

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УМАНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ САДІВНИЦТВА
КАФЕДРА МІКРОБІОЛОГІЇ, БІОХІМІЇ І ФІЗІОЛОГІЇ РОСЛИН

Опорний конспект лекцій
з дисципліни
НЕОРГАНІЧНА ТА АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
Галузь знань: 20 Аграрні науки та продовольство
Спеціальність: 201 Агрономія

Умань 2016

Підготував:
викладач кафедри мікробіології, біохімії і фізіології рослин:
Н.О. Ляховська

Схвалено і рекомендовано до видання навчально-методичним семінаром кафедри мікробіології, біохімії і фізіології рослин (протокол № 1 від 10 жовтня 2016 р.)

Затверджено на засіданні кафедри мікробіології, біохімії і фізіології рослин (протокол № 6 від 27.10.2016 р.)

ВСТУП

Місце і роль хімії у формуванні спеціальності "Агрономія".

Неорганічна хімія – фундаментальна наука. Знання основних законів і властивостей елементів дозволять студентам зрозуміти суть процесів в рослинах і ґрунті. Курс неорганічної та аналітичної хімії є основою для вивчення спеціальних курсів і оволодіння агрономічною спеціальністю.

Завдання вивчення курсу.

Вивчення теоретичних положень неорганічної хімії, властивостей елементів і їх сполук формує світогляд та інтелект студентів. Вивчення методів якісного і кількісного аналізу на лабораторних заняттях формує уміння і навички лабораторного експерименту, необхідні при подальшому вивченні фізіології і біохімії рослин, агрохімії, генетики і селекції.

Вимоги до знань, набутих при вивченні курсу неорганічної хімії

Вивчення неорганічної хімії передбачає:

- формування знань основних законів і теоретичних положень хімії: гідроліз, водневий показник, комплексоутворення.)
- набуття навичок хімічного експерименту;
- вміння проводити розрахунки для приготування розчинів, визначення масової частки елементи та діючої речовини в мінеральних добривах, рН ґрунтових розчинів та соку рослин.

Перелік дисциплін (розділів, тем) засвоєння яких необхідне для вивчення неорганічної та аналітичної хімії:

Фізика: Розділ I, VI. Молекулярна фізика. Математика. Біологія

Перелік дисциплін, вивчення яких опирається на знання неорганічної хімії.

Теоретичні знання неорганічної хімії є фундаментальною основою вивчення: агрономічної хімії, фізичної і колоїдної хімії, мікробіології, фізіології і біохімії рослин.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен

знати: основні поняття і закони хімії, будову атома і молекул, класи неорганічних сполук, основні поняття хімічної кінетики і термодинаміки, властивості розчинів електrolітів і неелектrolітів, хімічні властивості елементів і їх сполук, основи якісного і кількісного аналізу.

уміти: виконувати базові експериментальні роботи, розв'язувати вправи та розрахункові задачі, узагальнювати та систематизувати одержані результати, використовувати набуті профільовані знання і практичні навички з хімії для дослідження електрохімічних процесів і явищ.

ЛЕКЦІЯ 1

ВСТУП. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ

План

1. Предмет і завдання хімії
2. Основні поняття і закони хімії

1. Хімія – наука про склад, будову, властивості речовин та їхні взаємні перетворення (реакції).

Якщо в системі вихідні речовини зазнають хімічних перетворень і утворюють нові речовини – продукти реакції, то при цьому руйнуються одні зв'язки, утворюються інші і енергія системи змінюється, але в усіх випадках виконується **закон збереження енергії**:

енергія не створюється з нічого і не зникає безслідно, але може переходити з однієї форми в іншу в цілком еквівалентних кількостях.

Якщо енергія системи в результаті хімічного процесу зростає, процес називається ендотермічним, а якщо зменшується – екзотермічним.

У хімічних процесах одні речовини перетворюються в інші внаслідок перегрупування атомів, але при цьому кількість атомів кожного виду, а отже і їхня маса залишаються незмінними. З атомно-молекулярного вчення випливає **закон збереження маси**, вперше сформульований М.В.Ломоносовим у 1748 р.:

загальна маса речовин, які вступили в реакцію, дорівнює загальній масі речовин, що утворились в результаті реакції.

Поняття “атом” зародилось дуже давно (V–IVст. до н.е.). Сучасні формулювання: **атом** – це найменша хімічна неподільна частинка елемента, що бере участь у хімічних реакціях; за будовою **атом** – це електронейтральна система, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів.

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра. Атоми одного й того ж елемента мають однакові хімічні властивості. У незв'язному стані (по одному) в природі існують тільки атоми інертних газів. Всі інші елементи об'єднуються за рахунок сил хімічного зв'язку в прості (атоми одного і того ж елемента) і складні (атоми різних хімічних елементів) речовини. Прості й складні речовини в залежності від типу зв'язку можуть мати молекулярну і не молекулярну будову. Поняття “молекула” вперше введене в науку М.В.Ломоносовим.

Молекула – це найменша частинка речовини, що зберігає її хімічні властивості.

Проста речовина – це форма існування хімічного елемента у вільному стані. Простих речовин в природі більше, ніж хімічних елементів (явище алотропії).

Вивчаючи кількісний склад речовин, французький вчений Ж.Л.Прует (1799-1805) відкрив **закон сталості складу**:

яким би шляхом ми не добували речовину, склад її залишається одним і тим же.

Закон сталості складу має обмеження, оскільки одержано нові речовини, хімічний склад яких залежить від способу їх добування, наприклад деякі оксиди, карбіди, сплави: $TiO_{0,7-1,3}$, $TiC_{0,6-1,0}$ та ін. Речовини, що мають змінний склад, називають бертолідами, а речовини постійного складу - дальтонідами. Дальтоніди утворюють кристали молекулярного типу. Вивчаючи такі сполуки, Д. Дальтон відкрив **закон кратних відношень**:

якщо два елементи утворюють кілька сполук, то на одну і ту ж саму масову кількість одного з них припадають такі ж масові кількості іншого, які є між собою в простих кратних відношеннях. Отже, елементи сполучаються один з одним у певних масових відношеннях, утворюючи кілька речовин.

У зв'язку з тим, що абсолютні маси атомів і молекул надзвичайно малі, введена відносна одиниця атомної маси (о.а.м.). За одиницю атомної маси беруть $1/12$ маси атома вуглецю-12. За абсолютною шкалою це складає $1,66 \cdot 10^{-24}$ г.

Таким чином, **відносна атомна маса (Ar)** – відношення маси даного елемента до $1/12$ маси атома ^{12}C . В періодичній системі атомні маси елементів наведені саме у відносних одиницях, причому взято середні арифметичні значення мас природної суміші ізотопів кожного даного елемента.

Відносна молекулярна маса (Mr) – відношення маси молекули до $1/12$ маси атома вуглецю ^{12}C . На практиці молекулярні маси знаходять шляхом додавання атомних мас елементів, що входять до складу молекули даної речовини, наприклад: $Mr_{(H_2O)} = 1 \cdot 2 + 16 \cdot 1 = 18$

За одиницю кількості речовини прийнято **моль** – кількість речовини, що містить число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$) структурних, формульних одиниць (ФО). **Формульні одиниці** – реальні частки, такі як атоми, молекули, іони, радикали. Моль дозволяє підраховувати атоми, молекули та ін. порціями по $6,02 \cdot 10^{23}$ (N_A) часток. Наприклад, 1 моль водню складається з N_A молекул H_2 або $2N_A$ атомів водню.

Окрім формульних одиниць в хімії використовують поняття еквівалент, яке з'явилося після робіт І.В.Ріхтера (відкрив закон еквівалентів). Бувають реакції, у яких беруть участь не цілі формульні одиниці, а їх частки, які звуться еквівалентами.

Еквівалент – частинка речовини, яка відповідає 1 атому водню (заміщує його чи сполучається з ним), а в окисно-відновних реакціях припадає на 1 електрон електронів, що приймає одна формульна одиниця окислювача або віддає одна формульна одиниця відновника.

Для елемента еквівалент дорівнює відношенню його молярної маси до валентності.

Молярна маса речовини M_x визначається як відношення маси речовини m_x до кількості даної речовини n_x .

Молярна маса еквівалентів речовини (або еквівалентна маса) $M_{\text{ек.}(x)}$ – відношення маси речовини m_x до кількості еквівалентів даної речовини $n_{\text{ек.}(x)}$:

Введення поняття “еквівалент” дозволяє сформулювати **закон еквівалентів**: речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях або речовини реагують між собою пропорційно їх молярним масам еквівалентів.

ЛЕКЦІЯ 2

КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

План

1. Оксиди. Їх класифікація за хімічним характером
2. Кислоти. Класифікація за складом і основністю
3. Основи і амфотерні гідроксиди
4. Солі. Їх типи

Всі речовини за складом молекул діляться на прості і складні. Речовини, молекули яких складаються з атомів одного виду, називаються простими. Складні – це речовини, молекули яких складаються з атомів різного виду. Їх ще називають хімічними сполуками. Найважливішими є такі чотири класи неорганічних сполук: оксиди, основи, кислоти і солі.

Оксиди – складні речовини, молекули яких складаються з кисню, ступінь окислення якого - 2 і будь-якого хімічного елементу. Наприклад: $K_2^{+1}O^{-2}$, $Mg^{+2}O^{-2}$, $Al_2^{+3}O_3^{-2}$, $Si^{+4}O_2^{-2}$

Назву оксидам дають вказуючи ступінь окиснення елемента у формі катіона;

Sb_2O_3 стибій (III) оксид

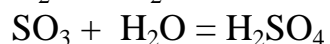
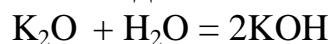
N_2O_5 нітроген (V) оксид

Al_2O_3 алюміній оксид, BaO – барій оксид. Така назва дається оксиду, якщо елемент утворює лише один оксид.

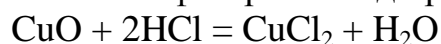
Сполуки елемента з киснем, де кисень має ступінь окиснення O^{-1} – пероксиди. Називають їх: BaO_2 – барій пероксид, K_2O_2 – калій пероксид.

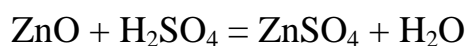
За хімічним характером розрізняють **солетвірні і несолетвірні** оксиди. Солетвірні оксиди за хімічними властивостями діляться на **основні**, гідрати яких – основи; **кислотні** – гідрати яких є кислоти; **амфотерні** оксиди, які залежно від умов, проявляють властивості основних і кислотних оксидів.

Основні оксиди активних металів і всі кислотні оксиди (крім SiO_2) реагують з водою:

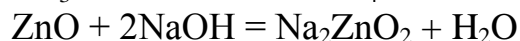
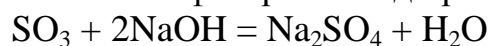


Всі основні і амфотерні оксиди реагують з кислотами:

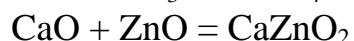
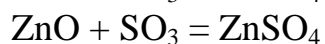
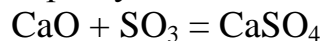




Всі кислотні і амфотерні оксиди реагують з лугами:



Оксиди реагують між собою:



2. КИСЛОТИ. КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА СКЛАДОМ І ОСНОВНІСТЮ

Кислоти – це електроліти, які при дисоціації утворюють позитивно заряджені йони тільки одного типу – йони гідрогену H^+ ; або – протоліти, що відщеплюють в реакції протони H^+ .

Систематичні назви кислот, згідно правил міжнародної номенклатури, складаються з катіону “гідроген” і назв аніонів, наприклад: H_2SeO_3 – дигідроген триоксоселенат.

Оскільки гідроген – катіон і вказує на приналежність сполуки до кислот, то можна замість аніону назвати прикметник та вказати ступінь окиснення кислотоутворюючого елемента, додаючи “кислота”. Наприклад:

H_2SeO_4 – селенатна (IV) кислота або просто селенатна кислота

Якщо оксигеновмісна кислота містить елемент з найвищим ступенем окиснення, то ступінь окиснення і число атомів оксигену можна не вказувати:

$\text{H}^{\text{+5}}\text{NO}_3$ – нітратна, $\text{H}_2^{\text{+6}}\text{SO}_4$ – сульфатна, $\text{H}_3^{\text{+5}}\text{PO}_4$ – фосфатна.

Кислоти, що не містять оксигену, називають як бінарні сполуки гідроген – катіону:

HCl – гідроген хлорид, H_2S – дигідроген сульфід.

Назву кислоти можна будувати на основі назви аніону з закінченням “-на” та слова “кислота”:

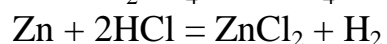
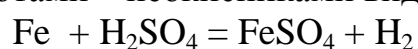
HCl – хлоридна кислота, H_2S – сульфідна.

Можна також зберегти традиційні назви – галогеноводневі, халькогеноводневі:

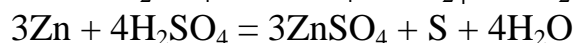
HCl – хлорводнева кислота, H_2S – сульфуроводнева кислота.

Кислоти взаємодіють з металами, утворюючи солі. В залежності від положення металу в ряді активності і характеру та концентрації кислот крім солей утворюються різні інші продукти. Так:

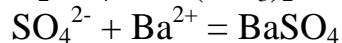
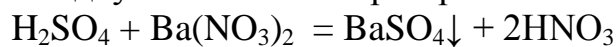
1. При взаємодії металів, що стоять в ряді напруг до гідрогену (H), з кислотами – неокисниками виділяється водень.



2. При взаємодії з кислотами окисниками (H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (розвед.) і HNO_3 (конц.)) відбувається відновлення нітрогену (азоту) N^{+5} і сульфору (S^{+6}), а метали окислюються всі крім благородних (Au, Pt, Pd)



Кислоти взаємодіють з основами, з основними і амфотерними оксидами. Взаємодія з солями відбувається лише при протіканні необоротних реакцій:



Основність кислоти визначається числом йонів гідрогену, які утворюються при дисоціації її молекул. Так, HCl , HNO_3 - одноосновні кислоти; H_2SO_4 , H_2S , H_2SO_3 - двоосновні; H_3PO_4 , H_3AsO_4 - триосновні, тому, що при дисоціації утворюються відповідно один, два і три йони гідрогену.

Група атомів молекули кислоти, що залишається незмінною в хімічних реакціях, називається кислотним залишком (аніоном).

Валентність кислотного залишку (заряд аніону) визначається числом йонів гідрогену, що утворює кожна молекула кислоти при дисоціації. Так, хлороводневий HCl і нітратна HNO_3 кислоти утворюють лише одновалентні кислотні залишки (Cl^- , NO_3^-); сульфатна H_2SO_4 , сульфїтна H_2SO_3 , карбонатна H_2CO_3 - два кислотних залишки: одновалентний (HSO_4^- , HSO_3^- , HCO_3^-) і двовалентний (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-}); ортофосфатана H_3PO_4 утворює три кислотні залишки (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

3. ОСНОВИ І АМФОТЕРНІ ГІДРОКСИДИ

Основи - це електроліти, які при дисоціації утворюють аніони одного виду - гідроксид-іони; або - протоліти, що в хімічних реакціях приєднують протони H^+ .

