноту осаждения оказывается практически несущественным, так как полнота осаждения достигается при всех температурах.

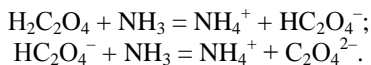
Таким образом, для достижения полноты осаждения *необходим избыток осадителя и нежелательны посторонние электролиты*, вызывающие уменьшение коэффициентов активности и, как следствие, возрастание растворимости осадка. Однако чрезмерно большой избыток осадителя также нежелателен, так как это может привести к частичному растворению осадка за счет комплексообразования и солевого эффекта: кроме того, *избыток осадителя увеличивает загрязнения осадка вследствие соосаждения*. В практических условиях берется некоторый заведомый избыток осадителя, предусмотренный в аналитических прописях, и, кроме того, полнота осаждения обычно контролируется добавлением небольшого количества осадителя в прозрачный раствор над отстоявшимся осадком до фильтрования.

**Чистота осадка.** Образование осадков является сложным физико-химическим процессом, закономерности протекания которого раскрыты не полностью. Образование незагрязненных крупнокристаллических осадков является необходимым условием получения точных ре-

зультатов в гравиметрическом анализе. *Крупнокристаллические осадки получаются более чистыми*, чем мелкокристаллические или аморфные, так как имеют менее развитую поверхность и поэтому адсорбируют меньше примесей и, кроме того, крупнокристаллические осадки *легко фильтруются*. Мелкокристаллические осадки могут забивать поры фильтра, и тогда скорость фильтрования падает практически до нуля. Таким образом, для получения чистых, легко фильтрующихся осадков необходимо предусмотреть условия осаждения, при которых образуются крупные кристаллы.

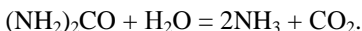
Образование осадка начинается с формирования зародышей или центров кристаллизации – мельчайших образований по размерам, сравнимых с размерами молекул или несколько большими. Рост этих образований в растворе приводит к появлению более крупных частиц, которые и выпадают в осадок. Таким образом, *на размер кристаллов оказывают влияние относительные скорости двух основных процессов: скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов*. При небольшой скорости образования центров кристаллизации по сравнению со скоростью роста кристаллов в растворе будет происходить образование небольшого числа крупных кристаллов. Если же скорость образования центров кристаллизации будет превышать скорость роста кристаллов, в растворе образуется большое число мелких кристаллов.

Осаждение в количественном анализе почти всегда ведут из кислых растворов. Осадителями часто являются анионы слабых кислот, концентрацию которых можно регулировать изменением рН раствора. Так, например, если в подкисленный раствор соли кальция ввести щавелевую кислоту, то никакого осадка не выпадает, так как концентрация оксалат-иона  $C_2O_4^{2-}$  в кислом растворе недостаточна для достижения константы растворимости  $K_s$  (ПР) оксалата кальция. При добавлении в этот раствор аммиака кислотность уменьшится и концентрация  $C_2O_4^{2-}$ -ионов увеличится:

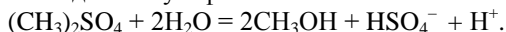


При некотором значении рН будет достигнуто произведение растворимости  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  и начнется выпадение осадка. Так как в этих условиях растворимость соли довольно высока, относительное пере-сыщение будет небольшим и осадок будет крупнокристаллическим. В конце осаждения в раствор добавляют избыток аммиака и добиваются полноты осаждения.

Еще более *эффективным приемом* равномерного введения больших концентраций осадителя является *осаждение из гомогенного раствора* (гомогенное осаждение), или *метод возникающих реакций*. В этом методе осадитель образуется в результате гидролиза специально введенного реагента в анализируемом растворе. Например, при осаждении оксалата кальция в кислый раствор, содержащий ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и щавелевую кислоту, вводят карбамид, который при нагревании медленно гидролизуетея:



Образующийся аммиак уменьшает кислотность раствора, что приводит к медленному увеличению концентрации  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов и, как следствие, к осаждению крупнокристаллического осадка оксалата кальция. Сульфат-ион в растворе по этому методу получают при гидролизе диметил- или диэтилсульфата:



Однако растворимость некоторых осадков бывает настолько малой, что ее не удастся повысить до значений, которые могли бы привести к уменьшению числа центров кристаллизации в растворе. К таким соединениям относятся, например, гидроксиды алюминия, железа и др. Эти осадки не удастся получить в виде крупнокристаллических, и они всегда осаждаются как мелкокристаллические или аморфные. *Легко фильтрующиеся аморфные осадки получают при сливании концентрированных растворов и последующем разбавлении раствора с осадком перед фильтрованием.*

**Основными причинами, вызывающими загрязнение осадков, являются процессы адсорбции и окклюзии.** Чем мельче кристаллы осадка, тем больше их суммарная поверхность и тем большее число ионов будет на них адсорбировано. С этой точки зрения в гравиметрическом анализе более предпочтительными являются крупнокристаллические, а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью. На состояние и сдвиг адсорбционного равновесия влияют температура раствора и природа адсорбирующегося иона. *При повышении температуры адсорбция уменьшается, что приводит к получению более чистых осадков.*

Исследования показали, что в первую очередь на осадке адсорбируются ионы, входящие в состав осадка. При адсорбции на ионном кристалле проявляются также некоторые другие закономерности. Из двух ионов с одинаковым зарядом преимущественно адсорбируется ион, концентрация которого больше, а при одинаковой концентрации и

разных зарядах преимущественно адсорбируется ион с более высоким зарядом. Из ионов с одинаковыми зарядами и концентрациями в первую очередь адсорбируется ион, который образует наименее растворимое или наименее диссоциирующее соединение с ионами осадка. Например, для осаждения  $SO_4^{2-}$  берут  $BaCl_2$ , а не  $Ba(NO_3)_2$ , потому что нитрат бария менее растворим и менее диссоциирован, чем хлорид, и, кроме того, нитрат с сульфатом бария образует твердые растворы, а хлорид не образует. Последняя особенность является решающей при выборе хлорида бария в качестве осадителя сульфат-ионов. Использование для этой цели  $Ba(NO_3)_2$  приводит к получению завышенных результатов.

Высказанные соображения показывают, что для получения чистых осадков *осаждение необходимо проводить из горячих растворов небольшим избытком осадителя* в присутствии аммонийных солей. *Добавление солей аммония, как и других электролитов, предотвращает образование коллоидных растворов*, но соли аммония предпочтительнее потому, что при последующем прокаливании осадка они образуют летучие продукты и таким образом их адсорбция на осадке не будет вызывать погрешности анализа.

*Для уменьшения загрязнения, за счет соосаждения часто применяют настаивание*; кристаллический осадок вместе с маточным раствором выдерживают более или менее длительное время, в течение которого в системе раствор – осадок протекают сложные физико-химические процессы, называемые старением осадка. Длительность старения или созревания различных осадков колеблется в очень широких пределах (от 0,5 до 10–20 ч), а нередко раствор с осадком рекомендуется оставить на ночь. В процессе старения происходит рекристаллизация первичных частиц, растворение мелких и рост крупных кристаллов, поскольку растворимость кристаллов с уменьшением их размера увеличивается. При этом протекает также обменная адсорбция, сущность которой заключается в замене ионов, не удаляющихся при прокаливании осадка, на ионы удаляющиеся, большей частью на ионы аммония, соли которых при прокаливании образуют газообразные продукты разложения и таким образом не вносят погрешности при взвешивании осадка. Во многих аналитических прописях рекомендуется проводить осаждение в присутствии солей аммония. Одной из основных причин такой рекомендации является создание условий для обменной адсорбции, т. е. для замены адсорбированных ионов на ионы аммония.



Наиболее радикальным средством борьбы с загрязнением осадка является *переосаждение, или повторное осаждение*. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей в полученном таким образом осадке резко снижается. Сопоставление условий, при которых достигается полнота осаждения и получается крупнокристаллический чистый осадок, показывает, что на первый взгляд они довольно противоречивы. Для достижения полноты осаждения нужна низкая температура (чтобы понизить ПР), а для получения чистых, легко фильтрующихся крупнокристаллических осадков необходимо вести осаждение из горячих растворов. Для полноты осаждения требуется избыток осадителя, а для получения чистых крупнокристаллических осадков следует ограничиваться минимальным количеством осадителя и т. д. Противоречия здесь чисто кажущиеся. Требования, относящиеся к образованию чистых крупнокристаллических осадков (горячие растворы, концентрация осадителя и т. д.), соблюдаются в начале осаждения, когда идет формирование кристаллов, а для обеспечения полноты осаждения в конце процесса следует добавить избыток осадителя. Конкретные рекомендации о количестве осадителя и других условиях осаждения обычно указываются в аналитических прописях.

