Приложение 3

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский государственный аграрный университет
имени Н.И. Вавилова»**

ХИМИЯ

краткий курс лекций

для студентов I курса

Направление подготовки
35.03.04 Агрономия

Саратов 2016

УДК 54
ББК 24

Химия: краткий курс лекций для студентов I курса направления подготовки 35.03.04 «Агрономия» / Сост.: Е.А. Голубева, Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова, Е.В. Яковлева // ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ». – Саратов, 2016. – 97 с.

Краткий курс лекций по дисциплине «Химия» составлен в соответствии с программой дисциплины и предназначен для студентов направления подготовки 35.03.04 «Агрономия». Краткий курс лекций содержит теоретический материал по основным вопросам химии. Направлен на формирование у студентов знаний об основных закономерностях химических явлений, на применение этих знаний для понимания процессов, происходящих в природе, для решения экологических проблем. Материал ориентирован на вопросы профессиональной компетенции будущих специалистов сельского хозяйства.

УДК 54
ББК 24

© ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ», 2016

Введение 1 семестр

Химия относится к числу естественнонаучных дисциплин. Она изучает строение, свойства и превращения веществ в результате химических реакций. Современная химия состоит из многих разделов, границы между которыми условны.

Основу общей (теоретической) химии составляют атомно-молекулярное учение, учение о строении атомов и молекул, учение о периодичности, теория химической связи, теория растворов, теория окислительно-восстановительных реакций, теория комплексных соединений, химическая кинетика, термодинамика химических процессов.

Знания по общей химии являются базовыми для изучения других химических дисциплин, а также для последующего изучения агрохимии, почвоведения, физиологии растений, химической защиты растений.

Химия является наукой, неразрывно связанной с производственной деятельностью людей. Качество знаний по общей химии позволяет теоретически осмыслить проблемы, связанные с организацией эффективной химизации сельского хозяйства.

Лекция 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Цели изучения дисциплины

Химия относится к числу естественных наук, то есть наук о природе, об окружающем нас мире. Химия является общеобразовательной, а не специальной дисциплиной, но она имеет большое значение для работников сельского хозяйства. Она составляет важную часть мировоззренческого и профессионального багажа любого специалиста сельского хозяйства. Это определяет **цели изучения химии**:

- Получить химические знания, являющиеся важной составной частью общечеловеческой науки и культуры;
- Овладеть методами изучения химии. На примере химических явлений развить интеллектуальные способности, умение логически мыслить;
- Разобраться в значении химии для сельского хозяйства, для экологии, получить профессиональную ориентацию.

1.2. Значение химии для сельского хозяйства

Химия имеет большое значение для сельского хозяйства. Важнейшим фактором интенсификации сельскохозяйственного производства является химизация сельского хозяйства (этот термин ввел Д.Н. Прянишников в 1924 году).

Химизация сельского хозяйства – это использование химических средств и процессов для увеличения плодородия почв, повышения эффективности производства и производительности труда в сельском хозяйстве.

Она включает в себя:

- Применение минеральных удобрений, содержащих элементы питания растений. Это:
  - Важнейшие макроэлементы – азот, фосфор, калий (NPK);
  - Микроэлементы – магний, железо, медь, цинк, молибден, сера, бор и др.
- Химическую мелиорацию, создающую благоприятную для растений среду. Это:
  - известкование кислых почв ($CaCO_3$) и др.;
  - гипсование щелочных засоленных почв (гипс – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и др.
- Химические средства защиты растений. Это:
  - пестициды (от вредителей и болезней);
  - гербициды (для борьбы с сорняками) и др.
- Регуляторы роста растений.
- Средства биотехнологии: микробиологические удобрения, ферменты, витамины и др.

Эффективность химизации сельского хозяйства зависит от культуры земледелия. Д.Н. Прянишников говорил: «Отсутствие нужных знаний нельзя заменить даже избытком удобрений». Так, при нарушении доз и сроков внесения удобрений возникают экологические проблемы, нарушается обмен веществ растений. Неправильное проведение химической мелиорации ухудшает плодородие почв.

1.3. Предмет химии

Изучение химии следует начинать с осмысления того, что такое химия. В настоящее время существует несколько десятков определений предмета химии, предложенных разными авторами. Они отличаются друг от друга точностью определения и аспектами подхода к вопросу. Этот вопрос иногда становится даже дискуссионным. Приведем некоторые определения.