Загальна формула основ: $\text{Me}^n(\text{OH})_n$. За числом гідроксидних груп розрізняють багатокислотні і однокислотні основи.

	$\text{Ba}(\text{OH})_2$		KOH
Багатокислотні	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Однокислотні	NaOH
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$		LiOH

За розчинністю у воді основи діляться на розчинні (луги) - гідроксиди лужних і лужноземельних металів та амоній гідроксид NH_4OH і нерозчинні гідроксиди.

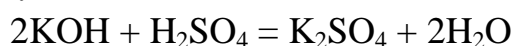
Назви основ та амфотерних гідроксидів утворюють з назви катіона і слова "гідроксид", вказуючи ступінь окиснення металу або додаючи числові префікси. Наприклад:

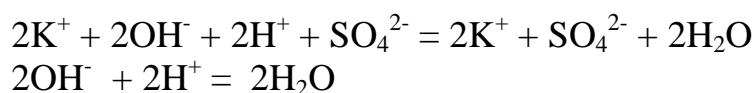
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ - ферум (III) гідроксид або ферум тригідроксид.

Якщо крім гідроксиду до сполуки входить оксид - йон, то перелічують обидва аніони з числовими префіксами: $\text{CrO}(\text{OH})$ - хром гідроксид оксид; $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{OH})_5$ - триферум пентагідроксид діоксид.

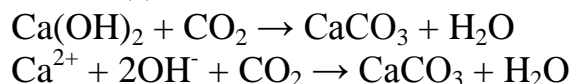
Основи реагують:

з кислотами:

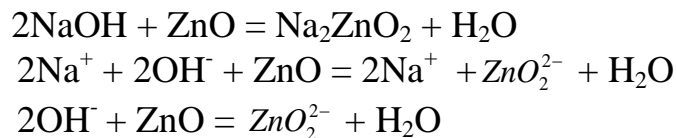




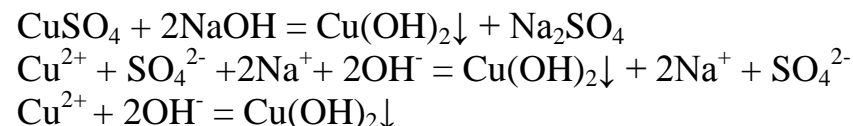
з кислотними оксидами:



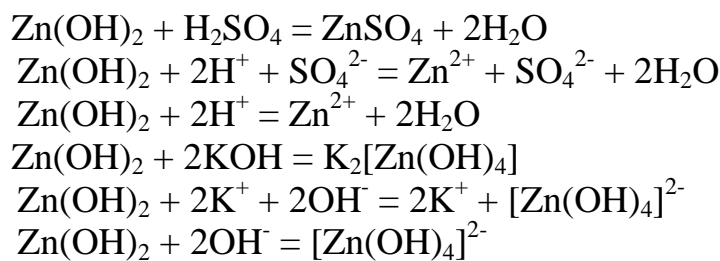
з амфотерними оксидами:



з солями:



Амфотерні гідроксиди – це гідроксиди, які проявляють властивості основ і кислот. В реакціях з основами і кислотами амфотерні гідроксиди утворюють солі.



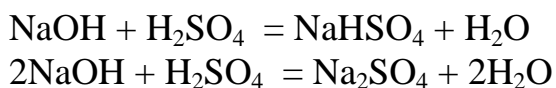
Як і всі нерозчинні основи, амфотерні гідроксиди при нагріванні розкладаються на оксид і воду:

$$2\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

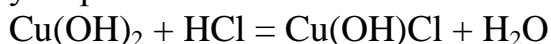
4. СОЛІ. ЇХ ТИПИ

Солі – це продукти заміщення атомів гідрогену кислоти на атоми металу, або гідроксидних груп основи на кислотні залишки.

При взаємодії багатоосновних кислот можуть утворюватись середні і кислі солі:

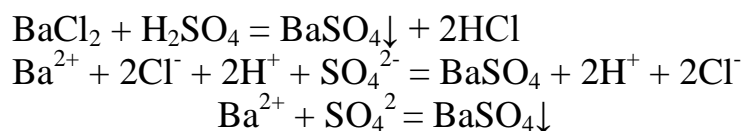


Якщо всі гідроксидні групи основи замінені на кислотні залишки, утворюються **середні солі**. При неповному заміщенні гідроксидних груп утворюються **основні солі**:

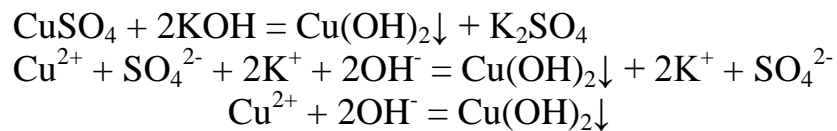


Солі вступають в реакції обміну:

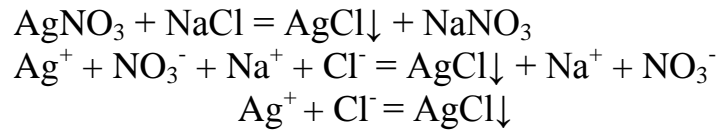
з кислотами



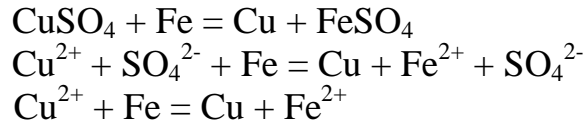
з лугами



між собою



Солі вступають в реакції заміщення з металами:



Більш активний метал витісняє менш активний з його солі.

ЛЕКЦІЯ 3 БУДОВА АТОМІВ І МОЛЕКУЛ

План

1. Моделі атома, атомні спектри
2. Квантові числа
3. Поняття про атомні орбіталі
4. Багатоелектронні атоми
5. Порядок заповнення енергетичних рівнів та підрівнів у багатоелектронних атомах
6. Типи та характеристики хімічного зв'язку

1. Уявлення про те, що все навколишнє середовище складається з атомів, зародилося у глибокій давнині. Ці уявлення не були основані на будь-яких експериментальних даних, а були умоглядними, сформованими внаслідок міркувань, і існували нарівні з другими. Так, у VI-V ст. до н.е, елініська школа грецьких філософів розвивала вчення про те, що матерія є неподільне ціле, а філософ Апаксагор вважав, що матерію можна ділити нескінченно.

Філософська школа, наукові ідеї якої найбільш яскраво виразив Демокріт (460-370 рр. до н.е.), розвивала атомістичне вчення. Демокріт вчив, що межею подільної матерії є атоми. Атом в перекладі з грецької мови значить неподільний.

За Демократом, атоми незмінні, дрібні, абсолютно міцні, непроникні і відрізняються один від одного тільки формою.

Арістотель не прийняв вчення про атоми як про елементи реального світу. Він вважав, що елементами постають чотири субстанції: земля, вода, вогонь та повітря. Кожна конкретна річ складається з різноманітного кількісного сполучення цих елементів.

Вчення Арістотеля про чотири елементи, підтримане церквою, витиснуло атомістичне уявлення і означило розвиток хімії від II до XVII ст.

Становлення хімії, як науки, відбулося у середині XVIII ст. коли Ломоносов та Лавуазьє у процесі хімічних досліджень почали систематично застосовувати вимірювання, зокрема, зважування.

Відкритий ними закон збереження матерії та енергії визволив хімію від нематеріальних сил і сприяв відновленню атомістичних уявлень про будову матерії, але вже на якісно новій основі.

Англійський фізик та хімік Дальтон, який стояв на атомістичних позиціях, вивчив вагові відносини, в яких елементи поєднуються один з одним. Дальтон перший висловив думку про те, що відносні ваги простих речовин, які входять до складу складних сполук, пропорціональні вагам самих дрібних часток простих речовин – атомів, Дальтон склав першу таблицю відносних ваг елементів, прийняв масу атому водню за одиницю. “Постійність відносних ваг елементів у різних сполуках, - стверджував Дальтон, з’являється доказом існування атомів”. І хоч не усі вчені прийняли погляди Дальтона, 1802 рік - рік опублікування праці Дальтона - вважається роком народження наукової експериментальної атомістики. Дальтон припустив, що кожний хімічний елемент складається з атомів, однакових за розміром та масою. Ці частки вважались неподільними та незмінними у ході хімічної реакції.

Наприкінці XIX ст. було зроблено ряд відкриттів, які довели, що атом зовсім не є неподільною часткою, а складається з субатомних часток. Перше з цих відкриттів ґрунтувалось на вивченні проміння, які випускаються негативно зарядженим електродом. Існування цього катодного проміння було продемонстровано у 70-х рр. XIX ст. у цілому ряді експериментів, які здійснили Крук та Гольдштейн. У 1895 р. Вільгельм Рентген відкрив X-проміння, назване у подальшому рентгенівським. У наступному році Беккерель показав, що сіль урану самочинно випускає невидиме проміння, подібне рентгенівському випромінюванню; це явище було назване радіоактивністю. За свої дослідження Рентген та Беккерель були удостоєні Нобелівської премії.

Електрон був першою з виявлених субатомних часток. Вивчаючи властивості катодного проміння. Томсон знайшов, що воно однаково незалежно від того, з якого газу одержано.

Катодне проміння виявилось складеним з негативно заряджених; часток, маючих масу спокою у 1836 разів меншу, ніж маса атома водню. Томсон в 1897 р. назвав ці частки, складаючі катодне проміння, електронами.

Вивчення проходження електричного струму скрізь розріджені газу привело вчених до висновку, що одночасно з електронами в газорозрядних трубках виникають важкі позитивно заряджені іони, маса яких залежить від природи газу, який заповнює трубку. Таким чином виявилось, що “неподільні” атоми насправді мають складну будову і можуть бути поділені на негативні електрони та позитивно заряджені іони.

Другим був відкритий протон (p⁺) – позитивно заряджена частка з масою більш ніж у 1800 разів перевищуючу масу електрона. Заряд протона дорівнює за величиною заряду електрона, але є протилежним за знаком.

Існування третьої елементарної частки – нейтрона (n^0) було передбачено Резерфордом у 1920 р. Експериментальне нейтрон був знайдений у 1932 р. Чедвіком при вивченні наслідків бомбардування берилію альфа-частками двократно заряджених атомів гелію. Берилій випромінював при цьому частки з великою проникною здатністю, які не відхилялися в електричному та магнітному полях. Оскільки ці частки були нейтральні, вони отримали назву нейтронів. Маса нейтрона дещо більша ніж маса протона.

Як виявилось далі, радіоактивний розпад супроводжується випромінюванням електронів (β - випромінювання) та позитивно заряджених ядер гелію (альфа-випромінювання). Отже, явище радіоактивності підтверджувало уявлення про складність будови атома і про те, що складаючими частками атома мають бути електрони та позитивно заряджені частки.

У період перших трьох фундаментальних елементарних часток електрона, протона та нейтрона було висунуто цілий ряд моделей будови атома. Згідно моделі, запропонованій у 1903 р. Томсоном, атом складається з позитивного заряду, рівномірно розподіленого за всім об'ємом атома, та електронів, що коливаються усередині цього заряду (пудингова модель). Для перевірки гіпотези Томсона та більш точного визначення внутрішньої будови атома Резерфорд зробив серію дослідів в 1911р., які полягали у бомбардуванні тонкої металевої фольги (із золота та інших металів) струмом швидких α -часток і спостереженні за напрямком руху цих часток. Джерело α -випромінювання розташували у свинцевому кубіку К з просвердленим у нього каналом так, що вдалося отримати потік α -часток, які рухаються у певному напрямі. Потрапляючи на екран Е, покритий сульфідом цинку, α -частки викликали його свічення, причому в лупу Л можна було побачити і підрахувати спалахи, що виникали на екрані при попаданні на нього кожної α -частки. Поміж джерелом випромінювання та екраном розташовували тонку металеву фольгу М, товщиною 5000 \AA , що відповідає приблизно 1000 шарам атомів. По спалахам на екрані можна було судити про розсіяння α -часток, тобто їх відхилення від початкового напрямку руху. Випадки відхилення α -часток можна було спостерігати, переміщуючи екран з лупою по дузі Д.

Виявилось, що більшість α -часток проходить крізь фольгу, не змінюючи свого напрямку. Лише невелика частина випромінювання відхилялась або відкидалася назад. На підставі цих дослідів Резерфорд прийшов до висновку, що позитивно заряджена маса займає дуже малий об'єм у атомі. Цю позитивно заряджену масу він назвав ядром атома. Резерфорд запропонував нову модель атома. У цій моделі ядро, зумовлююче масу атома, та електрони, що зумовлюють розміри атома, були роз'єднані.

Значний крок у розвитку уявлень про будову атома зробив у 1913 р. Нільс Бор, висунувший гіпотезу, що поєднувала ядерну модель атома з квантовою теорією світла.

2. Квантові числа

Головне квантове число (n) характеризує густину електронної хмари. Чим більша густина електронної хмари, тим менші її розміри, тим міцніше зв'язок електрона з ядром. Величина числа n визначає можливі енергетичні стани електрона у атомі. Найменшу енергію електрон має при $n = 1$; зі збільшенням n енергія електрона зростає. Ось чому стан електрона, що характеризується певним значенням головного квантового числа, прийнято називати енергетичним рівнем електрона в атомі: при $n = 1$ електрон знаходиться на першому енергетичному рівні; при $n = 2$ - на другому і т.д. У реально існуючих атомах можливі сім енергетичних рівнів, тобто n зміється у межах від 1 до 7.

Для енергетичних рівнів електрона у атомі прийняті такі літерні позначення:

- головне квантове число n - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7;
- позначення енергетичного рівня - K, L, M, N, O, P, Q

Орбітальне (побічне) квантове число ℓ характеризує форму електронної хмари та приймає значення ряду чисел у межах від 0 до $(n-1)$. Різним значенням n відповідає неоднакове число можливих значень ℓ . Так, при $n = 1$ можливе тільки одне значення орбітального квантового числа нуль ($\ell = 0$), при $n = 2$ і дорівнює 0 або 1, при $n = 3$ можливі значення ℓ , що дорівнюють 0, 1 та 2. У цілому, даному значенню головного квантового числа n відповідає n різних можливих значень орбітального квантового числа.

Стан електрона, що характеризується різноманітними значеннями ℓ , прийнято називати енергетичними підрівнями електрона у атомі. Цим підрівням присвоєні такі літерні позначення:

- орбітальне квантове число ℓ - 0, 1, 2, 3;
- позначення енергетичного підрівня - s, p, d, f.

Магнітне квантове число m характеризує орієнтацію електронної хмари у просторі, подає проекцію орбітального моменту на напрямок зовнішнього магнітного поля. Числові значення магнітного квантового числа залежать від орбітального квантового числа і дорівнюють ряду чисел у межах від $-\ell$ до нуля та до $+\ell$

Спінове квантове число m_s . Окрім орбітального моменту кількості руху, електрон має особистий момент кількості руху, який можна уявити як вертіння електрона навколо своєї осі за годинниковою стрілкою або проти неї. Цей рух має назву спіну. Спінний момент кількості руху електрона квантується і може набувати значення $+1/2$ та $-1/2$.