Следует различать условия осаждения кристаллических и аморфных осадков. В случае образования кристаллических осадков их осаждение проводят из сильно разбавленных растворов разбавленным раствором осадителя, который прибавляют по каплям в начале осаждения. Осаждение ведут из горячих растворов, и для образования крупных кристаллов раствор медленно охлаждается до комнатной температуры.

Осаждение аморфных осадков также ведут из горячих растворов, но при быстром добавлении концентрированного раствора осадителя. Для укрупнения коллоидных частиц добавляют электролиты, и фильтрование осадка проводят сразу из горячих растворов. Необходимо проверять полноту осаждения, добавив после образования осадка по стенке стакана 1–2 капли раствора осадителя. Отсутствие помутнения в месте падения капель указывает на полноту осаждения.

**Промывание осадков.** *Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки промывают непосредственно на фильтре. Аморфные студенистые осадки обычно перед перенесением на фильтр промывают декантацией, сливая прозрачную жидкость над осадком через фильтр и снова взмучивая осадок промывной жидкостью и опять ее*

сливая. Промывание декантацией часто применяют при пересаживании. При этом первичный осадок совсем не переносят на фильтр, а после промывания декантацией растворяют и пересаживают, не забывая, разумеется, и ту небольшую массу осадка, которая могла оказаться на фильтре при промывании декантацией.

Осадок на фильтре промывают небольшими порциями промывной жидкости, так как при одном и том же общем объеме промывных вод многократная промывка небольшими порциями является более эффективной, чем при меньшем числе раз большими порциями жидкости.

В качестве промывной жидкости только в редких случаях применяют воду. Обычно берут раствор соли аммония, имеющей общий ион с осадком, разбавленный раствор аммиака или азотной кислоты или какого-либо другого электролита. *При выборе промывной жидкости учитываются растворимость осадка, возможность гидролиза при промывании и склонность осадка к пептизации. Чтобы уменьшить потери при промывании осадка за счет растворимости, в промывную жидкость вводят электролит, имеющий общий ион с осадком.* По правилу ПР присутствие в растворе общего иона будет понижать растворимость осадка. Гидролизующиеся осадки промывают раствором реагента, подавляющего гидролиз, или неводным растворителем (часто спиртом), а склонные к пептизации осадки – раствором соли аммония или другого подходящего электролита. В качестве промывной жидкости иногда применяют насыщенный раствор соединения, выделенного в осадок. Например, осадок  $\text{PbSO}_4$  промывают насыщенным раствором этого соединения.

### 13.3. Гравиметрическая форма

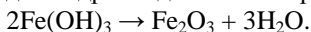
На заключительной стадии анализа осадок (форму осаждения) после фильтрования и промывания высушивают или прокалывают и получают в результате такой термической обработки гравиметрическую форму – соединение, пригодное для взвешивания. Высушивание или прокалывание осадка продолжают до тех пор, пока его масса не станет постоянной, что обычно рассматривается как критерий достигнутой полноты превращения формы осаждения в гравиметрическую форму определяемого компонента, к которой также предъявляется ряд требований.

1. Гравиметрическая форма должна соответствовать определенной химической формуле, так как только тогда можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе.

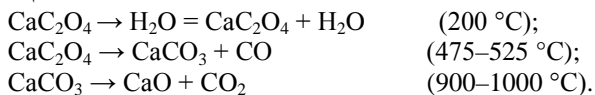
2. Гравиметрическая форма на воздухе при обычной температуре должна оставаться устойчивой, т. е. не быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающего воздуха. Кроме того, она не должна изменяться при более высоких температурах (от 600 до 1000 °С).

3. Относительная молекулярная масса гравиметрической формы должна быть по возможности большей, а содержание определяемого элемента в ней возможно, меньшим. В этом случае относительная погрешность определения в меньшей степени влияет на результаты анализа.

В зависимости от физико-химических свойств осадка при прокаливании он остается неизменным или претерпевает существенные химические превращения. Неизменным при прокаливании остается, например, сульфат бария. Осадок гидроксида железа переходит в оксид:



Еще более сложные превращения могут происходить с оксалатом кальция:



В зависимости от температуры прокаливании можно получить  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{CaO}$  или их смесь. Если в результате прокаливании будет получена смесь  $\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$  с неизвестным соотношением компонентов, то расчет результата анализа по массе осадка будет невозможен. Отсюда вытекает главное требование к гравиметрической форме: необходимость точного соответствия ее состава определенной химической формуле, так как только тогда по массе осадка можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе. Гравиметрический анализ является одним из наиболее старых и наиболее точных методов анализа. Гравиметрические методы применяют при анализе фармацевтических препаратов, таких, как сульфат натрия, сульфат хинина, хлоргидрат хинина, гидробромид тиамин и др. Наиболее часто методы гравиметрического анализа используют при определении количеств летучих веществ, воды и зольности препаратов.

Применение гравиметрического метода ограничивается растворимостью осадка и чувствительностью аналитических весов, а также длительностью проведения анализа, что является основным недостатком метода.

#### 13.4. Посуда и оборудование в гравиметрическом анализе

В гравиметрическом анализе для проведения количественных определений применяют следующее оборудование и химическую посуду.

1. *Химические колбы и стаканы.* Используются тонкостенные химические колбы и стаканы с целью быстрого нагревания или охлаждения растворов (рис. 13.1).

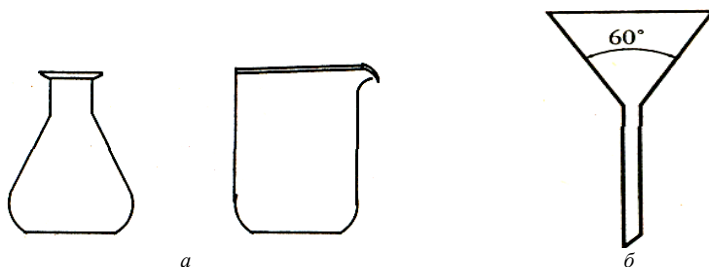


Рис. 13.1 Колба коническая (а) и стакан (б) воронка

В гравиметрическом анализе используются стаканы емкостью 100, 200 и 400 мл для осаждения из растворов. Химические колбы и стаканы нельзя непосредственно нагревать на открытом пламени горелки. Их нагревают, ставя на металлическую асбестированную сетку.

2. *Часовые стекла* применяют для взятия навески или накрывают стаканы и колбы.

3. *Воронки* применяют для фильтрования и промывания осадков.

4. *Промывалка* применяется для смывания осадка со стенок стакана, часового стекла, фильтра, бюкса.

5. *Стеклянные палочки* применяют для перемешивания жидкости, для перенесения жидкости при фильтровании.

6. *Бюксы* представляют собой маленькие стаканчики с пришлифованной стеклянной крышечкой (рис. 13.2).

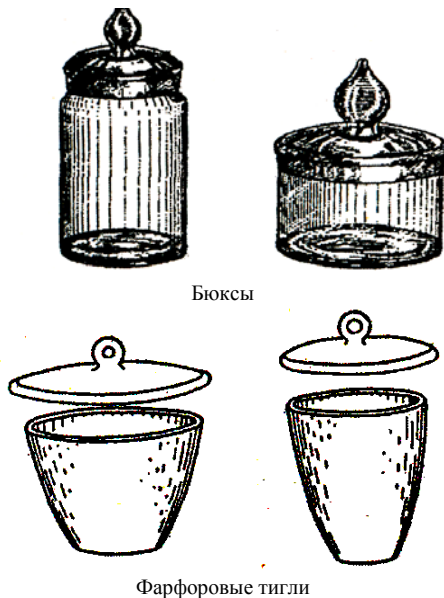


Рис. 13.2. Бюксы и фарфоровые тигли

Применяются для определения влажности веществ, а также для взвешивания твердых и жидких веществ.