Химия – это наука, изучающая процессы превращения веществ, сопровождающиеся изменением химического состава и структуры.

Химия – это наука о химических соединениях атомов (химических веществах и их превращениях. … Наличие химической связи в веществе – главный критерий того, является ли оно химическим. (О.С. Сироткин)

Химия – это наука, изучающая процессы изменения состава и строения вещественной формы материи, материальными носителями которой являются атомы. (В.Е. Комаров)

Задание для самостоятельной работы: познакомиться с определением предмета химии разных авторов (Ф.Энгельс, Д.И.Менделеев, Н.Л.Глинка, О.С.Зайцев, Н.Н.Семенов, Д.Н.Князев, и др.) и выбрать наиболее соответствующее вашему пониманию этого вопроса.

Д.И. Менделеев считал: «Атомы – это химические единицы вещества, неразложимые химическим путем».

Материальным носителем химического вещества (его наименьшей частицей) является атом.

1.4. Диалектика основных понятий и законов химии

Химия базируется на экспериментальных данных, полученных многими поколениями ученых разных стран. Основу общей (теоретической) химии составляют атомно-молекулярное учение, учение о периодичности, теория строения атомов и молекул, теория химической связи, теория растворов, теория окислительно-восстановительных реакций, теория комплексных соединений, химическая кинетика, термодинамика химических процессов.

Атомно-молекулярная теория, являющаяся общей основой не только химии, но и всех естественных наук, создавалась с XVIII века и продолжает развиваться и в настоящее время. Она базируется на основных законах химии, законах стехиометрии (от греч. stoicheion – элемент).

Стехиометрия – это раздел химии, в котором изучаются соотношения между количеством реагентов, вступающих в реакцию и количеством реагентов, образующихся в результате реакции.

Коэффициенты перед формулами веществ в уравнениях химических реакций называются стехиометрическими коэффициентами.

Знания людей не есть нечто застывшее. Они соответствуют состоянию науки на данном этапе развития и могут изменяться, так как наука является открытой системой, стремящейся ко всё более верному, глубокому и полному отражению явлений природы. Примером этого является изменение представлений об основных законах химии на разных этапах развития науки.

Закон сохранения массы открыл великий русский ученый М.В. Ломоносов (1748-1756 гг.):

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Независимо от него этот закон подтвердил в 1789 г. французский химик А.-Л.Лавуазье

Закон сохранения массы дает возможность составлять уравнения реакций и ставить знак равенства между формулами исходных веществ и продуктов реакции:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Это имеет громадное значение для решения практических вопросов, так как позволяет рассчитывать необходимое количество исходных веществ для получения нужных продуктов в промышленных масштабах.

В XX веке произошло уточнение этого закона.

Общим законом природы является **закон сохранения энергии**:

Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а только переходит из одной формы в другую в строго определенных количествах.

Создателем теории относительности А.Эйнштейном (1905 г.) была доказана взаимосвязь массы и энергии:

$$E = mc^2$$

Следовательно, в ходе экзотермических реакций при выделении теплоты или эндотермических реакций при поглощении теплоты масса продуктов реакции будет несколько меньше или больше массы исходных веществ согласно уравнению:

$$\Delta E = \Delta mc^2$$

На основании этого более точной является следующая формулировка Закона сохранения массы:

Для экзотермических реакций масса веществ, вступивших в реакцию, равна сумме массы продуктов реакции и массы, эквивалентной выделившейся энергии.

Для эндотермической реакции масса веществ, вступивших в реакцию, равна разности массы продуктов реакции и массы, эквивалентной поглощенной энергии.

Так как в химических реакциях изменение массы, вызванное выделением или поглощением тепла, очень мало, можно утверждать, что закон сохранения массы выполняется с высокой точностью.

Содержание закона постоянства состава также изменилось.

Закон постоянства состава (Ж.Пруст (1801-1808), Франция):

Каждое химическое соединение имеет постоянный состав независимо от способа его получения.

Закон Пруста имеет фундаментальное значение. Он подтвердил существование молекул и неделимость атомов. Оппонентом Пруста стал Бертолле (Франция). Бертолле утверждал, что состав вещества зависит от способа его получения. Пруста поддержал великий английский химик Джон Дальтон и идея Бертолле было отвергнута.

В настоящее время установлено, что **закон постоянства состава справедлив только для веществ с молекулярной структурой**.

Состав веществ с немолекулярной структурой зависит от способа их получения (оксиды, сульфиды переходных металлов, полевой шпат и др.).