Отже, стан електрона в атомі описується чотирма квантовими числами: головне квантове число (n) характеризує густину електронної хмари (розміри орбіталі); побічне чи орбітальне квантове число (ℓ) - форму електронної хмари; магнітне квантове число (m) - його орієнтацію у просторі, а спінове (m_s) - рух електрона навколо власної осі.

3. Поняття про атомні орбіталі

Стан електрона у атомі, який характеризується певними значеннями

квантових чисел n , l , m та m_s , тобто певними розмірами, формою та орієнтацією у просторі електронної хмари, отримав назву атомної електронної орбіталі.

Орбіталь – це простір навколо ядра, де найімовірніше рухається електрон. Існує 4 форми орбіталей s -, p -, d - та f -орбіталь. На рис.1 зображено три з них, а форма f -орбіталі набагато складніша.

Кількість форм орбіталей на енергетичному рівні відповідає номеру рівня: на першому – одна форма (s), на другому – дві (s і p), на третьому – три (s , p і d), на четвертому – чотири (s , p , d і f). s – орбіталей на кожному рівні по 1, p – орбіталей по 3 починаючи з другого рівня, d – орбіталей по 5, починаючи з третього рівня, f -орбіталей по 7, починаючи з четвертого рівня.

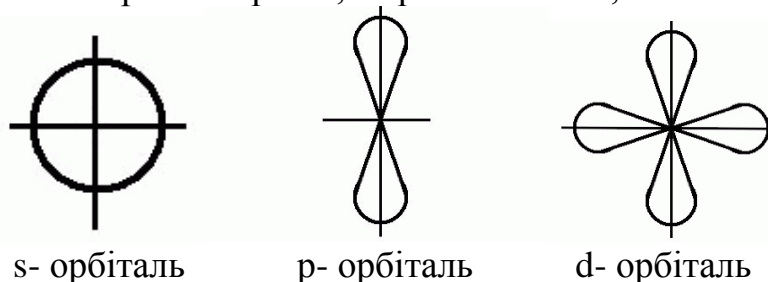


Рис. 1. Форми s -, p - та d -орбіталей

4. Багатоелектронні атоми

В атомі водню електрон знаходиться у силовому полі, створеному ядром. і, як вже відмічалось, розв'язання рівняння Шредінгера у кінцевому вигляді можливо тільки для одноелектронних систем. Поведінка електронів у багатоелектронних атомах ускладнюється міжелектронними взаємодіями, що значно заважає знаходженню виду хвильової функції Ψ . Один з простих напівемпіричних засобів знаходження орбіталей (одноелектронних хвильових функцій) – є метод Слетера. Слетер отримав задовільні результати при розрахунках, користуючись для багатоелектронних атомів спрощеними хвильовими функціями, схожими на розв'язання рівняння Шредінгера. Основою приблизного методу розв'язання цього рівняння є так зване одноелектронне наближення, тобто припущення, що хвильова функція багатоелектронної системи може бути зображена у вигляді суми хвильових функцій окремих електронів. Тоді рівняння Шредінгера можна розв'язувати окремо для кожного електрона, що знаходиться у атомі електрона, стан якого, як і в атомі водню, буде визначатися чотирма квантовими числами n , l , m та m_s .

5. Порядок заповнення енергетичних рівнів та підрівнів у багатоелектронних атомах

Для визначення стану електрона у багатоелектронному атомі важливе значення має **принцип Паулі**, відповідно до якого:

У атомі не може бути двох електронів з усіма чотирма однаковими квантовими числами.

Звідси випливає, що кожна атомна орбіталь, яка характеризується відповідними значеннями n , ℓ та m , може бути зайнята не більш ніж двома електронами, спіни яких мають протилежні знаки. Два таких електрони на одній орбіталі з протилежно спрямованими спінами називаються спареними на відміну від самотнього (неспареного) електрона. Орбіталь прийнято позначати клітинкою (квантова комірка): \square а електрони – стрілками: $\uparrow\downarrow$, спрямованість яких вказує на спрямованість спіну.

З принципу Паулі випливає, що на даному енергетичному рівні число електронів не може перевищувати число можливих комбінацій квантових чисел l , m та m_s . Кожний електрон характеризується індивідуальним набором квантових чисел. Число електронів на рівнях відповідає кількості елементів у періодах. Проте слід пам'ятати, що по 8 елементів міститься у двох періодах – другому та третьому, по 18 елементів – у четвертому та п'ятому, по 32 – у шостому і стільки ж повинно бути у сьомому.

Стан електронів прийнято записувати у вигляді формули, у якій енергетичний рівень n пишуть цифрою, енергетичний підрівень ℓ - літерою, а кількість електронів на даному підрівні вказує показник степеня літери, яка визначає підрівень. З розрахунку видно, що на s - підрівні можуть знаходитися тільки 2 електрони. На p - підрівні містяться три енергетичних комірки, заповнені шістьма електронами $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$. На d - підрівні знаходиться п'ять орбіталей, які мають максимум десять електронів.

Для правильного заповнення комірок на енергетичному підрівні, при неповному комплекті електронів, слід користуватись **правилом Хунда**:

у межах підрівня електрони заповнюють максимальну кількість орбіталей так, щоб сумарний спін електронів був найбільшим.

Послідовність заповнення атомних електронних орбіталей визначається порядком зростання їх енергій. Найбільший внесок в енергетичну характеристику орбіталей, як було означено вище, дають головне (n) та орбітальне (ℓ) квантові числа. Черговість заповнення енергетичних підрівнів у атомі залежно від значень головного та орбітального квантових чисел була досліджена радянським вченим В.М.Клечковським, який у 1961 р. вперше сформулював таке положення (*перше правило Клечковського*):

при збільшенні заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей походить від орбіталей з меншим значенням суми головного та орбітального квантових чисел ($n+\ell$) до орбіталей з більшим значенням цієї суми.

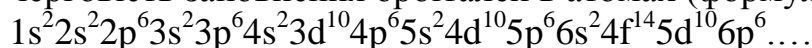
При однакових розмірах суми ($n+\ell$) порядок заповнення електронами енергетичних підрівнів визначається **другим правилом Клечковського**:

при однакових значеннях сум ($n+\ell$) в першу чергу заповнюються орбіталі підрівня з меншим значенням головного квантового числа n :



Рис.2. Схема послідовності заповнення електронних енергетичних підрівнів у атомі

Підраховуючи суми $(n+l)$ для усіх підрівнів (рис.2), отримаємо черговість заповнення орбіталей в атомах (формулу Клечковського):



Слід пам'ятати, що наведена схема (рис.2) не відображає особливостей електронної структури атомів окремих елементів, у яких послідовність заповнення електронами підрівнів, визначена правилами Клечковського, порушується (наприклад, міді, хрому)

6. Типи та характеристики хімічного зв'язку

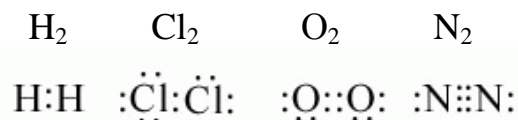
Природа хімічного зв'язку – єдина, електронна, але в різних випадках вона здійснюється по-різному. Тому говорять про різні типи хімічного зв'язку. Розрізняють основні типи хімічного зв'язку:

1. Ковалентний
2. Іонний
3. Металічний
4. Водневий

Ковалентний зв'язок здійснюється за допомогою двох спільних електронів, або електронної пари.

Розрізняють два види ковалентного зв'язку: неполярний і полярний.

У разі неполярного ковалентного зв'язку електронна пара, утворена спільною парою електронів, розподіляється в просторі симетрично відносно ядер обох атомів. Прикладом є двоатомні молекули, які складаються з атомів одного елемента



У разі полярного ковалентного зв'язку електронна хмара зміщена в бік атома з більшою відносною електронегативністю



Іонний зв'язок можна розглядати як граничний випадок полярного ковалентного хімічного зв'язку з максимально можливою асиметрією зарядів

у реальних хімічних сполуках.

На відміну від ковалентного зв'язку іонний зв'язок не має напрямлення. В іонному зв'язку завжди є ковалентна частина хімічного зв'язку, яка обумовлює кристалізацію сполук у певній послідовності.

Атоми більшості металів на зовнішньому енергетичному рівні мають невелике число електронів та надлишок валентних орбіталей

При зближенні атомів у наслідок утворення кристалічної ґратки валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, завдяки чому електрони вільно переміщуються з однієї орбіталі на іншу, здійснюючи зв'язок між усіма атомами кристала. Такий тип хімічного зв'язку називається **металічним**.

Металічний зв'язок характерний для металів у твердому та рідкому стані. У пароподібному стані атоми металів з'єднані між собою ковалентними зв'язками.

Металічний зв'язок дещо подібний до ковалентного, оскільки і в його основі лежить усупільнення валентних електронів. Електрони, які здійснюють металічний зв'язок, вільно переміщуються по всьому кристалу і належать всім його атомам. Саме тому кристали з ковалентним зв'язком крихкі, а з металічним - пластичні, тобто вони змінюють форму при ударі, витягуються в дріт тощо.

Водневий зв'язок виникає між молекулами, до складу яких входить водень і сильно електронегативний елемент - фтор, кисень, азот, рідше - хлор, сірка. У такій молекулі спільна електронна пара сильно зміщена від атома водню до атома електронегативного елемента, а позитивний заряд водню сконцентрований в малому об'ємі. Протон однієї молекули взаємодіє з неподіленою електронною парою атома іншої молекули, усупільнюючи її. У результаті утворюється другий слабкіший зав'язок, що дістав назву водневого.

В утворення водневого зв'язку крім електростатичного притягання між протоном та полярною групою робить внесок і донорно-акцепторна взаємодія. Для цього зв'язку характерні направленість у просторі і насичуваність.

Водневий зв'язок набагато слабкіший ніж ковалентний зв'язок. Але водневий зв'язок відповідає за асоціацію молекул.

ЛЕКЦІЯ 4

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

План

1. Поняття про ступінь окислення елемента
2. Окисно-відновні реакції, найважливіші окислювачі і відновники. Окисно-відновна двоїстість
3. Типи окисно-відновних реакцій та вплив різних факторів на їх перебіг
4. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

1. ПОНЯТТЯ ПРО СТУПІНЬ ОКИСЛЕННЯ ЕЛЕМЕНТА

Для характеристики стану елемента в сполуках використовують поняття ступеня окислення. Коли елемент перебуває у вільному стані – утворює просту речовину – тоді рух електронів навколо всіх атомів цієї речовини відбувається однаково. Це справедливо для всіх простих речовин незалежно від їхньої структури. У складних речовинах, де хімічні зв'язки між атомами різних елементів несиметричні, мають місце, як правило, полярні ковалентні зв'язки, в іонних сполуках ця нерівномірність розподілу електронів максимальна.

Нерівномірність розподілу електронів між атомами в сполуках дістала назву окислюваності. Умовний заряд, якого набуває атом елемента при зміщенні електронів від одного атома до другого, називається ступенем окислення елемента. При цьому елемент, електрони якого зміщуються до атомів іншого елемента, виявляє позитивну окислюваність. Елемент, до атомів якого зміщуються електрони атома другого елемента, проявляє негативний ступінь окислення.

У простих речовинах ступінь окислення елемента завжди дорівнює нулю. У сполуках деякі елементи виявляють завжди один і той же ступінь окислення, але для більшості елементів він у різних сполуках різний. Сталий ступінь окислення мають лужні метали +1, лужно – земельні +2, фтор -1. Для водню у більшості сполук +1, а в гідридах металів -1. Ступінь окислення кисню, як правило, дорівнює -2, у пероксидах він -1, а у фториді кисню (OF₂)+2.

Для елементів з несталим ступенем окислення його значення легко обчислити, знаючи формулу сполуки і враховуючи, що сума ступенів окислення всіх атомів у молекулі дорівнює нулю. Визначимо, як приклад, ступінь окислення марганцю в KMnO₄, позначимо його через x. Тоді, пам'ятаючи, що ступінь окислення калію +1, а кисню -2, матимемо

$$\overset{+1}{\text{K}} \overset{x}{\text{Mn}} \overset{-2}{\text{O}_4}; \quad +1 + x + 4(-2) = 0$$

$$x = +7.$$

Щоб установити ступінь окислення елементів у сполуках, можна користуватися таблицею електронегативностей (ЕН) елементів, маючи при цьому на увазі, що при утворенні хімічного зв'язку електрони зміщуються до

атома більш електронегативного елемента. У сполуці PI_3 ($E_{Pr}= 2.2$; $E_{I}= 2.6$) спільні електрони зміщені до атомів йоду і ступені окислення фосфору і йоду дорівнюють відповідно +3 і -1.

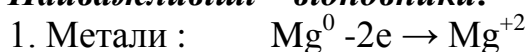
Не слід плутати поняття ступінь окислення і валентність. Валентність – це кількість хімічних зв'язків, утворених атомом елемента, при цьому не береться до уваги електронегативність елемента і зміщення електронних хмар. Валентність не може бути позитивною або негативною.

2. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ, НАЙВАЖЛИВІШІ ОКИСЛЮВАЧІ І ВІДНОВНИКИ. ОКИСНО-ВІДНОВНА ДВОЇСТІТЬ

Окисно-відновними називаються реакції, у результаті яких змінюються ступені окислення елементів. Елемент, який віддає електрони, називається **відновником**; при цьому він окислюється, а ступінь окислення його підвищується. Елемент, який приєднує електрони, називається **окислювачем**; при цьому він відновлюється, а ступінь окислення його знижується.

Окислення і відновлення – єдиний процес, що відбувається одночасно; одні речовини віддають електрони, а інші їх приймають. При цьому кількість електронів, відданих відновником, дорівнює кількості електронів, приєднаних окислювачем.

Найважливіші відновники:



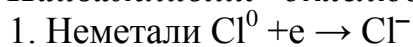
Якщо металу властиві кілька ступенів окислення, то ті його сполуки, у яких він проявляє нижчий з них, також є відновниками. Наприклад: сполуки заліза (II), олова (II), хрому (II), міді (I).

2. Аніони прості та складні, у яких центральний атом має нижчу або проміжну ступінь окислення (Cl^- , S^{-2} , SO_3^{-2} , NO_2^- тощо).

3. Гідриди. Наприклад: CaH_2 , NaH , CH_4 , SiH_4

4. Водень, вуглець, моно оксид вуглецю

Найважливіші окислювачі:



2. Сполуки металів, у яких ступінь окислення металу високий і дорівнює номеру групи, у якій знаходиться метал, або близький до нього.