7. *Фарфоровые тигли* употребляют для прокаливания осадков. Наиболее удобны низкие тигли с широким дном. Для очистки тиглей от плотно приставших к ним осадков рекомендуется налить в него концентрированный раствор азотной или соляной кислоты и осторожно нагреть под тягой. Если тигель не отмывается, то используют смесь из трех частей соляной кислоты и одной части азотной (царская водка). Тигель нельзя применять для точных аналитических работ, если его не удастся очистить от осадков. Новый тигель перед применением всегда прокаливают в муфельной печи несколько часов до постоянной массы. Надписи на тиглях делают на дне с внешней стороны с помощью насыщенного раствора хлорида железа(III) и затем прокаливают несколько минут для закрепления надписей. В фарфоровых тиглях нельзя сплавлять вещества с карбонатом натрия и щелочами, проводить работу с плавиковой кислотой. В этом случае их заменяют платиновыми.

8. *Тигельные щипцы*. Тигли переносят специальными щипцами, имеющими плоские, загнутые кверху концы. Перед употреблением щипцов концы их прокаливают на газовой горелке. Тигель захватывают щипцами за края, а не обхватывают его (рис. 13.3).

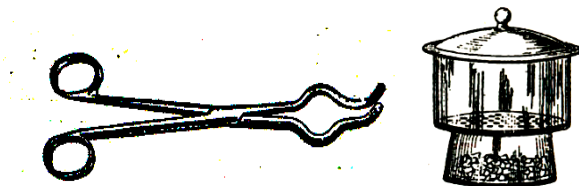


Рис. 13.3. Тигельные ножницы и эксикатор

9. *Эксикаторы*. Эксикаторы служат для хранения веществ, которые могут поглощать влагу из воздуха. Тигли или бюксы с высушенными или прокаленными веществами охлаждают в эксикаторах до комнатной температуры. Эксикатор представляет собой толстостенный стеклянный сосуд с шлифованной плотно закрывающейся крышкой. Между верхней и нижней частью эксикатора расположен фарфоровый вкладыш с отверстиями, на котором размещают бюксы и тигли. На дно эксикатора помещают вещества, хорошо поглощающие влагу: прокаленный хлорид кальция, оксид фосфора(V) или концентрированную серную кислоту (рис. 13.3).

10. *Электрические сушильные шкафы* применяются для сушки химической посуды, осадков или образцов анализируемого вещества. Температура в них регулируется автоматически в пределах 20–250 °С.

11. *Электрические муфельные печи* служат для прокаливания осадков в тиглях. В этих печах может быть достигнута температура от 800 до 1200 °С (рис. 13.4).

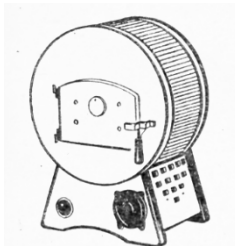


Рис. 13.4. Электрическая муфельная печь

12. *Ступки фарфоровые и агатовые* употребляют для измельчения проб (рис. 13.5).

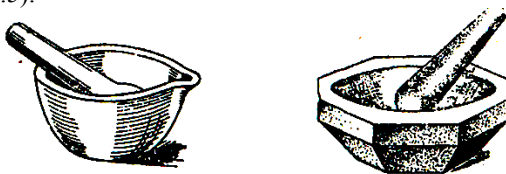


Рис. 13.5. Фарфоровая ступка с пестиком и агатовая ступка с пестиком

Ступку заполняют веществом не больше чем на  $1/3$  объема. Осторожными ударами пестика разбивают крупные куски вещества, доводя их до размеров горошины, затем медленно растирают круговыми движениями. По мере измельчения скорость движения пестика увеличивают, но таким образом, чтобы частицы вещества не выбрасывались из ступки.

### 13.5. Техника выполнения операций в гравиметрическом анализе

1. *Отбор средней пробы.* Отобранный образец измельчают в ступке, перемешивают и берут навеску для анализа.

2. *Взвешивание.* На технических весах взвешивают ориентировочно необходимую массу вещества, которую уточняют на аналитических весах. Навеску взвешивают на часовом стекле или в бюксе и высыпают в стакан. Определяют массу пустого часового стекла и бюкса или по разности масс заполненной и пустой посуды определяют величину навески.

3. *Растворение навески.* Навеску растворяют в дистиллированной воде. При медленном растворении вещества содержимое стакана нагревают на асбестовой сетке или в водяной бане. Необходимо следить за тем, чтобы не происходило бурного выделения газов или сильного кипения.

4. *Осаждение* проводят в химическом стакане, так как из колбы невозможно полностью извлечь осадок.

5. *Фильтрование и промывание* осадка. Фильтрование проводят через стеклянные или бумажные беззольные фильтры. Складывают фильтр и помещают его в воронку как показано на рис. 13.6.

Стеклянные фильтры применяют для фильтрования крупнокристаллических, бумажные – для мелкокристаллических и аморфных

осадков. Беззольные бумажные фильтры при сжигании дают столь незначительное количество золы (порядка 0,0001 г), что при расчете ее массой пренебрегают. Точная масса золы, образующейся при сжигании таких фильтров, указана на каждой пачке. Беззольные фильтры бывают разного диаметра и различаются по плотности бумаги. Наиболее **плотные фильтры** обернуты **голубой** лентой; **наименее плотные** – **черной** или **красной** лентой; **средней плотности** – **белой** лентой. **Аморфные осадки фильтруют через фильтры с малой плотностью, кристаллические – со средней и большой плотностью.**

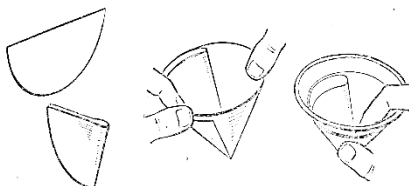


Рис. 13.6. Складывание фильтра и помещение его в воронку

Выбрав фильтр требуемой плотности и размера, его аккуратно складывают и укладывают так, чтобы он плотно прилегал к воронке, меняя, если надо, угол сгиба фильтра. Фильтр должен не доходить до верхнего края воронки на 5–10 мм. Расправляют фильтр и смачивают водой, затем плотно прижимают его большим пальцем правой руки к стенкам воронки так, чтобы между стеклом и бумагой не оставалось пузырьков воздуха. Неправильно вложенный фильтр замедляет фильтрование. При заполнении фильтра водой до краев она должна стекать тонкой струей и быстро заполнить трубку воронки. Если же вода будет медленно стекать по капле, необходимо сменить фильтр на новый.

Воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива, под которое подставляют стакан для сбора фильтрата. При сливании жидкости на фильтр пользуются стеклянной палочкой, которую применяли для перемешивания в процессе осаждения. Палочку вынимают из стакана и держат левой рукой в вертикальном положении над воронкой. Нижний конец палочки не должен касаться жидкости на фильтре. Правой рукой берут стакан с фильтруемой жидкостью, плотно прикладывают носик стакана к палочке и осторожно сливают жидкость так, чтобы прозрачная жидкость над осадком не взмутилась. Не следует заполнять фильтр до краев, а уровень жидкости должен быть ниже края бумаги на 3–5 мм. Каждый раз палочку опускают обратно в стакан и ждут, пока



жидкость не стечет с фильтра, затем снова наливают жидкость. Когда большая часть жидкости будет слита с осадка на фильтр и на дне останется осадок с небольшим количеством жидкости, приступают к промыванию осадка путем декантации (рис. 13.7).

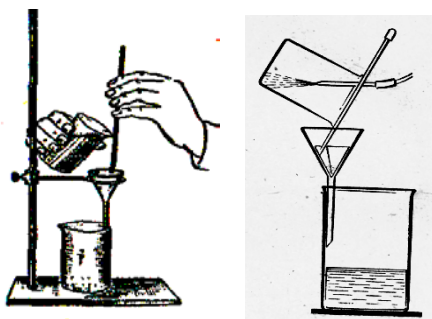


Рис. 13.7. Фильтрация через бумажный фильтр и смывание осадка со стенок стакана на фильтр

Фильтрация через бумажный фильтр жидкости из промывалки направляют таким образом, чтобы она смыла со стенок стакана приставшие к ним частицы. После этого осадок взмучивают и дают отстояться, пока осадок не соберется на дне стакана и жидкость над осадком не станет почти прозрачной. Жидкость переносят на фильтр. Эту операцию проводят 3–4 раза. Когда промывание декантацией закончено, осадок количественно переносят на фильтр. С этой целью осадок смешивают с промывной жидкостью и раствор вместе с частицами осадка переливают по палочке на фильтр. Частицы, плотно приставшие к стенкам стакана, удаляют потиранием стеклянной палочкой с резиновым наконечником или маленькими кусочками беззольной фильтровальной бумаги, которые затем кладут на фильтр с осадком. Стакан и палочку ополаскивают промывной жидкостью и выливают ее в воронку с осадком. После этого немедленно приступают к промыванию осадка на фильтре.

Промывают осадок с помощью промывалки, направляя струю промывной жидкости так, чтобы струя не падала на осадок с большой силой. Промывают 4–5 раз, каждый раз давая жидкости стечь. После этого проверяют полноту промывания осадка. С этой целью под воронку подставляют пробирку и собирают в ней промывные воды. В промывных водах проверяют присутствие тех ионов, от которых отмывают

осадок. Промывание осадка заканчивают, если промывные воды перестают давать положительную реакцию на отмываемые ионы.

Если осадок не будет прокаливаться в муфельной печи, а будет сушиться в сушильном шкафу, его отфильтровывают через стеклянный фильтр под вакуумом.

6. *Высушивание и прокаливание осадка.* Складывают фильтр с осадком и помещают его в тигель (рис. 13.8).

Фильтр с осадком на воронке помещают на 20–30 мин в сушильный шкаф с температурой 90–105 °С. При более высокой температуре фильтр может обуглиться и разрушиться при вынимании из воронки. Если фильтр не требуется сжечь в тот же день, его можно не помещать в сушильный шкаф, так как он высохнет и при комнатной температуре.

После подсушивания фильтр с осадком помещают в фарфоровый или платиновый тигель. Приступая к прокаливанию, необходимо знать массу пустого тигля и иметь уверенность в том, что масса тигля при прокаливании не изменится. Для этого тигель предварительно доводят до постоянной массы, т.е. прокаливают в тех самых условиях, при которых в дальнейшем будут прокалывать осадок.

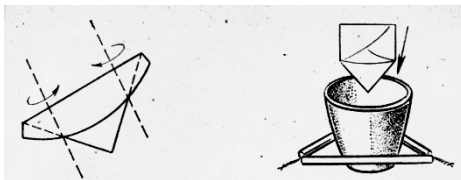


Рис. 13.8. Складывание фильтра с осадком и помещение его в тигель

Температура и время прокаливания осадка зависят от его состава и количества. При прокаливании осадка на горелке тигель с осадком вставляют в фарфоровый треугольник и кладут треугольник на кольцо штатива. Нагревание проводят очень осторожно и не допускают воспламенения фильтра. Иногда полное прокаливание осадка на обычной газовой горелке не достигается, тогда осадок прокаливают в муфельной печи.

После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем опять помещают в муфельную печь на 15–20 мин, охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают. Прокаливание повторяют до тех пор, пока не доведут тигель с осадком до постоянной массы. Если разность между двумя последними взвешиваниями не превышает

0,0002 г, то считают, что достигнуто постоянство массы. В противном случае прокаливание с последующим взвешиванием повторяют еще раз.

### 13.6. Расчеты в гравиметрическом анализе

Если  $m$  – масса гравиметрической формы, например  $\text{BaSO}_4$ , а в результате анализа требуется определить массу серы  $S$ , то результат можно рассчитать по простой пропорции. Обозначим молярную массу  $\text{BaSO}_4$  как  $M$  ( $\text{BaSO}_4$ ), молярную массу  $S$  как  $M(S)$ . Составим пропорцию:

из  $M$  ( $\text{BaSO}_4$ ) г  $\text{BaSO}_4$  получается  $M(S)$  г  $S$

«  $m$  ( $\text{BaSO}_4$ ) « « «  $x$  «  $S$

Решая эту пропорцию, получаем

$$x = m(\text{BaSO}_4)M(S)/M(\text{BaSO}_4).$$

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называется *фактором пересчета*, или *гравиметрическим фактором* (множителем), или просто *фактором* и обозначается буквой  $F$ . Следовательно, массу ( $x$ ) определяемого вещества в общем виде можно записать:

$$x = mF,$$

где  $m$  – масса осадка (или масса гравиметрической формы), г. Значения факторов пересчета имеются в специальных таблицах или их рассчитывают.

При вычислении гравиметрического фактора необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого вещества и гравиметрической формы, с тем, чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым.

$F = \nu_1 M$  (определяемого вещества)/ $\nu_2 M$  (гравиметрической формы).

Равенство этого числа атомов обеспечивают коэффициенты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  соотношения. Например, при расчете содержания Mg по массе  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  фактор пересчета будет равен

$$F = 2M(\text{Mg})/M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7),$$

что легко получается из пропорции:

$$2M(\text{Mg}) - M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7).$$

Несколько более сложные соотношения получаются при расчете, например, содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , если гравиметрической формой является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В этом случае пропорция имеет вид

$$3M(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2M(\text{Fe}_3\text{O}_4) \text{ I}; \quad F = \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Процентное содержание определяемого элемента или соединения рассчитывают по формуле:

$$x = m \cdot F \cdot 100 \% / a,$$

где  $m$  – масса осадка, г;

$F$  – фактор пересчета;

$a$  – навеска анализируемого вещества, г.

При проведении количественного анализа обычно выполняют 2–3 параллельных определения. Если расхождение между параллельными определениями не превышает 0,0002–0,0004 г, берут среднее значение. В противном случае анализ повторяют.

## 14. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 14.1. Сущность и основные понятия титриметрического анализа

Титриметрический анализ заключается в измерении объема раствора реагента, затраченного на взаимодействие с определяемым компонентом. При этом концентрация реагента должна быть предварительно установлена. Зная объем прибавленного раствора и концентрацию реагирующего вещества в нем, нетрудно рассчитать количество анализируемого компонента в пробе. Расчет в данном методе анализа основан на законе эквивалентов: массы реагирующих веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

$$C_{\text{ЭКВ1}} \cdot V_1 = C_{\text{ЭКВ2}} \cdot V_2; \quad (C_{\text{ЭКВ}} = C(1/z(x))).$$

*Титр* ( $T$ ) – это число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

*Титрованный (стандартный)* раствор – это раствор, концентрация которого известна с высокой точностью. Раствор с известной концентрацией реагента называется *рабочим* или *титрантом*.

*Титрованием* – это процесс прибавления рабочего (титрованного) раствора к анализируемой пробе. Титрование необходимо продолжать до *точки эквивалентности*, т. е. до того момента, когда реагирующие между собой вещества окажутся в эквивалентных количествах. Точку эквивалентности устанавливают с помощью химических индикаторов – веществ, способных изменять свою окраску в точке эквивалентности, или с помощью специальных приборов. В титриметрическом анализе **не может быть** использована **любая** химическая реакция.

**Реакций, применяемые в титриметрии, должны удовлетворять следующим требованиям:**

- 1) реакция должна протекать количественно;
- 2) реакция должна идти с большой скоростью;
- 3) реакция не должна осложняться протеканием побочных реакций;
- 4) должен существовать способ определения окончания реакций.

Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

#### **14.2. Состав растворов и посуда в титриметрическом анализе**

В титриметрическом анализе для выражения состава растворов используют молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента, а также готовят заданные растворы из растворов с массовой долей.

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

*Концентрация* – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объема раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

*Массовая доля вещества ( $\omega$ )* – отношение массы данного вещества  $m(x)$  в растворе к массе всего раствора  $m(p\text{-ра})$ :

$$\omega(x) = m(x) / m(p\text{-ра}).$$

Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях или в %.

*Объемная доля вещества ( $\varphi$ )* выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси.

$$\varphi(x) = V(x) / V(p\text{-ра}).$$

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты – 10 %), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые %).

Молярная доля растворенного вещества ( $\chi$ ) численно равна отношению химического количества растворенного вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси.

$$\chi(x) = n(x) / \sum n_i$$

Молярная концентрация  $C(x)$  показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:  $C(x) = n(x) / V(\text{р-ра})$ .