3. Аніони, у яких центральний атом має вищу, або значну ступінь окислення ($Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , SO_4^{2-})

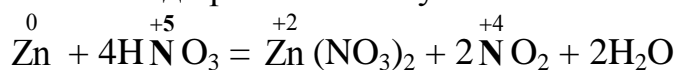
4. Пероксиди металів (Na_2O_2 , BaO_2)

Сполуки вищого ступеня окислення, властивого певному елементу, виступають у окисно-відновних реакціях як окислювачі; сполуки нижчого ступеня окислення можуть бути, навпаки, тільки відновниками. Якщо ж елемент перебуває у проміжному ступені окислення, то його атоми можуть, залежно від умов, приймати і віддавати електрони. Тому сполуки, що містять елементи в проміжних ступенях окислення, мають окисно-відновну двоїстість – здатність вступати в реакції з окислювачами і відновниками.

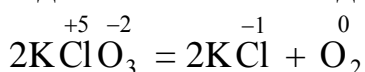
	Наприклад		
S^{-2}		S^0 S^{+4}	S^{+6}
H_2S		S, SO_2, H_2SO_3	SO_3, H_2SO_4
відновник		Можуть виконувати функцію окислювача і відновника	окислювач

3. ТИПИ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ ТА ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА ЇХ ПЕРЕБІГ

Окисно-відновних реакцій відомо досить багато. Однак їх можна поділити на три основних типи: міжмолекулярні, самоокислення - самовідновлення (диспропорціонування) та внутрішньомолекулярні реакції. Міжмолекулярні реакції – це реакції, в яких окислювач та відновник належать до різних молекул або атомів. Наприклад:

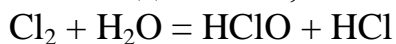


Внутрішньомолекулярні реакції – це реакції, в яких окислювач та відновник належать до однієї й тієї самої молекули. Наприклад:



У молекулі $KClO_3$ окислювачем буде Cl^{+5} , а відновником O^{-2} .

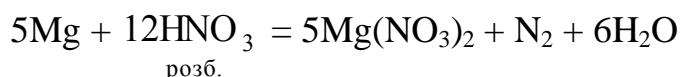
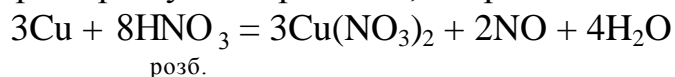
Реакції самоокислення-самовідновлення – це реакції, в яких окислювачем та відновником будуть атоми однієї й тієї ж речовини, які мають однаковий, обов'язково проміжний ступінь окислення. Наприклад:



Тут хлор і окислюється, і відновлюється.

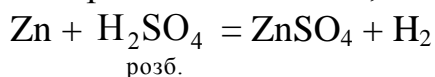
На характер перебігу окисно-відновних реакцій впливають:

1) природа реагуючих речовин, наприклад:

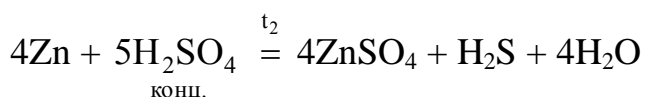
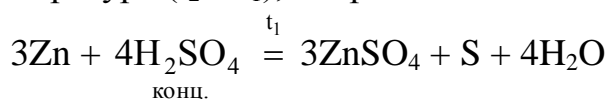


Mg - більш активний відновник;

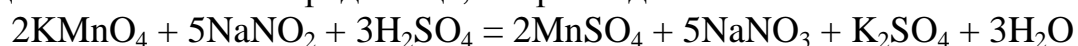
2) концентрація окислювача, наприклад:



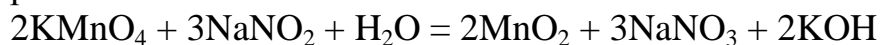
3) температура ($t_2 > t_1$), наприклад:



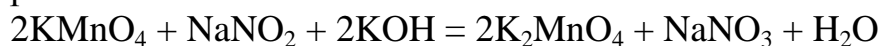
4) водневий показник середовища, наприклад:



$$\text{pH} < 7$$



$$\text{pH} = 7$$



$$\text{pH} > 7$$

Відновлення окислювача відбувається найповніше у кислому середовищі.

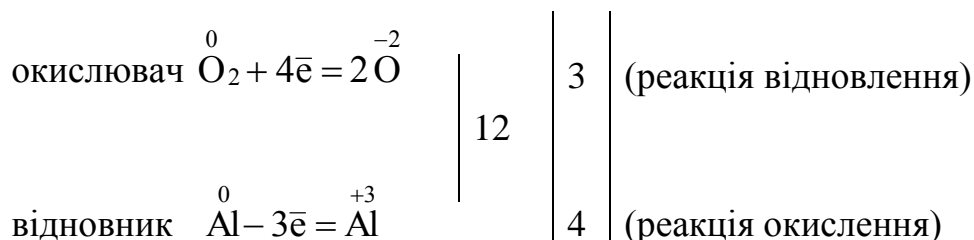
4. СКЛАДАННЯ РІВНЯНЬ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Звичайно рівняння окисно-відновних реакцій мають складний характер і розставляння у них коефіцієнтів часто є дуже важким завданням.

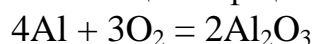
З метою визначення коефіцієнтів для рівнянь окисно-відновних реакцій користуються методом електронного балансу або електронно-іонного балансу.

Метод електронного балансу базується на порівнянні ступенів окислення атомів у вихідних речовинах та продуктах реакції. Число електронів, відданих відновником, повинно рівнятися числу електронів, приєднаних окислювачем. Пояснимо на прикладі.

Якщо дається схема реакції $\overset{0}{\text{Al}} + \overset{0}{\text{O}_2} \rightarrow \overset{+3}{\text{Al}}_2\overset{-2}{\text{O}}_3$, то треба спочатку визначити ступені окислення атомів до і після реакції, а тоді встановити, які атоми або іони виступають у ролі окислювачів та відновників. На основі ступеня окислення визначаємо, що окислювачем є O_2 , він здатний знижувати свій ступінь окислення, а відновником – Al , він здатний підвищувати свій ступінь окислення. Складемо схему перенесення електронів:



Визначаємо найменше спільне кратне, яке буде 12, та обчислюємо стехіометричні коефіцієнти, ділячи це число на кількість електронів, для молекули O_2 це 3, а для Al – 4. Розставляємо перед окислювачем та відновником ці коефіцієнти і дістаємо:



Метод електронного балансу використовується для реакцій, які перебігають при високих температурах (реакцій горіння, випалу, сплавлення), рідше для реакцій у розчинах.

Метод електронно-іонного балансу (метод напівреакцій) використовується для окисно-відновних реакцій, які перебігають у розчинах у кислотному, лужному та нейтральному середовищах. Метод базується на складанні окремих рівнянь окислення та відновлення. Щоб дістати сумарне рівняння реакції, складають рівняння процесів відновлення і окислення. При

цьому ступені окислення атомів не визначаються; потрібно, керуючись загальними правилами складання іонних рівнянь (сильні, добре розчинні електроліти пишуть у вигляді іонів, а неелектроліти, слабкі електроліти, нерозчинні і малорозчинні речовини – у вигляді молекул), написати іонну схему процесу.

ЛЕКЦІЯ 5 ХІМІЧНА КІНЕТИКА І РІВНОВАГА

План

1. Швидкість хімічної реакції. Гомогенні і гетерогенні системи
2. Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин
3. Залежність швидкості реакцій від природи реагуючих речовин і температури
4. Каталіз
5. Необоротні і оборотні реакції.
6. Хімічна рівновага. Порушення хімічної рівноваги внаслідок зміни зовнішніх умов.
8. Принцип Ле-Шательє.

1. ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ. ГОМОГЕННІ І ГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМ

Хімічна кінетика — це вчення про швидкість хімічних реакцій.

Швидкістю гомогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію або утворюється під час реакції за одиницю часу в одиниці об'єму системи.

Швидкістю гетерогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію або утворюється під час реакції за одиницю часу на одиниці поверхні фази.

Гомогенною називається система, що складається з однієї фази, гетерогенною – система, що складається з кількох фаз.

Фазою називається частина системи, відокремлена від інших її частин поверхнею розділу, при переході через яку властивості змінюються стрибком. Приклад гомогенних систем: суміш азоту з киснем (повітря), розчин хлориду натрію і сульфату магнію у воді. Приклади гетерогенних систем: вода з льодом, насичений розчин з осадом.

$$V_{\text{гомог.}} = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}; \quad V_{\text{гетерог.}} = \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau},$$

де ΔC - зміна молярних концентрацій речовин, що вступають в реакцію, або утворюються під час реакції $\Delta C = C_2 - C_1$ (рис.1);

$\Delta \tau$ - час реакції;

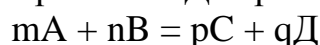
Δn - число молей якої-небудь речовини, що утворилося під час реакції або вступило в реакцію;

V - об'єм системи;

S - площа поверхні фази, на якій відбувається реакція.

2. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГУЮЧИХ РЕЧОВИН

Швидкість реакції пропорційна числу зіткнень, яких зазнають молекули реагуючих речовин. Число зіткнень, в свою чергу, тим більше, чим вища концентрація кожної з вихідних речовин, або, що те саме, чим більший добуток концентрацій реагуючих речовин. Для реакції



її швидкість пропорційна добутку молярної концентрації речовини A на концентрацію речовини B , причому концентрація кожної речовини входить у вираз швидкості реакції в ступіні, що дорівнює відповідному коефіцієнту в рівнянні реакції. Цей закон, який має назву **закону діючих мас**, відкрили дослідним способом норвезькі хіміки К.Гульдберг і П.Вааге в 1867 р.

$$V = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \text{ або } V = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n,$$

де K - коефіцієнт пропорційності, що називається константою швидкості реакції;

$[A]$, $[B]$ або C_A , C_B - молярні концентрації реагуючих речовин;

m , n - стехіометричні коефіцієнти.

Якщо $C_A = C_B = 1$ моль/л, $T = \text{const}$, то $V = K$, тобто константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції і є важливою фізико-хімічною характеристикою кінетики хімічної реакції.

Величина константи швидкості залежить від природи реагуючих речовин, температури і наявності каталізаторів, але не залежить від концентрацій речовин.

Закон діючих мас безпосередньо справедливий для простих реакцій. Якщо реакції складні і являють собою сукупність процесів, то відбуваються паралельно або послідовно, закон може бути застосований до будь-якої з них окремо, але не до реакції в цілому.

У випадку гетерогенних реакцій до рівняння закону діючих мас входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій фазі або в розчині. Концентрація речовини, що перебуває в твердій фазі, звичайно є сталою величиною і тому входить до константи швидкості. Наприклад, для реакції горіння вугілля $C_{(т)} + O_2 = CO_2$ закон діючих мас запишеться так:

$$V = k \cdot \text{const} \cdot [O_2] = k' \cdot [O_2], \quad k' = k \cdot \text{const}$$

3. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ПРИРОДИ РЕАГУЮЧИХ РЕЧОВИН І ТЕМПЕРАТУРИ

Щоб сталася реакція, тобто щоб утворилися нові молекули, треба спочатку розірвати, або ослабити зв'язки між атомами в молекулах вихідних речовин. На це треба затратити певну енергію.

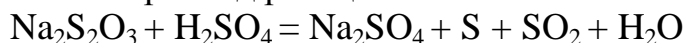
Надлишкова енергія, яку повинні мати молекули для того, щоб зіткнення їх могло привести до утворення нової речовини, називається енергією активації реакції. Енергію активації (E) виражають у кДж/моль. Молекули, що мають таку енергію, називаються активними.

Енергія активації різних реакцій різна. Її величина є тим фактором, за допомогою якого позначається вплив природи реагуючих речовин на швидкість реакції.

Якщо енергія активації дуже мала (менша за 40 кДж/моль) то швидкість такої реакції велика, наприклад іонні реакції в розчинах, які відбуваються практично миттєво.

Навпаки, якщо $E_{\text{акт}}$ дуже велика (понад 120 кДж/моль), то швидкість таких реакцій мала, наприклад реакція синтезу аміаку при звичайних температурах $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

Нарешті, якщо енергія активації має величину 40-120 кДж/моль, то такі реакції відбуваються не дуже швидко і не дуже повільно. Швидкість таких реакцій можна виміряти. Наприклад реакція



відбувається з вимірною швидкістю.

Необхідною умовою взаємодії реагуючих молекул між собою є їх дотик і утворення активованого комплексу А...В



При цьому реагуючі речовини, вбираючи додаткову енергію (енергію активації), переходять у нестійкий проміжний стан, що характеризується великим запасом енергії. Цей активований комплекс, що утворюється існує дуже короткий час. Він швидко розкладається з утворенням продуктів реакції. При цьому енергія виділяється. Енергетично активований комплекс відрізняється від вихідних речовин на величину енергії активації прямої реакції ($E_{\text{акт. пр}}$), а від кінцевих - на енергію активації зворотної реакції ($E_{\text{акт. зр}}$)

Швидкість реакцій завжди збільшується з підвищенням температури. Зростання швидкості реакції із зростанням температури часто характеризують температурним коефіцієнтом швидкості реакції γ – числом, що показує, у скільки разів зростає швидкість певної реакції при підвищенні температури системи на 10 °С. При звичайних температурах значення γ для більшості реакцій лежить у межах від 2 до 4.

Співвідношення:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

відоме як **правило Вант-Гоффа**. Воно має приблизний характер, але дає можливість оцінити поведінку хімічної системи в певних межах температур.

4. КАТАЛІЗ

Явище зміни швидкості реакції під дією деяких речовин називається каталізом. Такі речовини, що не витрачаються в результаті проходження

реакції, але впливають на її швидкість, називаються каталізаторами. Реакції, що відбуваються під дією каталізаторів, називаються каталітичними.

У більшості випадків дія каталізатора пояснюється тим, що він знижує енергію активації як прямої ($E_{\text{акт прк}}$), так і зворотної ($E_{\text{акт зрк}}$) реакцій на одну й ту саму величину. Тому каталізатор на одну й ту саму кількість разів прискорює і пряму, і зворотну реакції

У випадку гомогенного каталізу каталізатор і речовини, що беруть участь у реакції, утворюють одну фазу – газ або розчин ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, каталізатор – NO). У випадку гетерогенного каталізу каталізатор перебуває в системі у вигляді самостійної фази ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$, каталізатор – Pt).

Каталізатори в біологічних системах називаються ферментами. В організмі людини їх близько 30000. Кожен з них є ефективним каталізатором відповідної реакції. Наприклад, фермент, що є в шлунку, – пепсин – каталізує розщеплення білків.

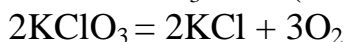
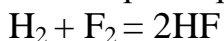
5. НЕОБОРОТНІ І ОБОРОТНІ РЕАКЦІЇ

Всі хімічні реакції можна розбити на дві групи: необоротні і оборотні реакції.

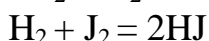
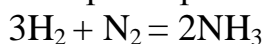
Необоротні реакції відбуваються до кінця, до повного витрачання однієї з речовин, що беруть участь у реакції. Отже, необоротні реакції можуть відбуватися тільки в одному напрямі.