Молярная концентрация эквивалента  $C(1/z(x))$  (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x)) / V(\text{р-ра})$$

Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода  $\text{H}^+$ . Титр и молярная концентрация эквивалента связаны между собой уравнением:

$$C(1/z(x)) = T \cdot 1000 / M(1/z(x))$$

Все растворы с заданной концентрацией в титриметрическом анализе готовят в мерных колбах определенного объема. В зависимости от способа приготовления титранты (рабочие растворы) бывают **стандартные** или приготовленные и **стандартизированные** или установленные. Стандартные растворы готовят точной концентрации из фиксаналов или растворением точной навески чистого вещества в определенном объеме воды (рис. 14.1).

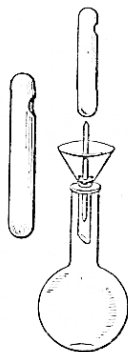


Рис. 14.1. Приготовление рабочего раствора из фиксанала

Но многие растворы (например,  $\text{HCl}$ ) приготовить таким способом нельзя. Поэтому готовят раствор титранта приблизительной концен-

трации, а затем его стандартизируют, т. е. устанавливают точную концентрацию по стандартному раствору.

Иногда для выражения точной концентрации рабочего раствора пользуются поправочным коэффициентом  $K$ , который равен отношению экспериментально найденной точной молярной концентрации эквивалента рабочего раствора к предполагаемой молярная концентрация эквивалента

$$K = C_{\text{экс}}(1/z(x)) / C_{\text{пред}}(1/z(x)).$$

Поправочный коэффициент показывает, на какое число следует умножить предполагаемую молярную концентрацию эквивалента, чтобы получить его точную концентрацию.

Для точного измерения объемов в титриметрическом анализе используются мерные колбы, мерные пипетки и бюретки (рис. 14.2), а для приблизительных измерений применяются мерные цилиндры, мензурки и мерные пробирки.

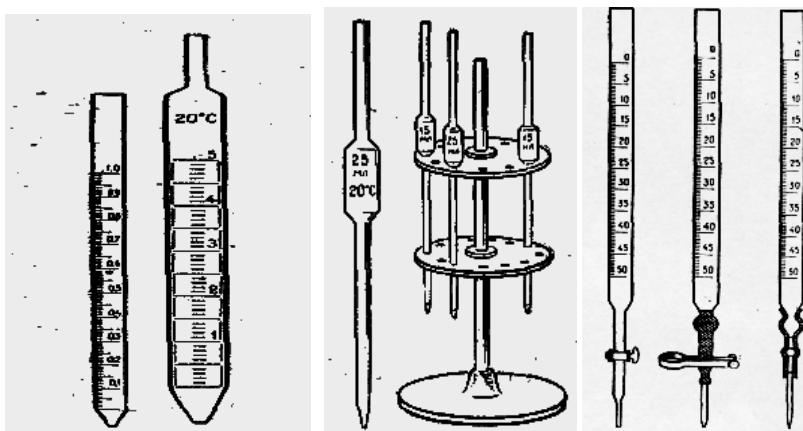


Рис. 14.2. Градуированные пипетки. Пипетки Мора. Бюретки с различными затворами

Прозрачные жидкости отмеривают по нижнему краю мениска, а окрашенные ( $\text{KMnO}_4$ ) – по верхнему (рис. 14.3).

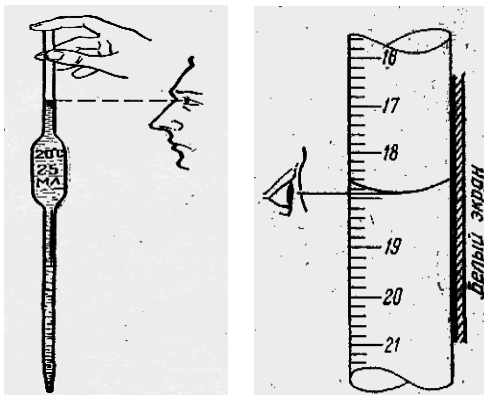


Рис. 14.3. Заполнение пипетки Мора жидкостью и наблюдение за положением мениска раствора в бюретке

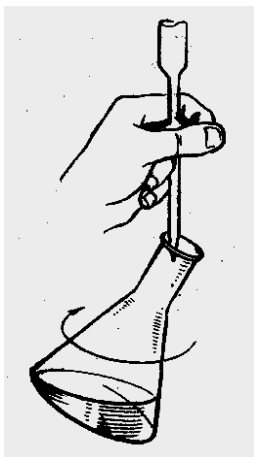


Рис. 14.4. Выполнение титрования

### 14.3. Приемы (способы) титрования

Различают несколько способов (приемов) выполнения титриметрического анализа: прямое титрование, обратное титрование и титрование заместителя.

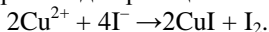


*Прямое титрование* состоит в непосредственном прибавлении рабочего раствора к пробе с определяемым веществом. Например, пусть требуется определить концентрацию гидроксид-ионов в растворе. Возьмем рабочий раствор хлороводородной кислоты и будем прибавлять его к исследуемой пробе. При этом происходит реакция нейтрализации  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

Точку эквивалентности можно установить с помощью любого кислотно-основного индикатора, например лакмуса. Первая избыточная капля раствора хлороводородной кислоты вызовет изменение окраски индикатора от синей к красной. Измерив, объем прибавленного реагента и зная его концентрацию, легко можно вычислить содержание ионов  $\text{OH}^-$  в пробе.

*Обратное титрование* основано на использовании двух рабочих растворов. Сначала к анализируемой пробе приливают точно измеренное количество первого рабочего раствора, в котором содержится реагент, взаимодействующий с определяемым веществом. Непрореагировавший избыток этого реагента оттитровывают с помощью второго рабочего раствора. Метод обратного титрования применяют в тех случаях, когда исследуемое вещество обладает повышенной летучестью.

В некоторых вариантах титриметрического анализа сначала проводят реакцию определяемого вещества с каким-либо реагентом, а затем титруют один из продуктов этой реакции. Такой способ называется *титрованием заместителя (косвенное титрование)*. Например, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют избыток KI. Происходит реакция



Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия.

#### 14.4. Классификация титриметрических методов анализа

Титриметрические методы анализа классифицируют по типу выполняемых химических реакций. При этом различают методы нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования.

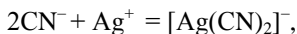
*Метод нейтрализации* применяется для определения кислот и оснований. В качестве реагентов в этом методе используются растворы сильных минеральных кислот (при анализе оснований) и щелочей (при анализе кислот). Основу метода составляет реакция нейтрализации. В методах кислотно-основного титрования основной является реакция

передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекает строго стехиометрически. При этом происходит реакция нейтрализации  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

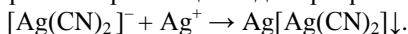
*Метод осаждения* объединяет те случаи определений, при которых в результате взаимодействия реагента с исследуемым веществом образуется малорастворимое соединение, например:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$  или  $\text{PbSO}_4$ .

*Метод комплексообразования* основан на использовании реакций, сопровождающихся образованием комплексных соединений. Эта группа методов объединяется под общим названием **комплексометрия**.

Например, для определения цианид-ионов  $\text{CN}^-$  часто используют реакцию:



в результате которой образуется устойчивый комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Если к раствору, содержащему ионы  $\text{CN}^-$ , прибавлять нитрат серебра, то сначала жидкость остается совершенно прозрачной. После точки эквивалентности первая избыточная капля реагента приводит к выпадению малорастворимого аргентоцианида серебра:

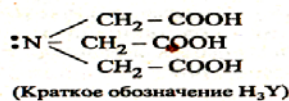


Особенностью комплексометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней *используются специфические вещества – комплексоны*, образующие с определяемыми реагентами (катионами металлов) так называемые хелатные (внутрикомплексные) соединения.