Оборотні реакції відбуваються не до кінця, при оборотній реакції одна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Такі реакції відбуваються у прямому і зворотному напрямках:

- необоротні реакції:



- оборотні реакції:



В рівняннях оборотних реакцій замість знака рівності можна ставити стрілки; вони символізують проходження реакції у прямому (\rightarrow) і зворотному (\leftarrow) напрямках.

6. ХІМІЧНА РІВНОВАГА. ПОРУШЕННЯ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ВНАСЛІДОК ЗМІНИ ЗОВНІШНІХ УМОВ

Коли швидкості прямої і зворотної реакцій стають однаковими, настає хімічна рівновага. Хімічну рівновагу називають динамічною. Цим підкреслюється, що при рівновазі відбуваються пряма і зворотна реакції, але їхні швидкості однакові. Внаслідок цього змін у системі не помітно.

При зміні зовнішніх умов, за яких система перебуває в стані рівноваги, швидкості прямого і зворотного процесів зміняться неоднаково - відбуватиметься реакція. Процес зміни концентрацій, спричинений порушенням рівноваги, називається зміщенням рівноваги.

У разі збільшення (\uparrow) концентрації якої-небудь з речовин, що беруть участь в рівновазі, рівновага зміщується у бік витрати цієї речовини; якщо концентрація якої-небудь з речовин зменшується (\downarrow), то рівновага зміщується у бік утворення цієї речовини

У разі збільшення тиску ($\uparrow P$) рівновага зміщується у бік зменшення числа молекул газів, тобто у бік зниження тиску; якщо тиск зменшується ($\downarrow P$), то рівновага зміщується у бік зростання числа молекул газів, тобто у бік збільшення тиску.

Рівновага не порушується, тому що реакція відбувається без зміни числа молекул газів.

У разі підвищення температури рівновага зміщується в напрямі ендотермічної, а при зниженні – у напрямі екзотермічної реакції

5. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЄ

Закономірності, що виявляються в розглянутих прикладах порушення хімічної рівноваги, є окремими випадками принципу, що визначає вплив різних факторів на рівновагу системи. Цей принцип, відомий під назвою принципу Ле-Шательє, у застосуванні до хімічних рівноваг формулюється так:

Якщо на систему, що перебуває у рівновазі, як-небудь подіяти, то в результаті процесів, що відбуваються в ній, рівновага зміститься у такому напрямі, що ця дія зменшиться.

Принцип Ле-Шательє поширюється не тільки на хімічні, а також на різні фізико-хімічні рівноваги. Порушення рівноваги при зміні умов таких процесів, як кипіння, кристалізація, розчинення, відбувається згідно з принципом Ле-Шательє.

ЛЕКЦІЯ 6 РОЗЧИНИ

План

1. Поняття про розчини. Способи вираження концентрації розчинів
2. Особливості розчинів солей, кислот, основ. Положення теорії електролітичної дисоціації.
3. Ступінь дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Константа дисоціації.
4. Іонні рівняння реакцій.
5. Дисоціація води. Водневий показник.

Розчини — це однорідні фізико-хімічні системи, що складаються з двох і більше речовин і продуктів їх взаємодії. Однорідні розчини утворюються в тому випадку, коли речовина при розчиненні подрібнюється до окремих молекул та іонів. Такі розчини називаються істинними або молярними. У результаті міжмолекулярної взаємодії частинки розчиненої речовини знаходяться в оточенні молекул розчинника. Коли частинки розчиненої речовини знаходяться в менш подрібненому стані (сто молекул і більше) системи неоднорідні або грубодисперсні. У цьому випадку говорять про утворення колоїдних розчинів, суспензій, емульсій. Концентрація розчинів характеризує якісні й кількісні співвідношення між компонентами в системі. До якісних характеристик відносяться такі поняття, як концентровані й розведені розчини, насичені, ненасичені й перенасичені розчини. Для добре розчинних речовин (більше 1 г в 100 г води) ці поняття збігаються: насичений розчин, наприклад NaCl, є одночасно концентрованим, а розведений - ненасиченим. Для розчинів малорозчинних речовин поняття “концентрований” неприйнятне, бо навіть насичений розчин у цьому випадку завжди розведений. Стійким насичений розчин буде тільки тоді, коли він знаходиться в контакті з іншою фазою.

Серед кількісних способів вираження концентрації найчастіше зустрічаються й застосовуються: масова доля, молярна концентрація, молярна концентрація еквівалентів речовини (або еквівалентна концентрація).

Масова доля розчиненої речовини x (символ ω_x , безрозмірна величина) визначається відношенням маси розчиненої речовини x (m_x) до маси розчину

$$(m_p): \omega_x = \frac{m_x}{m_p} \text{ (в долях одиниці); } \omega_{x\%} = \frac{m_x}{m_p} \cdot 100\% \text{ (в процентах).}$$

Якщо відома густина (ρ) і об'єм розчину (V_p), то

$$\omega_x = \frac{m_x}{\rho \cdot V_p}$$

Молярна концентрація розчиненої речовини x (символ C_x , одиниця - моль/л, або моль/м³) - відношення кількості розчиненої речовини x в молях до об'єму розчину

$$C_x = \frac{n_x}{V_p} = \frac{m_x}{M_x \cdot V_p}$$

Існує коротка форма запису одиниці молярної концентрації:
моль/л = М.

Приклад:

0, 1 М розчин - децимолярний розчин;

0, 01 М розчин - сантимольярний розчин.

Молярна концентрація еквівалентів розчиненої речовини х (символ $C_{ек(x)}$, одиниця - моль/л або моль/м³) - відношення кількості еквівалентів речовини х до об'єму розчину:

$$C_{ек(x)} = \frac{n_{ек(x)}}{V_p} = \frac{m_x}{M_{ек(x)} \cdot V_p}$$

Існує коротка форма запису одиниці молярної концентрації еквівалентів речовини: N = моль/л.

Приклад: 0, 1 н розчин - децинормальний розчин.

Якщо відома молярна концентрація еквівалентів речовини, легко розрахувати, в яких об'ємних відношеннях вони повинні бути змішані, щоб розчинені речовини прореагували без залишку,

Нехай V_1 розчину речовини 1 з $C_{ек(1)}$ реагує з V_2 розчину речовини 2 з $C_{ек(2)}$. Це означає, що в реакцію вступило $C_{ек(1)}V_1$ еквівалентів речовини 1 і $C_{ек(2)}V_2$ еквівалентів речовини 2. Речовини реагують в еквівалентних кількостях, отже

$$C_{ек(1)} \cdot V_1 = C_{ек(2)} \cdot V_2$$

Цю формулу використовують у практиці кількісного аналізу речовин,

Перерахувати одну концентрацію у другу можна, використовуючи формули, які легко отримати, міркуючи таким чином: для розчину речовини х об'ємом 1 л і густиною ρ (г/мл) відомі концентрації - масова доля, молярна концентрація C_x і молярна концентрація еквівалентів $C_{ек(x)}$. Маса речовини (г) в 1 л розчину виразимо трьома способами:

$$\omega_x : m_x = \frac{m_p \cdot \omega_x}{100} = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot \omega_x}{100} \quad (1)$$

$$C_x : m_x = C_x \cdot M_x \cdot V_p = C_x \cdot M_x \cdot 1 \quad (2)$$

$$C_{ек} : m_x = C_{ек(x)} \cdot M_{ек(x)} \cdot V_p = C_{ек(x)} \cdot M_{ек(x)} \cdot 1 \quad (3)$$

Рівняючи (1) і (2), (1) і (3), (2) і (3), отримаємо:

$$C_x = \frac{1000 \cdot \rho \cdot \omega_{x\%}}{100\% \cdot M_x}; C_{ек(x)} = \frac{1000 \cdot \rho \cdot \omega_{x\%}}{100\% \cdot M_{ек(x)}}; \frac{C_x}{C_{ек(x)}} = \frac{M_{ек(x)}}{M_x}$$

2. ОСОБЛИВОСТІ РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ, КИСЛОТ, ОСНОВ. ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Відомо, що при розчиненні або розплавленні одні речовини проводять електричний струм, інші за тих же самих умов електричного струму не проводять. Перші дістали назву – електроліти, другі – неелектроліти. До електролітів належать кислоти, солі і основи, до неелектролітів більшість органічних сполук.

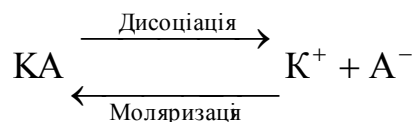
Електроліти – провідники другого роду, у розчині вони розпадаються на іони. Чим більше буде іонів у розчині, тим краще він буде проводити електричний струм.

Розпад електролітів на іони при розчиненні їх у воді чи інших розчинниках називається електролітичною дисоціацією.

Три положення теорії електролітичної дисоціації:

1. Електроліти при розчиненні у воді або в інших іонізуючих розчинниках дисоціюють на іони - позитивно і негативно заряджені частки.
2. Під дією електричного струму іони рухаються:
 - позитивно заряджені - до катода (катіони);
 - негативно заряджені - до анода (аніони) .
3. Дисоціація – процес зворотний. Це означає, що паралельно до розпаду молекул на іони (дисоціація) відбувається процес сполучення іонів у молекули (моляризація).

Наприклад, рівняння дисоціації молекули електроліту КА на катіон K^+ і аніон A^- записується так:



Електроліти дисоціюють на іони тому, що молекула розчинника дипольна. Іонізуючі розчинники - H_2O , H_2S , HF , NH_3 та ін.

При розчиненні речовин, в молекулах яких між атомами іонний зв'язок або полярний ковалентний, дипольні молекули розчинника орієнтуються навколо позитивних і негативних частин молекули. Між диполями молекули і розчинника виникають сили взаємного притягання, внаслідок цього зв'язок між атомами в молекулі слабшає і під дією хаотичного теплового руху молекул молекула електроліту дисоціює на гидратовані іони, а іони молізуються в молекули.

Гідратація іонів у загальному випадку – сольватація – основна причина дисоціації. Вона частково ускладнює їх зворотне сполучення у молекулу.

Гідратовані іони можуть мати як сталу, так і змінну кількість молекул води. Гідрат сталого складу утворює іон водню H^+ з молекулою води H_3O^+ , його називають іоном гідроксонію .

У розчинах є тільки іон H_3O^+ , який для спрощення умовно позначають символом H^+ .

3. СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ. СИЛЬНІ ТА СЛАБКІ ЕЛЕКТРОЛІТИ. КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ

Оскільки електролітична дисоціація – процес оборотний, в розчинах електролітів разом з іонами є й молекули. Тому розчини електролітів характеризуються ступенем дисоціації, який являє собою відношення числа молекул n що розпалися на іони, до загального числа молекул N розчиненої речовини:

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \text{або в \%} \quad \alpha\% = \frac{n}{N} 100\%$$

Якщо $\alpha = 0$, то дисоціації немає, а якщо $\alpha = 1$ або 100 %, то електроліт повністю розпадається на іони.

Залежно від ступеня дисоціації розрізняють сильні і слабкі електроліти. Сильні електроліти при розчиненні у воді повністю дисоціюють на іони. До них належать:

- а) майже всі солі (крім солей Pt^{+2} , Hg^{+2});
- б) мінеральні кислоти, наприклад H_2SO_4 , HCl , HBr , HJ , $HMnO_4$, $HClO_4$;
- в) основи лужних і лужноземельних металів: $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $FrOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$...

Слабкі електроліти при розчиненні у воді лише частково дисоціюють на іони. До них належать:

- а) майже всі органічні кислоти;
- б) деякі мінеральні кислоти, наприклад H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 ...
- в) багато гідроксидів (крім гідроксидів лужних і лужноземельних металів), а також NH_4OH .

До слабких електролітів належить вода.

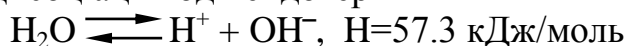
На ступінь дисоціації впливають такі фактори:

- а) природа розчинника. Це зв'язано з величиною діелектричної проникності ϵ . У воді $\epsilon = 80.4$, а у бензолу $\epsilon = 2.3$. Із закону Кулона сила f електричного притягання двох заряджених частинок

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2},$$

де $e_{1,2}$ - величина зарядів частинок; r - відстань між ними. Сила притягання різнойменних частинок у воді у 80,4 разу слабша, ніж у вакуумі. Тому хлороводень добре дисоціює у воді і практично не дисоціює в бензолі;

- б) температура. У сильних електролітів з підвищенням температури ступінь дисоціації зменшується, у слабких проходить через максимум у межах 60 °С. Процес дисоціації води ендотермічний



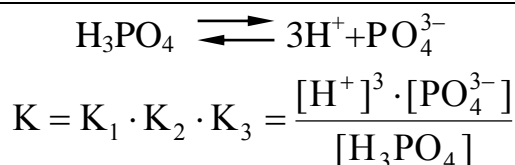
З підвищенням температури (згідно з принципом Ле-Шательє) ступінь дисоціації води сильно зростає, але вже після 20°C він зменшується;

- в) концентрація розчину. Із збільшенням концентрації ступінь дисоціації зменшується (принцип Ле-Шательє);

г) наявність однойменних іонів. Додавання однойменних іонів зменшує ступінь дисоціації. І навпаки, зменшення концентрації одного із іонів зміщує рівновагу вправо.

Константа рівноваги не залежить від концентрації, а залежить тільки від температури, природи розчинника і розчиненої речовини. Значення Кд знаходимо в довідниках.

Розглянемо дисоціацію багатоосновної кислоти H_3PO_4 (ортофосфорна кислота) при 25°C :



завжди

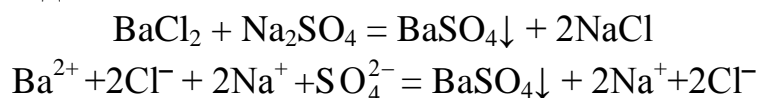
$$K_1 > K_2 > K_3$$

Аналогічні співвідношення характеризують і ступінчасту дисоціацію основ багатовалентних металів.

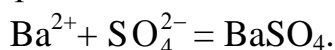
4. ІОННІ РІВНЯННЯ РЕАКЦІЙ

Теорія електролітичної дисоціації визнає, що всі реакції у водних розчинах електролітів є реакції між іонами. Подібні реакції зображаються у вигляді іонних рівнянь.

При складанні іонних рівнянь реакцій слід керуватися тим, що речовини малодисоційовані, малорозчинні (ті, що випадають в осад) і газоподібні зображають у вигляді молекул. Знак \downarrow , який стоїть біля формули речовини, означає, що ця речовина вибуває із сфери реакції у вигляді осаду; знак \uparrow означає, що речовина вибуває із сфери реакції у вигляді газу. Сильні розчинні електроліти, які повністю дисоційовані, пишуться у вигляді іонів. Суми електричних зарядів правої і лівої частин рівняння повинні бути однаковими. Приклад:

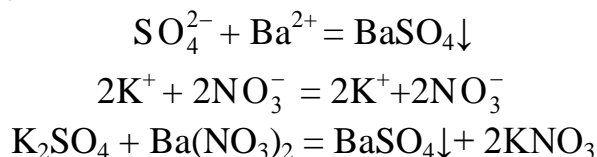


Виключаємо з обох частин рівняння однакові іони, одержуємо



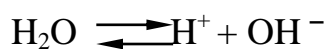
Це є скорочене іонне рівняння реакції.

На основі іонного рівняння легко написати молекулярне. Для цього потрібно до іонів лівої частини приписати іони протилежного знаку, які б утворювали з вихідними іонами розчинні сполуки, потім такі ж самі іони і в тій самій кількості написати у правій частині рівняння, після чого об'єднати іони у відповідні молекули:



5. ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК

Чиста вода дуже погано проводить електричний струм, але все-таки має вимірну електропровідність, яка пояснюється невеликою дисоціацією води на іони водню і гідроксиду



За величиною електропровідності чистої води можна обчислити концентрацію іонів водню та іонів гідроксиду у воді. При 25°C вона дорівнює 10^{-7} г-іон/л.

Напишемо вираз для константи дисоціації води:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Перепишемо це рівняння так:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]K.$$

Оскільки ступінь дисоціації води дуже малий, то концентрація недисоційованих молекул у воді практично дорівнює загальній концентрації води, тобто 55.55 моль/л (1 л містить 1000 г води, тобто $1000 : 18.02 = 55.55$ г/моль). У розбавлених водних розчинах концентрацію води можна вважати такою ж самою. Тому, змінивши в останньому рівнянні добуток $[\text{H}_2\text{O}]K$ новою константою $K_{\text{H}_2\text{O}}$, матимемо

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Це рівняння показує, що для води і розбавлених водних розчинів при незмінній температурі добуток концентрацій іонів водню і гідроксиду є великою сталою. Ця стала величина називається іонним добутком води. Числове значення її неважко дістати, підставивши в останнє рівняння концентрації іонів водню і гідроксиду. У чистій воді при 25°C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ г-іон/л. Тому для зазначеної температури

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Розчини, у яких концентрація іонів водню і гідроксиду однакові, називаються нейтральними розчинами. При 25°C, як уже сказано, в нейтральних розчинах концентрація іонів водню і гідроксиду дорівнює 10^{-7} г-іон/л. У кислих розчинах більша концентрація іонів водню, у лужних – концентрація іонів гідроксиду. Але яка б не була реакція розчину, добуток концентрацій іонів водню і гідроксиду лишається сталим.

- нейтральний розчин $[\text{H}^+] = 10^{-7}$;
- кислий - $[\text{H}^+] > 10^{-7}$;
- лужний - $[\text{H}^+] < 10^{-7}$.

Кислотність або лужність можна виразити іншим, зручнішим способом: замість концентрації іонів водню вказують її десятковий логарифм, взятий з оберненим знаком. Ця величина називається водневим показником і позначається через рН:

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

Наприклад, якщо $[\text{H}^+] = 10^{-5}$, то $\text{pH} = 5$; якщо $[\text{H}^+] = 10^{-9}$, то $\text{pH} = 9$ і т.д. Отже, в нейтральному розчині $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, $\text{pH} = 7$. У кислих розчинах $\text{pH} < 7$, і тим менше, чим кисліший розчин. Навпаки, у лужних розчинах $\text{pH} > 7$, і тим більше, чим більша лужність розчину.

Для вимірювання рН існують різні методи. Наближено реакцію розчину можна визначити за допомогою спеціальних реактивів, які називаються індикаторами, забарвлення яких змінюється залежно від концентрації іонів водню. Найчастіше застосовують індикатори: метиловий оранжевий, метиловий червоний, фенолфталеїн. У табл. I подано характеристику деяких індикаторів.

Таблиця 1

Найважливіші індикатори

Назва індикатору	Колір індикатору в різних середовищах		
	у кислому	у нейтральному	у лужному
Метиловий оранжевий	Червоний $\text{pH} < 3.1$	Оранжевий $3.1 < \text{pH} < 4.4$	Жовтий $\text{pH} > 4.4$
Метиловий червоний	Червоний $\text{pH} < 4.2$	Оранжевий $4.2 < \text{pH} < 6.3$	Жовтий $\text{pH} > 6.3$
Фенолфталеїн	Безбарвний $\text{pH} < 8.0$	Блідно-малиновий $8.0 < \text{pH} < 9.8$	Малиновий $\text{pH} > 9.8$
Лакмус	Червоний $\text{pH} < 5$	Оранжевий $5 < \text{pH} < 8$	Жовтий $\text{pH} > 8$

Для багатьох процесів величина рН має велике значення. Так, рН крові людини і тварини має точно певне значення. Рослини можуть нормально рости лише тоді, коли рН лежить у певному інтервалі, характерному для певного виду рослин. Властивості природних вод, зокрема їхня корозійна активність, дуже залежать від їх рН.

ЛЕКЦІЯ 7

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

Властивості хімічних елементів та їх сполук залежать від величини заряду ядер атомів цих елементів, а положення елемента в періодичній системі пов'язане з будовою його атома. Елементи головної (А) і побічної (В) підгруп однієї групи мають дещо різні властивості, що обумовлено особливостями будови передостаннього електронного шару атомів.

1 група. Атоми елементів 1А і 1В груп мають однакову будову зовнішнього електронного шару ns^1 і проявляють ступінь окиснення +1. Для елементів 1А групи це єдиний ступінь окиснення, а елементи 1В групи проявляють ступені окиснення +1, +2, +3. Елементи 1А групи називаються лужними металами (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), а елементи 1В групи – важкі кольорові метали (Cu, Ag, Au). Лужні метали є найактивнішими серед металів, вони реагують з киснем, воднем, галогенами, водою, кислотами. Хімічна активність елементів 1В групи невелика. Наприклад, з киснем реагує лише мідь, а благородні метали не взаємодіють з киснем навіть при нагріванні. З водою мідь, срібло і золото теж не взаємодіють.

2 група. Структура останнього електронного шару елементів ІІА і ІІВ груп – ns^2 , тому в сполуках ці елементи проявляють ступінь окиснення +2 (Меркурій +2, +1). Елементи головної підгрупи (крім Магнію та Берилію) називають лужно-земельними металами, які виявляють високу хімічну активність, легко віддаючи валентні електрони і перетворюючись на йони Me^{2+} . Берилій і Магній відрізняються від лужно-земельних металів, що пояснюється малими радіусами атомів і великими потенціалами іонізації. Берилій за властивостями подібний до Алюмінію (амфотерний), а Магній – до Літію («діагональна подібність»). Всі метали ІІА групи дуже активні і безпосередньо сполучаються з неметалами (киснем, сіркою, галогенами, вуглецем, азотом, кремнієм), а кальцій, стронцій, барій при нагріванні реагують з воднем. З води і розбавлених кислот всі метали витісняють водень.

ІІВ група включає Zn, Cd, Hg – d-елементи великих періодів із завершеним d-підрівнем – d^{10} . Метали побічної підгрупи менш активні, ніж елементи головної підгрупи, особливо ртуть. За звичайних умов вони не реагують з водою. Цинк і кадмій взаємодіють із розбавленими кислотами, витісняючи водень. Ртуть в ряду активності металів стоїть після водню, тому реагує лише з кислотами-окисниками. Цинк і його сполуки – амфотерні, вони вступають в реакцію як з кислотами, так і з лугами.

3 група. Елементи головної підгрупи третьої групи (ІІІА) належать до р-елементів, що обумовлено будовою зовнішнього електронного шару $ns^2 np^1$. У атомів елементів побічної підгрупи на останньому шарі ns^2 електрони і незавершений передостанній $(n-1)d^1$ підрівень, тобто вони є d-елементами. Лантаніди і актиноїди – f-елементи. Елементи ІІІВ групи виявляють сильніші металічні властивості, ніж ІІІА, вони є типовими активними металами. В головній підгрупі Бор виявляє неметалічні властивості,

Алюміній, Галій, Індій і Талій – метали, але металічні властивості в них виражені слабше, тому оксиди і гідроксиди Алюмінію, Галію Індію амфотерні. Характерний ступінь окиснення атомів елементів III групи +3, Галій, Індій і Талій виявляють також +1 і +2.

4 група. В атомах елементів IV групи на останньому шарі по 4 електрони, що свідчить про те, що ці елементи займають проміжне місце між металами і неметалами. В головній (IVA) підгрупі Карбон і Силіцій виявляють неметалічні властивості, Германій можна вважати і металом, і неметалом, але неметалічні властивості переважають, Станум і Плюмбум більше метали, ніж неметали, хоч вони проявляють амфотерні властивості.

Елементи (IVA) підгрупи є р-елементами, що пояснюється будовою зовнішнього електронного шару – ns^2np^2 . Характерні ступені окиснення Карбону, Силіцію, Германію -4,+2,+4, а Стануму і Плюмбуму +2,+4.

Елементи IVB групи називають підгрупою Титану, вона включає Титан, Цирконій, Гафній, Дубній. Конфігурація останнього шару їхніх атомів $(n-1)d^2ns^2$. Характерні ступені окиснення Титану +4,+3,+2; Цирконію і Гафнію +4,+2. Дубній – штучний радіоактивний елемент. За звичайних умов ці метали малоактивні при нагріванні реагують з кислотами, киснем, галогенами, азотом.

5 група. До головної підгрупи V групи належать Нітроген, Фосфор, Арсен, Стибій, Бісмут. Зовнішній електронний шар їх атомів містить s^2p^3 електрони, тому ці елементи виявляють неметалічні властивості і здебільшого є окисниками. Із зростанням порядкового номера елемента збільшуються радіуси атомів, зменшуються енергії іонізації та електронегативність. Неметалічні властивості яскраво виражені в Нітрогену, послаблюються в ряду N - Ві. Металічні властивості починають проявлятися в Арсену, Стибій в однаковій мірі виявляє металічні й неметалічні властивості, у Бісмуту переважають металічні властивості, він радіоактивний.

Побічну підгрупу V групи становлять Ванадій, Ніобій і Тантал. На зовнішньому електронному шарі їх атомів два або один електрони, тому ці елементи – метали. Валентними є електрони передостаннього d-підрівня і s-електрони зовнішнього шару, завдяки чому Ванадій та його аналоги можуть проявляти ступені окиснення +2, +3, +4, +5.

Найстійкіший для них +5, на відміну від елементів VA групи здатність проявляти ступінь окиснення +5 в ряду V – Nb – Ta посилюється.

Хімічна активність в ряду V – Nb – Ta помітно послаблюється. З кислотами не окисниками елементи VB групи не реагують і по-різному взаємодіють з кислотами окисниками. Всі елементи здатні до комплексоутворення. Оксиди елементів побічної підгрупи кислотні або амфотерні.

6 група. Її головну підгрупу складають Оксиген, Сульфур, Телур та радіоактивний Полоній; побічну – Хром, Молібден, Вольфрам. Сполуки з найвищим ступенем окиснення елементів обох підгруп подібні за

властивостями, проте їх сполуки з нижчими ступенями окиснення і прості речовини значно відрізняються.

Зовнішній електронний шар атомів елементів VІВ групи має будову s^2p^4 . Всі вони, крім Полонію, неметали. Атом Оксигену, на відміну від інших елементів підгрупи, не має d-підрівня на зовнішньому електронному шарі, тому він проявляє ступені окиснення +2; -1; -2. Сульфур, Селен, Телур і Полоній, на відміну від Оксигену, можуть виявляти -1; -2; +4; +6. Це пояснюється тим, що атоми цих елементів можуть переходити у збуджений стан і кількість неспарених електронів збільшується за рахунок розпаровування s- і p-електронів.

Оскільки у атома Оксигену є тільки два неспарених електрони, то можливі лише дві комбінації сполучення атомів у молекули: $O = O$; $O - O - O$ і утворення двох алотропних видозмін – кисень (O_2) і озон (O_3). Сульфур, Селен і Телур утворюють більше простих речовин тому, що їх атоми при збудженні можуть мати два, чотири або шість неспарених електронів і варіантів сполучення атомів у молекули більше. Так Сульфур може існувати у вигляді октаедричної, моноклінної, пластичної сірки, останнім часом добуто зелену, червону, оранжеву сірку.

Оксиди Сульфуру, Селену і Телуру мають кислотний характер, їм відповідають кислоти. Елементи побічної підгрупи (Хром, Молібден, Вольфрам) утворюють основні оксиди (CrO), амфотерні (Cr_2O_3), кислотні (CrO_3 , MoO_3 , WO_3). Елементи побічної підгрупи є комплексоутворювачами з координаційними числами 4 і 6.

7 група. Елементи головної підгрупи VІІ групи називаються галогенами. Це типові неметали з високою електронегативністю і хімічною активністю. До завершення зовнішнього електронного шару не вистачає одного електрона, тому вони мають високу спорідненість до електрона, легко перетворюються в негативно заряджені йони із завершеним останнім шаром електронів - s^2p^6 . Характерні ступені окиснення: для Флуору – (-1) (він має найвищу електронегативність і може бути лише окисником), Хлор, Бром і Йод виявляють -1, +1, +3, +5, +7. Астат – радіоактивний галоген.

Галогени утворюють легкі сполуки з Гідрогеном: HF , HCl , HBr , HI (галогеноводні), які при розчиненні у воді утворюють кислоти. Прості речовини F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 активно окислюють метали і неметали, утворюючи галогеніди. В ряду $F - Cl - Br - I - At$ хімічна активність слабшає, тому попередній елемент витісняє наступний із його сполук.

З киснем галогени безпосередньо не взаємодіють, але відомі їхні оксиди, які мають кислотний характер, і їм відповідають кислоти, наприклад:

Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 та $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$. Оксигеновмісні сполуки Брому і Йоду за складом і властивостями подібні до сполук Хлору.

Побічну підгрупу VІІ групи складають Манган (Mn), Технецій (Tc), Реній (Re). Це d-елементи з будовою валентних оболонок відповідно $3d^54s^2$, $4d^55s^2$, $5d^56s^2$. Ступені окиснення для Мангану +2, +3, +4, +6, +7, Технецію +4, +6, +7, Ренію від +1 до +7. Це метали, Манган – досить активний метал, тому в порошкоподібному стані енергійно реагує з киснем, галогенам,

сіркою, фосфором, силіцієм, азотом, розбавленими кислотами. Концентровані кислоти нітратна і сульфатна пасивують метал. В ряду Mn – Tc – Re хімічна активність слабшає; Технецій і Реній – малоактивні метали, тому не реагують з розбавленими кислотами, а лише з концентрованими. Mn, Tc, Re схильні до комплексоутворення.

8 група. Головну підгрупу утворюють інертні гази Гелій (He), Неон (Ne), Аргон (Ar), Ксенон (Xe), Радон (Rn). За звичайних умов вони пасивні, за жорстких умов (висока температура, тиск, опромінення тощо) утворюють деякі сполуки, що мають обмежене використання.