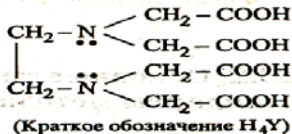
Комплексометрия находит широкое применение в практике медико-биологического, санитарно-гигиенического и фармацевтического анализа. Она применима *для определения содержания многих элементов в живых организмах* (тканях и биологических жидкостях); в сочетании с другими методами аналитической химии *позволяет судить о степени экологической опасности*, возникающей в результате загрязнения окружающей среды металлами и их соединениями в виде отходов промышленного производства (анализ почвы, промышленных сточных вод); *используется для санитарно-гигиенической оценки воды* (комплексометрическое определение жесткости воды). Некоторые комплексоны *применяют как консерванты при хранении крови и для выведения из организма ионов токсичных металлов, радиоактивных изотопов и продуктов их распада*.

**Комплексоны** – это вещества, относящиеся к группе аминокполи-карбоновых кислот. Примерами таких соединений являются:

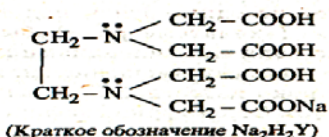
Комплексон I  
(нитрилотриуксусная  
кислота – НТА)



Комплексон II  
(этилендиаминтетрауксусная  
кислота – ЭДТУК)



Комплексон III  
(динатриевая соль ЭДТУК,  
ЭДТА,  
торговое название – трилон Б).

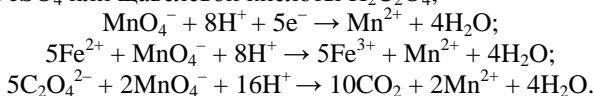


Эти и подобные им третичные амины, содержащие карбоксильные кислотные группы, образуют устойчивые хелатные соединения с ионами почти всех металлов. В связи с этим комплексонометрическое титрование используется для количественного определения различных катионов в растворе. При соответствующем выборе условий с помощью комплексонометрии можно определить в одном растворе до пяти катионов, что не позволяют сделать другие методы титриметрического анализа. Метод обладает высокой чувствительностью (до  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), точен и прост, имеет высокую избирательность. Рабочие растворы устойчивы. При количественных определениях применяется *прямое*, *обратное* и *косвенное* (заместительное) титрование. Для установления точки эквивалентности имеется набор цветных индикаторов и разработаны физико-химические методы индикации. С помощью последних можно обнаруживать элементы, для которых не найдены цветные индикаторы, а также определять последовательно несколько элементов в одном растворе без предварительного химического разделения. В таких случаях используют *потенциометрическое*, *кондуктометрическое*, *фотометрическое* и некоторые другие виды титрования комплексоном.

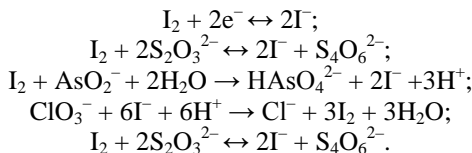
**С помощью метода окисления-восстановления** устанавливают содержание окислителей и восстановителей в растворе. В качестве реагентов в этом методе наиболее часто применяют  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе ряда мето-

дов титриметрического анализа, которые объединяются под общим названием **оксидиметрия**. В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислителей и восстановителей. Все методы оксидиметрии классифицируют в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе, на следующие виды:

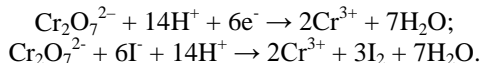
1) *перманганатометрия*: основным титрантом служит раствор  $\text{KMnO}_4$ ; в паре с ним обычно используются растворы сульфата железа(II)  $\text{FeSO}_4$  или щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;



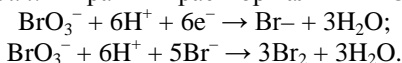
2) *йодометрия*: титранты – растворы йода и тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;



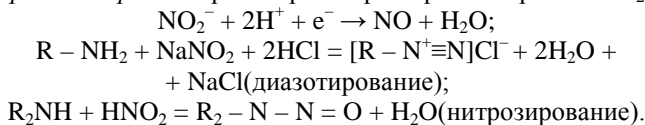
3) *хроматометрия*: основной титрант – раствор дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;



4) *броматометрия*: титрант — раствор калия  $\text{KBrO}_3$ ;



5) *нитритометрия*: титрант – раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ .



Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в растворах или смесях разнообразные восстановители: соединения железа(II), олова(II), сульфиты, сульфиды, арсениды, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабочих растворов восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлориты, бром, броматы, йод, йодаты, пероксид водорода и др. Особенно широко в практике

клинических и санитарно-гигиенических исследований применяют перманганатометрическое и иодометрическое титрование.

К реакциям, используемым в оксидиметрии, предъявляются требования, заключающиеся в том, что реакция при титровании должна протекать быстро и необратимо с образованием продуктов строго определенного состава, не должна сопровождаться побочными взаимодействиями и должен существовать способ фиксирования конца реакции. Этим требованиям удовлетворяет лишь незначительная часть из огромного числа ОВ реакций. Для оксидиметрического титрования подбирают окислительно-восстановительные пары так, чтобы разность их стандартных окислительных потенциалов была не ниже 0,4–0,5 В. В противном случае при титровании отсутствует резкий скачок потенциала вблизи эквивалентной точки.

В оксидиметрии применяются различные методы определения точки эквивалентности. Например, в перманганатометрии она фиксируется по изменению окраски титруемого раствора, вызываемому избытком окрашенного рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  (так называемое *безиндикаторное* титрование). В иодометрии точку эквивалентности устанавливают с помощью индикатора крахмала, специфически реагирующего с иодом. В оксидиметрии применяют и специальные *редокс-индикаторы* (например, дифениламин), которые изменяют свою окраску в зависимости от значения окислительного потенциала, подобно тому, как кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора.

#### 14.5. Кислотно-основное титрование. Выбор индикатора

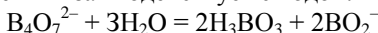
В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекает строго стехиометрически.

В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т. д.) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/л или сильных оснований ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и т. д.) той же концентрации. Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколько угодно долго. Растворы щелочей также устойчивы, однако их рекомендуется хранить в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо также

учитывать, что растворы щелочей поглощают диоксид углерода из воздуха.

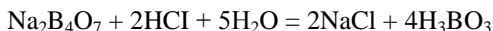
Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ. Для стандартизации раствора кислоты часто используется карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода) или декагидрат тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура).

Бура при растворении взаимодействует с водой:



и образовавшийся метаборат титруют кислотой:  $\text{BO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3$ .

Таким образом, на 1 моль буры при титровании расходуется 2 моль  $\text{H}^+$ :

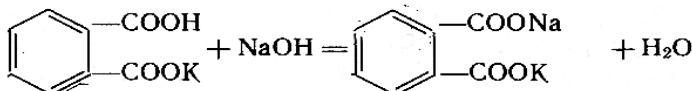


и молярная масса эквивалента буры равна:

$$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,42/2 = 190,71 \text{ г/моль.}$$

Достоинством буры как вещества для установки титра является большая молярная масса эквивалента.

Раствор щелочи стандартизируют по гидрофталату калия



и другим веществам (щавелевой кислоте, бензойной кислоте и т. д.).

Если молярная концентрация эквивалента кислоты точно известна, этот раствор можно использовать для установления концентрации щелочи. Так же поступают и при определении концентрации кислоты, если известна концентрация щелочи.

Значительно сокращает затраты времени на приготовление титрованных растворов применение специальных ампул, выпускаемых промышленностью (фиксаналов). Фиксаналы содержат точно известное количество вещества. Растворение или разбавление содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получить титрованный раствор.

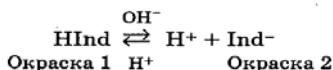
**Выбор индикатора.** Для обнаружения точки эквивалентности в титриметрическом анализе применяют индикаторы (от лат. *indicare* – показывать, обнаруживать). В первых титриметрических определениях (1729) в качестве основания использовали карбонат калия (поташ) и точку эквивалентности устанавливали по прекращению выделения газа. Впоследствии в методе кислотно-основного титрования наиболее широкое распространение получили цветные индикаторы, окраска

которых зависела от pH раствора. Первое титрование с применением цветного индикатора выполнил У. Льюис в 1767 г. и первым индикатором, использованным для этой цели, был лакмус, хотя индикаторные свойства различных растительных экстрактов были известны значительно раньше. Позже в практике титриметрического анализа стали применять синтетические индикаторы: сначала фенолфталеин, а затем азокрасители и другие соединения. Использование синтетических индикаторов позволило существенно повысить точность титриметрических методов анализа, так как растительные экстракты, представляющие собой смесь различных природных веществ, имели ограниченную устойчивость и не всегда давали воспроизводимые результаты. Из растительных экстрактов до настоящего времени сохранили определенное значение лишь лакмус и куркума, применяемые главным образом для качественных испытаний.

Индикаторы кислотно-основного титрования – это сложные органические вещества, которые способны изменять свою окраску в зависимости от pH раствора. Известно около 200 кислотно-основных индикаторов, относящихся к различным классам органических соединений. Наиболее широкое распространение получили индикаторы группы трифенилметана (фенолфталеин, тимолфталеин, феноловый красный, кристаллический фиолетовый и др.) и группы азосоединений (метилоранж, метиловый красный и др.). Кроме индивидуальных, для титрования часто применяют смешанные индикаторы, представляющие собой смеси двух, трех или более индикаторов, которые дают более четкие переходы окраски при изменении pH растворов.

Механизм изменения окраски индикаторов при изменении кислотности среды обычно рассматривается с позиций ионной теории.

Согласно ионной (протолитической) теории, кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты HInd или основания IndOH, которые в растворах могут существовать в ионизированной и неионизированной формах. Эти формы окрашены в разный цвет и находятся в равновесии, зависящем от pH среды. Например, свойства кислотных индикаторов характеризуются следующим равновесием:



Изменение кислотности раствора приводит к смещению равновесия диссоциации либо вправо (увеличение pH), либо влево (уменьшение pH). Это сопровождается изменением соотношения молекулярной и

ионной форм индикатора и, следовательно, изменением окраски раствора.

Для большинства кислотно-основных индикаторов интервал перехода окраски составляет примерно 2 ед. рН: от  $\text{pH}_1 = \text{pK} - 1$  до  $\text{pH}_2 = \text{pK} + 1$ .

Кроме интервала перехода окраски, индикаторы характеризуют показателем титрования  $\text{pT}$ . **Показатель титрования  $\text{pT}$**  – это значение рН в пределах интервала перехода окраски, при котором наблюдается наиболее резкое изменение цвета индикатора и заканчивается титрование. Показатель титрования  $\text{pT}$  обычно равен рН раствора, при котором концентрации обоих окрашенных форм индикатора равны, т. е.  $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$  и тогда соблюдается равенство:  $\text{pT} = \text{pH} = \text{pK}$ .

В химических справочниках обычно указываются окраски кислотной и основной форм индикатора, значения интервала перехода окраски и методика приготовления раствора индикатора. Например, интервал перехода окраски индикатора метилоранжа (метилоранжевый) находится в пределах рН от 3,1 до 4,4. При  $\text{pH} > 4,4$  метилоранж – желтый, при  $\text{pH} < 3,1$  – розовый, в интервале от рН 3,1 до рН 4,4 окраска его постепенно изменяется из розовой в желтую. Показатель титрования метилоранжа равен 4,0. Другой индикатор – фенолфталеин – при  $\text{pH} < 8$  бесцветный, в интервале рН от 8,0 до 10,0 окраска из бледно-розовой постепенно переходит в ярко-малиновую. Показатель титрования для фенолфталеина равен 9. Интервал перехода окраски индикатора метилового красного от рН 4,4 до рН 6,2. При  $\text{pH} < 4,4$  этот индикатор имеет красный цвет, при  $\text{pH} > 6,2$  – желтый. Показатель титрования для этого индикатора равен 5. Индикаторы применяют либо в виде растворов, несколько капель, которых добавляют к испытуемому раствору, либо в виде индикаторных реактивных бумаг, представляющих собой кусочки фильтровальной бумаги, пропитанные раствором индикатора и высушенные. При определении рН на индикаторную бумагу наносят несколько капель испытуемого раствора и по окраске бумаги судят (приблизительно) о его значении. Различные индикаторы изменяют свой цвет при разных значениях рН, что позволяет подобрать во всем диапазоне шкалы подходящий индикатор или индикаторную бумагу. Часто применяют универсальные индикаторы смеси индикаторов, приобретающих различный цвет при нескольких значениях рН, что позволяет ориентировочно судить о его значении. Универсальные бумаги на обложке имеют сравнительную цветную шкалу значений рН.



Кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в области интервала перехода независимо от того, достигнута или не достигнута точка эквивалентности. Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить задолго до наступления точки эквивалентности (в недотитрованных растворах) или после нее (в перетитрованных).

Выбирают индикатор с помощью кривой титрования. Для этого на график кривой титрования наносят интервал перехода индикатора. **Линия нейтральности** – это линия при  $\text{pH}=7$ . Точку пересечения кривой титрования с линией эквивалентности называют **точкой эквивалентности**, а пересечение кривой титрования с линией нейтральности называют **точкой нейтральности**. При титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности и точка нейтральности совпадают. Резкое изменение  $\text{pH}$  в области точки эквивалентности называют **скачком титрования**. У правильно выбранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования. Если такого перекрывания нет, индикатор для данного титрования не подходит. На рис. 14.5–14.9 нанесены интервалы перехода нескольких индикаторов. Тропеолин 00 имеет интервал перехода в области  $\text{pH}$  от 1,4 до 3,2 и для данного титрования является явно не подходящим. Метиловый оранжевый с интервалом перехода от 3,1 до 4,4 частично захватывает скачок титрования и для этого титрования вполне может быть использован. Для титрования 0,01 М  $\text{HCl}$  он уже непригоден. Отличным индикатором для рассматриваемого титрования является бромтимоловый синий, интервал перехода которого находится в середине скачка титрования ( $\text{pH}$  6,0–7,6), с этим индикатором можно титровать и 0,01 М  $\text{HCl}$ . Фенолфталеин также может быть использован для данного титрования, так как его интервал перехода ( $\text{pH}$  8,2–10,0) захватывает область скачка титрования. Величину  $\text{pH}$ , при которой заканчивается титрование с данным индикатором, называют показателем титрования. Показатель титрования находится обычно в середине интервала перехода индикатора. У метилового оранжевого  $\text{pT}$  4,0, у фенолфталеина 9,0 и т. д. **Правило выбора индикатора** можно также сформулировать, пользуясь понятием  **$\text{pT}$** . **Индикатор пригоден для данного титрования, если его  $\text{pT}$  лежит в пределах скачка титрования**. Эти же приемы используют при выборе индикатора, когда сильную кислоту титруют сильным основанием.

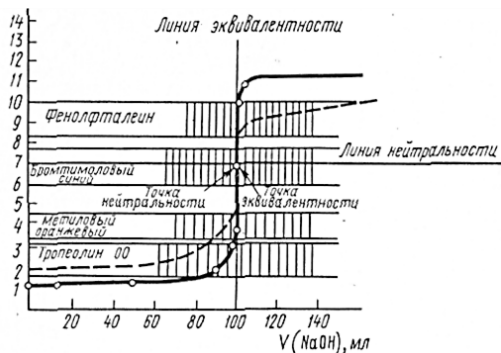


Рис. 14.5. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH

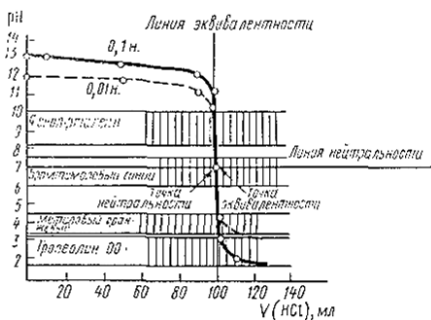


Рис. 14.6. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М NaOH 0,1 М раствором HCl

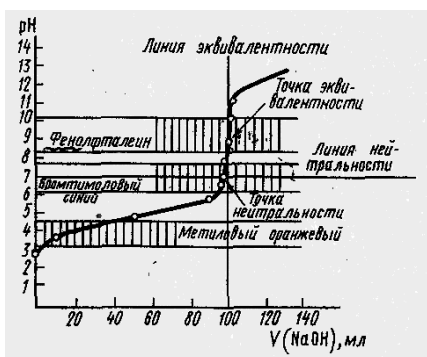


Рис. 14.7. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М CH<sub>3</sub>COOH 0,1 М раствором NaOH