Елементи побічної підгрупи утворюють тріади: Ферум (Fe), Кобальт (Co), Нікол (Ni); Рутеній (Ru), Родій (Rh), Паладій (Pd); Осмій (Os), Іридій (Ir), Платина (Pt). Всі вони d-елементи, метали. Найактивніші з них Fe, Co, Ni, метали середньої активності, їх виділяють в окрему родину. Ферум може виявляти ступені окиснення +2, +3, +6; Кобальт +2, +3; Нікол здебільшого +2. При нагріванні вони сполучаються з Сульфуром, Оксигеном, Фосфором. Сухий хлор із залізом не взаємодіє, тому зберігають його в сталевих балонах.

З воднем метали не реагують, але здатні поглинати значну кількість його. При дії Карбон(II) оксиду на ці метали в порошкоподібному стані під тиском і при температурі +100 – +200°C утворюються карбоніли Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Co₂(CO)₈, де елементи мають ступінь окиснення 0 (нуль).

Метали розчиняються в кислотах – неокисниках та розбавлених розчинах нітратної і сульфатної кислот. Концентрована HNO₃ пасивує залізо. Елементи родини Феруму стійкі до розчинів і розплавів лугів. Для цих елементів характерні основні оксиди (EO), амфотерні (E₂O₃) та подвійні (E₃O₄), крім Ніколу. Атоми цих елементів здатні до комплексоутворення.

Платиноїди – рідкісні елементи, які зустрічаються в природі переважно у вільному стані, найрідкісніший з них Рутеній. Платиноїди дуже пасивні, тому їх називають благородними металами, більш реакційно здатні в порошкоподібному стані. Не реагують з азотом, кислотами – неокиснювачами, з кислотами – окисниками взаємодіють по-різному. Платина і паладій розчиняються в «царській горілці», утворюючи комплексні кислоти складу H₂[ECl₆].

Оксиди платиноїдів з водою не реагують, гідроксиди їх одержують дією лугу на солі. Оксиди і гідроксиди платинових металів амфотерні або кислотні.

Елементи родини Платини утворюють багато комплексних сполук.

ЛЕКЦІЯ 8

ПРЕДМЕТ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

План

1. Предмет, завдання та методи аналітичної хімії
2. Аналітичні реакції та вимоги до них
3. Якісний аналіз та методи якісного аналізу
4. Системи якісного аналізу катіонів
5. Систематичний і дробний хід аналізу

1. ПРЕДМЕТ, ЗАВДАННЯ ТА МЕТОДИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Аналіз речовини, що досліджується, може здійснюватись різноманітними методами. **Наука, що вивчає хімічні, фізико-хімічні методи аналізу речовин, називається аналітичною хімією.**

Поряд із загальною, неорганічною, органічною і фізичною хімією аналітична хімія є частиною хімічної науки. Тому не випадковим є взаємозв'язок між названими частинами хімічної науки та їх взаємовплив. Відкриття нових елементів, встановлення їх атомних мас, експериментальне підтвердження кількісних законів хімії (загальна і неорганічна хімія) не було б можливим без аналітичної хімії. З іншого боку відкриття нових хімічних реакцій і розробка теорій таких як електролітичної дисоціації, кінетичної, окисно-відновних та інших сприяли створенню цілих розділів аналітичної хімії.

Предметом аналітичної хімії є теорія і практика хімічного аналізу.

Не слід змішувати і ототожнювати поняття «аналітична хімія» і «хімічний аналіз». Слід пам'ятати, що хімічний аналіз є сукупністю відомих вже методів встановлення хімічного складу речовини, а аналітична хімія є наукою про методи аналізу. Саме тому задачі аналітичної хімії не зводяться тільки до вивчення відомих, вже апробованих методів аналізу, але й передбачають:

- всебічний розвиток теорії різноманітних методів аналізу речовини;
- удосконалення і наукове обґрунтування існуючих методів аналізу;
- наукову розробку нових методів аналізу.

Якісний аналіз – це перша частина курсу аналітичної хімії. Предметом якісного аналізу є розвиток теоретичних основ, вдосконалення існуючих і розробка нових методів визначення якісного складу речовини. Якісний склад речовини є:

- | | |
|------------------|------------|
| а) елементний; | б) йонний; |
| в) молекулярний; | г) фазовий |

Завдання якісного аналізу – визначення “якості” речовини, виявлення та ідентифікація структурних елементів (атомів, атомних частинок, молекул, функціональних груп).

Якісний аналіз детально розглядає, які речовини чи реактиви необхідно взяти і які властивості їх треба використати, щоб відкрити той чи інший структурний елемент речовини.

2. АНАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ ТА ВИМОГИ ДО НИХ

Якісний хімічний аналіз більшою частиною ґрунтується на перетворенні речовини, яка аналізується, у яку-небудь нову сполуку, що володіє характерними властивостями: кольором, певним фізичним станом, кристалічною або аморфною структурою, специфічним запахом та ін. Хімічне перетворення, що відбувається при цьому, називається якісною аналітичною реакцією, а речовини, які викликають це перетворення, називають реактивами (реагентами).

Для виявлення окремих елементів використовуються прості та зручні методи аналізу, що ґрунтуються на хімічних реакціях, які характерні для елементів, йонів даних елементів, груп атомів, і які відбуваються за певних умов.

Аналітичними ознаками можуть бути:

- утворення характерних осадів та газів;
- певна розчинність у воді, кислотах, лугах, органічних розчинниках;
- відношення до нагрівання;
- дія окисників та відновників;
- відношення до концентрованої сульфатної кислоти;
- утворення кристалів певної форми;
- зміна кольору розчину;
- забарвлення безбарвного полум'я пальника.

3. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ ТА МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Залежно від агрегатного стану речовини, яку аналізують, аналіз проводять методом сухої хімії та методом мокрої хімії.

Метод сухої хімії включає:

1. Пірохімічний аналіз, який здійснюється при нагріванні досліджуваного об'єкта до високої температури в безбарвному полум'ї газового пальника.

Прийоми пірохімічного аналізу:

а) перевірка на забарвлення полум'я – леткі солі багатьох елементів забарвлюють полум'я в різні кольори, характерні для цих елементів.

Сполуки бору, купрум – блакитний або зелений (при великому вмісті).

Сполуки арсену, стибію, плумбуму – блідо-блакитний.

Нелеткі солі (борати, фосфати, силікати) змочують перед внесенням у полум'я HCl (конц) для переведення у леткі хлоридні сполуки.

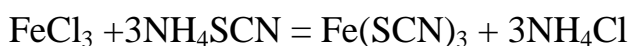
б) одержання забарвлених перлин при сплавленні досліджуваної речовини з бурою ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). При цьому сіль чи оксид металу розчиняються в розплавленій бурі з утворенням скла (перлин) забарвлених у відповідний колір.

2. Механіко-хімічний метод або аналіз методом розтирання. (Вперше був запроваджений Д.І. Менделєєвим).

В основі методу лежить зміна забарвлення або виділення газу при розтиранні досліджуваної речовини з рівною масою твердого реагенту.



сполуки амоній-іону



криваво-червоний колір сполуки Fe (III)

Метод розтирання використовують при аналізі руд і мінералів у польових умовах.

Аналіз методом мокрої хімії введений у практику англійським хіміком Р. Бойлем. Речовину, яку аналізують, розчиняють у воді, кислотах, лугах, органічних розчинниках. В основному на практиці використовують водні розчини різних речовин, тобто мають справу з реакціями, які проходять у воді.

При аналізі методом мокрої хімії *за технікою виконання* використовують наступні методи:

1) пробірковий – реакцію осадження проводять у маленьких пробірках, у які поміщають декілька крапель досліджуваного розчину і додають з піпетки необхідну кількість крапель реактиву.

2) краплинний метод – реакцію виконують змішуванням краплин досліджуваного розчину і реактиву на фарфоровій (керамічній або скляній) пластинці із заглибленнями, чи просто на смужці фільтрувального паперу і спостерігають характерне забарвлення, або утворення кристалів. Краплинний метод аналізу неорганічних сполук розробив у 30-х роках 20 століття радянський вчений М.О. Тананаєв.

3. Мікрокристалоскопічний метод – ґрунтується на утворенні хімічних сполук-осадів, які мають характерні форми, колір та здатність кристалів заломлювати світло. Одержуючи і досліджуючи ці особливості кристалів під мікроскопом, встановлюють наявність того чи іншого компонента в досліджуваній речовині.

При аналізі методом мокрої хімії залежно від маси досліджуваної речовини використовують такі методи:

назва		Маса речовини, г	Об'єм розчину, см ³
нова	стара		
Грам-метод	макроаналіз	1-10	50-100
Сантіграм-метод	напівмікроаналіз	0,05-0,5	1-10
Міліграм-метод	мікроаналіз	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴
Мікрограм-метод	ультрамікроаналіз	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁹	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁶
Сублікограм-метод	нанограм-метод	10 ⁻⁹ -10 ⁻¹²	10 ⁻⁶ -10 ⁻¹⁰

Класичним методом аналізу є макроаналіз, який проводиться у пробірках з водними розчинами солей і вимагає порівняно великих мас і об'ємів розчинів речовин, які досліджують.

4. СИСТЕМИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ КАТІОНІВ

Найчастіше на практиці використовуються наступні системи якісного аналізу катіонів:

Сульфідна (в основі поділу катіонів на групи лежить відношення катіонів до карбонат-, сульфід- і хлорид-іонів).

Амонійно-фосфатна (ґрунтується на відношенні до $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і розчинності фосфатів у оцтовій кислоті CH_3COOH і аміаку – NH_3 , на відношенні до HNO_3 і HCl).

Кислотно-основна (ґрунтується на відношенні катіонів до розведених хлоридної (HCl) і сульфатної (VI) (H_2SO_4) кислот та сильних основ-лугів (NaOH , KOH), на амфотерності і комплексоутворенні).

5. СИСТЕМАТИЧНИЙ І ДРОБНИЙ ХІД АНАЛІЗУ

В якісному аналізі розповсюджена ситуація, коли одні йони заважають відкрити інші, в зв'язку з тим, що дають аналогічні реакції. Тому реакції треба комбінувати таким чином, щоб до того часу, коли приступають до відкриття будь-якого йона, всі йони, які заважають були відкриті і усунені попередніми операціями.

Така послідовність реакцій називається систематичним ходом якісного аналізу, він передбачає відкривання не окремо кожного катіону, а зразу цілими групами, для цього використовують групові реактиви, які осаджують всю групу катіонів.

У кислотно-лужній системі якісного аналізу катіонів групові реагенти – HCl і H_2SO_4 розведені, луги – KOH , NaOH , розчин аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При аналізі аніонів – груповими реагентами є розчини BaCl_2 і AgNO_3 .

Але використання групових реактивів пов'язане з довготривалими операціями – осадження, фільтрування, промивання тощо.

Тому, дуже часто використовують дробний метод аналізу, який був введений в практику М.О. Тананаєвим, і який ґрунтується на використанні специфічних вибірково діючих реактивів і виконується в довільній послідовності в окремих порціях досліджуваного розчину.

Переваги дробного аналізу:

більш швидкий при виконанні ніж систематичний;

не має потреби у повному якісному дослідженні зразка;

легко відтворюваний, можна повторити декілька разів.

Але якщо вплив заважаючих катіонів усунути не можна, використовується систематичний хід аналізу. На лабораторному практикумі якісний аналіз буде вивчатися нами поєднанням систематичного ходу аналізу розділення груп катіонів і дробного ходу аналізу катіонів в середині груп.

Основні етапи якісного аналізу:

- взяття проби і підготовка її до аналізу;
- попередні дослідження;
- одержання розчину зразка.

Способи переведення аналізованого зразка у розчин залежать від його хіміко-аналітичних властивостей, тобто це його розчинність у воді або у інших органічних та неорганічних розчинниках, термічна стійкість, кислотно-основні, окисно-відновні, електролітні властивості і т.д.

ЛЕКЦІЯ 9

ОСНОВИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

План.

1. Предмет і задачі кількісного аналізу
2. Класифікація методів кількісного аналізу
3. Гравіметричний метод аналізу
4. Титриметричний метод аналізу

1. ПРЕДМЕТ І ЗАДАЧІ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Кількісний аналіз – це сукупність експериментальних методів, що дозволяють визначати в зразку досліджуваного матеріалу кількісний вміст (концентрацію) окремих складових та домішок.

Метою кількісного аналізу є визначення кількісних співвідношень хімічних сполук, йонів або елементів, які входять до складу досліджуваних речовин. Кількісний аналіз вирішує різні питання сучасної науки та виробництва. За допомогою кількісного аналізу визначають оптимальні умови проведення різних хіміко-технологічних процесів, контролюють якість сировини, ступінь чистоти готової продукції, в тому числі і лікарських препаратів, встановлюють вміст компонентів у сумішах, зв'язок між хімічним складом і фізичними властивостями речовини.

2. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Методи кількісного аналізу поділяють на три групи:

- хімічні;
- фізичні;
- фізико-хімічні.

Хімічні методи оснований на використанні різних типів хімічних реакцій, які кількісно відбуваються в розчинах, розплавах, твердих тілах або газах. Ці методи поділяють на:

- гравіметричні (вагові) методи аналізу, які полягають у точному вимірюванні маси компонента, який аналізують, у досліджуваній речовині;
- титриметричні (об'ємні) методи аналізу, в яких кількісний склад досліджуваної проби визначають шляхом точного вимірювання об'єму розчину реагенту відомої концентрації (титранту), який взаємодіє в еквівалентних кількостях з речовиною, яку визначають;
- газовий аналіз, оснований на вимірюванні об'єму газу, який утворюється або поглинається внаслідок хімічної реакції.

Хімічні методи аналізу часто називають класичними методами. Це найбільш розроблені методи аналізу, які продовжують розвиватися. Вони точні, прості у виконанні, не вимагають спеціальної апаратури. Але їх застосування іноді пов'язане з деякими труднощами (виділення компонентів зі складних сумішей тощо) та порівняно невеликою межею чутливості.

Фізичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваних речовин або розчинів, які є функцією їх кількісного складу. До них відносять методи, засновані на вимірюванні

величин показника заломлення (рефрактометрія), оптичного обертання (поляриметрія), інтенсивності флуоресценції (флуориметрія) та інші. Фізичним методам притаманні експресність, низька межа визначення, об'єктивність результатів, можливість автоматизації процесу. Але вони не завжди специфічні, тому що на фізичну величину впливає не тільки концентрація досліджуваної речовини, але й присутність інших речовин та домішок. Їх застосування часто потребує використання складної апаратури. **Фізико-хімічні методи** кількісного аналізу ґрунтовані на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваної системи, які з'являються або змінюються в результаті проведення хімічних реакцій. Ці методи характеризуються низькою межею виявлення та швидкістю виконання. Фізичні і фізико-хімічні методи називають також інструментальними методами, тому що вони потребують застосування певних приладів.

3. ГРАВИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Гравіметричні (вагові) методи аналізу базуються на точному вимірюванні маси компонента, який визначають, відокремленого від інших компонентів системи в елементному вигляді (тобто у сталій формі хімічного елемента) або у вигляді його сполуки точно відомого складу.