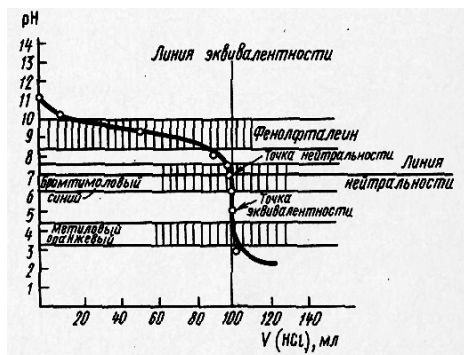


Рис. 14.8. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М  $\text{NH}_3$  0,1 М раствором  $\text{HCl}$

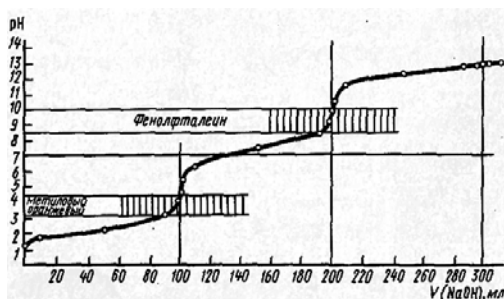


Рис. 14.9. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 М раствором  $\text{NaOH}$

Методы кислотно-основного титрования применяют в контроле производства в химической промышленности, технологии пластмасс и волокон, удобрений, в гидро- и электрометаллургии и т. д. Методами кислотно-основного титрования определяют концентрацию сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований, в том числе солей, которые рассматриваются как заряженные кислоты и основания. Объектами анализа являются неорганические и органические оксиды и кислоты – азотная, серная, соляная, фтороводородная, фосфорная, уксусная, щавелевая, салициловая и другие, неорганические и органические основания – оксиды и гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, аммиак, амины, аминокислоты и т. д. Анализируются карбонаты, фосфаты, пиррофосфаты, цианиды, сульфиды, бораты и соли многих других кислот. Содержание этих веществ обычно определяется

методами прямого титрования, хотя в некоторых случаях используются методики обратного титрования и титрования по замещению.

В целом, особенностью титриметрического метода является необходимость выбора оптимального значения рН в каждом конкретном определении.

Точность титриметрических определений составляет 0,2–0,3 %.

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М.: Вышэйш. шк., 2006. – 743.
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: учеб. пособие / Е. В. Барковский. – Минск: Выш. шк., 2004. – 351 с.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие / Е. В. Барковский [и др.]. – М.: Выш. шк., 1997. – 126 с.
4. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / З. Е. Гольбрайх. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с.
5. Ким, А. М. Органическая химия: учеб. пособие / А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
6. Князев, Д. А. Неорганическая химия: учебник для вузов / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – М.: Выш. шк., 1990. – 430 с.
7. Руководство к изучению курса «Общая и неорганическая химия»: пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И. Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
8. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Выш. шк., 2004. – 440 с.
9. Химия. Неорганическая химия: учебно-методический комплекс: О. В. Поддубная, И. В. Ковалева. – Горки: БГСХА, 2010. – 169 с.
10. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: учебник для вузов / Н. К. Цитович. – М.: Выш. шк., 1987. – 403 с.
11. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

### Дополнительная

12. Практикум по неорганической химии / В. А. Алешин [и др.]. – М.: Издат. центр «Академия», 2004. – 384 с.
13. Волков, А. И. Метод молекулярных орбиталей: учеб. пособие / А. И. Волков. – Минск: Новое знание, 2006. – 133 с.
14. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович [и др.]. – Минск: Вышэйш. шк., 2003. – 96 с.
15. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Выш. шк., 1991. – 354 с.
16. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
17. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химии: учеб. пособие / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
18. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков [и др.]. – 6-е изд., стер. – М.: Выш. шк., 2007. – 560 с.
19. Практикум по общей и биоорганической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
20. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.
21. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: учебник для вузов / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М.: Выш. шк., 1994. – 608 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
РАЗДЕЛ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	4
1. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ.....	4
1.1. Предмет и задачи химии. Химия как наука о веществах и их превращениях.....	4
1.2. Международная номенклатура неорганических соединений.....	5
1.3. Основные понятия химии.....	15
2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ.....	28
2.1. Основные понятия.....	28
2.2. Квантовые числа.....	32
2.3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней.....	36
3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ.....	38
3.1. Периодический закон и свойства элементов.....	38
3.2. Вторичная периодичность свойств элементов.....	41
3.3. Диагональное сходство.....	42
3.4. Кислотно-основные свойства.....	43
3.5. Окислительно-восстановительные свойства.....	43
4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.....	44
4.1. Сущность химической связи.....	44
4.2. Перекрывание атомных орбиталей.....	46
4.3. Механизмы образования ковалентных связей.....	48
4.4. Гибридизация атомных орбиталей.....	51
4.5. Метод молекулярных орбиталей.....	57
5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	65
5.1. Состав и структура комплексного иона (КИ). Основные положения координационной теории.....	65
5.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений.....	70
5.3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.....	72
5.4. Образование и разрушение комплексов.....	73
5.5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС.....	76
5.6. Теория кристаллического поля (ТКП).....	78
6. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	82
6.1. Основные понятия.....	82
6.2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение.....	87
6.3. Кинетическая классификация химических реакций.....	88
6.4. Факторы, влияющие на скорость реакции.....	88
6.5. Химическое равновесие.....	93
7. РАСТВОРЫ. СВОЙСТВА И СОСТАВ РАСТВОРОВ.....	97
7.1. Основные понятия. Растворимость.....	97
7.2. Термодинамика процесса растворения.....	99
7.3. Количественный состав растворов. Типы концентраций.....	102
8. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	103
8.1. Типы электролитов. Теория электролитической диссоциации.....	103
8.2. Ионные реакции.....	107
8.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).....	108
9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	110
9.1. Сущность гидролиза.....	110
9.2. Типы гидролиза.....	111
9.3. Количественные характеристики гидролиза.....	114

10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	115
10.1. Основные понятия.....	115
10.2. Классификация ОВР.....	116
10.3. Методы составления ОВР.....	117
10.4. Факторы, влияющие на протекание ОВР.....	120
10.5. Электродные потенциалы и направление ОВР.....	123
11. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ.....	131
11.1. Основные понятия: макроэлемент, микроэлемент, органоген, металлы жизни, биогенные элементы, токсиканты.....	131
11.2. Питание растений.....	136
Раздел II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	137
12. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	140
12.1. Введение. Методы качественного анализа.....	140
12.2. Классификация методов.....	142
12.3. Характеристика аналитических реакций. Дробный и систематический методы анализа.....	143
12.4. Гетерогенные равновесия и процессы.....	144
12.5. Условия образования осадков.....	147
12.6. Аналитическая классификация ионов.....	149
13. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	154
13.1. Сущность гравиметрического анализа.....	154
13.2. Форма осаждения.....	155
13.3. Гравиметрическая форма.....	162
13.4. Посуда и оборудование в гравиметрическом анализе.....	164
13.5. Техника выполнения операций в гравиметрическом анализе.....	167
13.6. Расчеты в гравиметрическом анализе.....	171
14. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	172
14.1. Сущность и основные понятия титриметрического анализа.....	172
14.2. Состав растворов и посуда в титриметрическом анализе.....	173
14.3. Приемы (способы) титрования.....	176
14.4. Классификация титриметрических методов анализа.....	177
14.5. Кислотно-основное титрование. Выбор индикатора.....	181
ЛИТЕРАТУРА.....	189

Учебное издание

**Цыганов** Александр Риммович  
**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна  
**Булак** Татьяна Васильевна

ХИМИЯ

В трех частях

Часть 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Редактор *Т. П. Рябцева*  
Технический редактор *Н. Л. Якубовская*  
Корректор *Л. С. Разинкевич*

Подписано в печать 10.06.2016. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.  
Ризография. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 10,00. Уч.-изд. л. 9,71.  
Тираж 75 экз. Заказ .

УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».  
Свидетельство о ГРИИРПИ № 1/52 от 09.10.2013.  
Ул. Мичурина, 13, 213407, г. Горки.

Отпечатано в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».  
Ул. Мичурина, 5, 213407, г. Горки.