Гравіметрія – класичний метод кількісного хімічного аналізу, один із найстаріших та найбільш розроблених методів кількісного аналізу.

Він відрізняється високою точністю та відтворюваністю результатів, простотою виконання, але потребує великих затрат праці і часу.

Класифікація гравіметричних методів аналізу:

- метод осадження;
- методи відгонки;
- метод виділення;
- електрогравіметрія;
- термогравіметричні методи.

4. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Титриметричним методом аналізу називають метод кількісного аналізу, що базується на вимірюванні кількості реагента, яка вимагається для завершення реакції з даною кількістю визначувальної речовини.

В титриметричному аналізі вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином визначуваної речовини, і за рівнянням хімічної реакції обчислюють кількість речовини.

Хімічний елемент, просту або складну речовину, вміст якої визначають в даному зразку аналізованого продукту, називають **визначуваною речовиною** і позначають А.

Метод титриметрії полягає в тому, що до розчину визначуваної речовини А поступово додають розчин реактиву В відомої концентрації.

Тверду, рідку чи газоподібну речовину, яка вступає в реакцію з визначуваною речовиною А, називають **реагентом** і позначають В.

Слід розрізняти поняття “реагент” і “реактив”. Реагентом називають речовину, яка безпосередньо вступає в реакцію, а реактивом – хімічний препарат, який може представляти собою складну суміш різних речовин, яка містить поряд з власне реагентом допоміжні речовини і розчинник. Кількісне визначення речовини А титриметричним методом, при якому до розчину досліджуваного продукту повільно доливають розчин реагенту точно відомої концентрації в кількості, яка відповідає вмістові визначуваної речовини А, **називають титруванням**. Слово “титрування” походить від слова “титр”. Іноді до титрованої речовини додають реагент в твердому, рідкому або газоподібному стані. Тому в широкому розумінні титруванням називають процес неперервного контрольованого поступового змішування вимірної кількості твердої, рідкої чи газоподібної речовини, або частіше, точно виміряного об’єму стандартного розчину реагенту В з досліджуваною речовиною. При цьому кількість реагента відповідає вмістові визначуваного компонента А, який реагує з реагентом А в строго еквівалентних кількостях.

Розчини реагента В точно відомої концентрації, який застосовується для титрування в методах титриметричного аналізу, називають **стандартним або титрованим розчином або титрантом**.

Головним розчином в титриметричному аналізі є стандартний (титрований) розчин, при титруванні яким визначають вміст речовини в аналізованій пробі.

Приготування розчинів точно відомої концентрації вимагає дотримання особливих правил, виняткової точності і акуратності в роботі. Недотримання цих вимог обов’язково відображається на точності всіх об’ємних визначень, виконаних за допомогою виготовленого стандартного розчину, і дуже часто приводить не лише до необхідності переробляти аналіз, але і встановлювати знову титр вихідного розчину.

Способи приготування титрованих розчинів:

- 1) за точною наважкою вихідної речовини;
- 2) за допомогою стандартної речовини або стандартного розчину;
- 3) за допомогою “фіксаналу”.

Стандартною речовиною називають хімічно чисту сполуку точно відомого складу, яку застосовують для встановлення титру розчину іншої речовини.

На основі даних титрування стандартної речовини розраховують точний титр або нормальність виготовленого розчину.

Для приготування титрованого розчину розчиняють у воді зважену на технічних вагах наважку або змішують з водою певний об’єм розчину даної речовини приблизно відомої концентрації, розводять отриманий розчин до необхідного об’єму і встановлюють його концентрацію по розчину іншої (стандартної) речовини, концентрація якого точно відома.

Розчин хімічно чистої стандартної речовини готують розчиненням у воді розрахованої її кількості (зваженої на аналітичній вазі) і наступним доведенням об’єму розчину до певної величини в мірній колбі. Окремі (аліквотні) частини виготовленого таким чином розчину відбирають з мірної

колби піпеткою і титрують їх розчином, титр якого встановлюють. Титрування проводять декілька разів і беруть середній результат.

Вимоги до стандартних речовин

Не кожна речовина може застосовуватись як вихідна або стандартна. До неї висувають наступні вимоги:

- 1) вона повинна мати кристалічну структуру і відповідати певній хімічній формулі.
- 2) Хімічний склад речовини повинен відповідати формулі.
- 3) Не містити сторонніх домішок більше, ніж допустимі межі для речовин марки "х.ч."
- 4) Способи очистки стандартної речовини від супутніх домішок (кристалізація, екстракція, сублімація і т.д.) повинні бути доступними в аналітичній лабораторії.
- 5) Хімічно стандартна речовина не повинна бути гігроскопічною, але повинно порівняно добре розчинятися.
- 6) Розчини стандартної речовини не повинні змінювати свого титру при зберіганні і зіткненні з повітрям.
- 7) Стандартна речовина повинна вирізнятись якомога більшою еквівалентною масою. Чим більша еквівалентна маса речовини, тим більша точність встановлення титру розчину, так як при зважуванні речовини з більшою молекулярною масою зважування виявиться незначною.

1. Виготовлення титрованих розчинів з "фіксаналу"

Дуже часто на практиці для виготовлення титрованих розчинів використовують виготовлені на хімічних заводах або в спеціальних лабораторіях точно зважені кількості твердих хімічно чистих сполук або точно виміряні об'єми їх розчинів, які необхідні для виготовлення титрованих розчинів визначеної нормальності.

Вказані речовини поміщають в спеціальні скляні ампули і запаюють. Ампули поступають в продаж з вміщеною у них певною кількістю речовини. Її називають їх фіксанали.

Для виготовлення необхідного титрованого розчину ампулу розбивають над спеціальною лійкою, яка має бойок, зверху ампулу пробивають ще одним бойком, вміст колби кількісно переносять в мірну колбу і доводять об'єм водою до мітки.

Частіше всього в ампулі міститься 0,1 моль (екв) речовини, тобто стільки скільки необхідно для приготування 0,1н розчину.

Правила, які необхідні дотримуватися при приготуванні титрованих розчинів і визначенні їх титрів

1. Вихідна речовина, яка застосовується для виготовлення стандартного розчину повинна бути хімічно чистою.
2. Вихідна речовина повинна легко і швидко реагувати з титрованими речовинами.
3. Розчин вихідної речовини повинен зберігатися довгий час без змін.

4. Реакції, які проходять між вихідною і визначуваною речовиною, повинні проводитись по можливості методами прямого титрування.
5. Процес титрування повинен закінчуватися швидко і чітко. Кінцева точка титрування повинна визначатися легко і точно.
6. Встановлювати титри бажано або методом окремих наважок або розчиненням наважки вихідної речовини у певному об'ємі.
7. Для попередження похибок при титруванні необхідно так вибирати об'єм аліквоти первинного стандарту чи наважку стандартної речовини, щоб об'єм вторинного стандарту, що йде для титрування, був не менше 20мл (бюретка на 25мл) або 40мл (бюретка на 50мл). При менших об'ємах використовуваних реактивів і використанні мікробюреток відносна похибка буде перевищувати допустиму похибку через зниження точності вимірювання.
8. Не слід обмежуватися одним або двома паралельними визначеннями. Титрування слід проводити до тих пір поки не буде отримано по крайній мірі три результати, які збігаються.
9. Виготовлені титровані розчини повинні зберігатися в умовах, які виключають поглинання ними вологи повітря, а також випаровування. Титри не повинні змінюватися при стоянні в часі.
10. Посуд і вимірювальні прилади, які застосовуються в титриметрії, повинні бути вимиті, прокалібровані, підготовлені до титрування повинні зберігатися в чистому місці.
11. Точність, з якою виконують титрування, вимірювання об'ємів і наступні обрахунки, повинна відповідати точності зважування. Тому неможливо зважувати наважку вихідних або стандартних речовин на технічних вагах з точністю до 0,01-0,1г і потім вимірювати об'єми з точністю 0.01мл або навпаки зважувати на аналітичних вагах з точністю 0,0001г і вимірювати об'єм з десятими мілілітра.

Точка еквівалентності і кінцева точка титрування

Згідно правилу еквівалентності, титрування необхідно продовжувати доти, поки кількість доданого реагента В не стане еквівалентним вмісту визначуваної речовини А.

Момент титрування, коли кількість стандартного розчину реагента В (титранта) стає теоретично строго еквівалентною кількості визначуваної речовини А, яка реагує із доданим реагентом В, відповідно до рівняння реакції, називають **точкою еквівалентності**.

Точку еквівалентності встановлюють різними способами, наприклад, за зміною забарвлення індикатора, який додається в титрований розчин. *Момент, при якому відбувається зміна забарвлення індикатора, називають кінцевою точкою титрування*. Дуже часто кінцева точка титрування не зовсім співпадає із точкою еквівалентності, яка відповідає теоретичній точці титрування.

Точка еквівалентності настає тоді, коли в розчин, який титрують, додана теоретично необхідна кількість реагента В, який повністю прореагував із

визначуваною речовиною А. Відповідно, теоретично в точці еквівалентності не повинно бути ні речовини А, ні реагента В, якщо реакція їх взаємодії проходить кількісно.

Реакції, які застосовуються в титриметрії, оборотні, і в т.е. практично не доходять до кінця. Це одна з причин того, що точка еквівалентності не завжди співпадає з кінцевою точкою титрування.

В тих випадках, коли точка еквівалентності повністю або майже повністю співпадає з кінцевою точкою титрування, по кількості реагента, використаного на реакцію з визначуваною речовиною ($T_B V_B$), згідно закону еквівалентів можна розрахувати кількість визначуваної речовини в грамах або її вміст у відсотках. Коли ці точки не співпадають, вводять поправочний коефіцієнт, який розраховують на основі даних, отриманих при титруванні в аналітичних умовах розчинів з відомим вмістом визначуваної речовини.

Класифікація титриметричних методів

Титриметричні методи класифікують за типом реакції, що лежить в основі титрування. Ці реакції можуть бути реакціями обміну протонами, обміну електронами, утворення малодисоційованих (комплексних) частинок або утворення малорозчинних електролітів. Відповідні групи титриметричних методів називають кислотно-основним титруванням (протолітометрія), окиснювально - відповідним титруванням (редоксиметрія), комплексометричним титруванням (комплексометрія), осаджувальне титрування (седиметрія). Окремі титриметричні методи називаються по реагентах, які застосовуються в цих методах.

Таблиця Класифікація титриметричних методів

Групи методів	Підгрупи методів	Підгрупи методів	Титранти	Визначувані речовини
Протолітометрія	Ацидиметрія Алкаліметрія		HCl, H ₂ SO ₄ NaOH	основи кислоти
Редоксиметрія	Оксидиметрія	Перманганатометрія Йодометрія Дихрамостометрія Брамотометрія Йодатометрія Цериметрія Варадатометрія Титанометрія Хромометрія	KMnO ₄ I ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇ KBrO ₃ KIO ₃ Ce(SO ₄) ₂ NH ₄ VO ₃ TiCl ₃ CrCl ₂	Відновники --/-- --/-- --/-- --/-- --/-- --/-- Окислювачі --/--
Комплексометрія	Хелатометрія	Меркуриметрія Ціанідометрія Компексонометрія	Hg(NO ₃) ₂ KCN Трилон Б Na ₂ H ₂ Y	Cl-, Br-, I-, CN- SCN- Ni(II) Co(II), Al(3+) Zr(IV), ThI(V) Іони металів
Осаджувальне титрування або седиметрія		Аргентометрія Меркурометрія	AgNO ₃ Hg ₂ (NO ₃) ₂	Cl-, Br-, I-, CN- SCN-

Вимоги до реакції в титриметрії

Реакції, які використовують в титриметричному аналізі, повинні задовольняти наступним вимогам:

- 1) речовини, які вступають в реакцію, повинні реагувати в строго визначених кількісних співвідношеннях (стехіометрія них відношеннях);
- 2) реакція між визначуваною речовиною і стандартним розчином реактиву повинна проходити швидко і практично до кінця;
- 3) сторонні речовини, які присутні в досліджуваній пробі і перейшли в розчин разом з визначуваною речовиною, не повинні заважати титруванню визначуваної речовини;
- 4) т.е. повинна фіксуватися тим чи іншим способом різко й точно;
- 5) реакції повинні проходити по мірі можливості при кімнатній t° ;
- 6) титрування не повинно супроводжуватися побічними реакціями, які спотворюють результати аналізу.

Етапи титриметричного аналізу

- Миття і висушування посуду
- Приготування стандартних розчинів
- Підготовка пробни
- Титруванн: 1) вимірювання об'ємів; 2) вибір індикатора.
- Проведення розрахунків.

Рекомендована література

1. Родіонов В.М. Хімія / В.М. Родіонов, О.Г. Юрченко.– К.: Каравелла, 2008. – 276 с.
2. Басов В.П. Хімія / В.П. Басов, В.М. Родіонов.– К.: Каравелла, 2008. – 320 с.
3. Загальна хімія / Карнаухов О.І. [та ін.]–К.: Фенікс, 2005. – 839 с.
4. Кириченко В.І. Загальна хімія / В.І. Кириченко.– К.: Вища школа, 2005. – 639 с.
5. Рейтер Л.Г. Теоретичні розділи загальної хімії / Л.Г. Рейтер, О.М. Степаненко, В.П. Басов.– К.: Каравела, 2003. – 342 с.
6. Аналітична хімія / Луцевич Д.Д. [та ін.]– К.: Здоров'я, 2003. – 316 с.
7. Загальна та біонеорганічна хімія / Карнаухов О.І. [та ін.]– К. : Фенікс, 2002. – 578 с.
8. Корчинський Г.А. Хімія / Г.А. Корчинський. – Вінниця: Поділля, 2000, 2002. – 528 с.
9. Корнілов М. Ю. Термінологічний посібник з хімії / М. Ю. Корнілов, О.І. Білодід, О.А. Голуб. – К.: ІЗМН, 2003. – 212 с.
10. Янішевська Т.А. Індивідуальні завдання з неорганічної хімії / Т.А. Янішевська. – Умань, 2002. – 46 с.
11. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія / Н.В. Романова. – К.: Ірпінь: ВТФ "Перун", 1998. – 320 с.
12. Романова Н.В. Основи хімічного аналізу / Н.В. Романова.– К.: Вища школа, 1998. – 286 с.
13. Луцевич Д.Д. Конспект-довідник з хімії / Д.Д. Луцевич, О.В. Березан – К.: Вища школа, 1997. – 240 с.
14. Ахметов Н.С. Неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Просвещение, 1990. – 376 с.
15. Бокий Г. Б. Введение в номенклатуру ИЮПАК / Г. Б. Бокий, Н. А. Голубкова. – М.: Наука, 1989. – 182 с.
16. Глінка М. Л. Загальна хімія / М. Л. Глінка. – К. : Вища школа, 1982. – 608 с.
17. Жаровський Ф.Г. Аналітична хімія / Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, А. І.В. Пятницький. – К.: Вища школа, 1982. – 364 с.
18. Ярославцев А.А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии / А.А. Ярославцев. – Москва: Высшая школа, 1979. – 168 с.