Идея Бертолле в настоящее время является основой химического материаловедения, в котором используют именно зависимость состава структуры и свойств материала от способа его получения.

Теперь вещества постоянного состава называют дальтонидами, а вещества переменного состава – бертоллидами в честь ученых, для которых формулировка закона постоянства состава была предметом дискуссии.

В 1811 году Амадео Авогадро (Италия) открыл закон, который получил признание через 50 лет (1860 г.).

Закон Авогадро: В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (p и t) содержится одинаковое количество молекул.

Первое следствие закона Авогадро: Один моль любого газа при нормальных условиях занимает 22,4 л.

Второе следствие закона Авогадро: Молярная масса газа равна произведению относительной плотности одного газа по другому (Д) на молярную массу другого газа:

$$M_{газа} = 2Д_{H_2}, \qquad M_{газа} = 29Д_{возд}$$

Авогадро установил:

– молекулы газообразных простых веществ состоят из двух атомов (H_2, O_2, N_2, Cl_2);

– в 1 моль любого вещества содержится $6{,}023 \cdot 10^{23}$ атомов или молекул (число Авогадро).

Закон эквивалентов сформулировали В.Рихтер (1793 г.) и У. Волластоном (1807 г.) независимо друг от друга:

Вещества реагируют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Закон эквивалентов базируется на понятии «химический эквивалент».

Химический эквивалент – это реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному катиону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Фактор эквивалентности $f_{экв}$ рассчитывают на основании стехиометрических коэффициентов конкретной реакции.

Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы эквивалентна одному катиону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности – это безразмерная величина. Фактор эквивалентности может быть равен единице или меньше единицы. Например:

а) $H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O;\ f_{экв(H_2SO_4)} = \frac{1}{2}$

б) $H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O;\ f_{экв(H_2SO_4)} = 1$

Стехиометрические расчеты широко применяются для проведения процессов, связанных с участием химических веществ.

Основные положения атомно-молекулярного учения:

– вещества состоят из молекул;

– молекулы состоят из атомов;

– молекулы и атомы находятся в состоянии непрерывного движения.

Атом – это наименьшая электронейтральная частица химического элемента.

Молекула – это наименьшая электронейтральная частица химического вещества.

В настоящее время единицей измерения количества вещества является МОЛЬ.

Моль – это количество вещества, содержащее столько структурных единиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ^{12}C.

Моль – это количество вещества, содержащее $6{,}02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро) формульных единиц (молекул или атомов).

Для расчетов применяются соотношения:

$$m = nM \qquad n = \frac{m}{M} \qquad M = \frac{m}{n},$$

где m – масса вещества, г; M – молярная масса, г/моль; n – количество вещества, моль.

С современной точки зрения, структура химических веществ может быть различной: молекулярной (метан CH_4, аммиак NH_3), атомной (алмаз), ионной (соли), радикальной (Cl•, H•). Вещество может состоять из макромолекул или представлять собой сложную комбинацию различных частиц.

Современная химия исходит из принципа бесконечного качественного разнообразия материального мира.

Вещества с различной структурой подчиняются различным закономерностям.

1.5. Методы изучения химии

Глубоко понять химические явления можно только с позиций философии, при применении её теорий и категорий.

Философия – любовь к мудрости (philosophia – греч.).

Важнейшая теория философии – диалектика.

Диалектика –	**Категории философии**
учение о наиболее общих законах природы, общества и мышления	Материя, движение, противоречие, количество и качество, причина и следствие

Материя – это философская категория для обозначения объективной реальности.

Виды материи

- Вещество – это вид материи, который характеризуется массой покоя $m \neq 0$;
- Химическое вещество – это вид вещества, материальным носителем которого являются атомы;
- Поле – вид материи, имеющий нулевую массу покоя (магнитное, электромагнитное, гравитационное поле) $m = 0$;
- Вакуум – особое состояние материи. В нем отсутствуют частицы (пустота), но возникают «виртуальные частицы» из кратковременных флуктаций энергии. В сильных полях появляются реальные частицы.

- Плазма – особое состояние вещества при очень высоких температурах (> 7000). Образуется подобие газа из элементарных частиц, ядер, ионов.
- БЭК (газообразный конденсат Бозе-Эйнштейна) – новое состояние вещества при сверхнизких температурах. Особые свойства: свет замедляется до V = 17 м/сек, как вблизи вращающейся черной дыры.

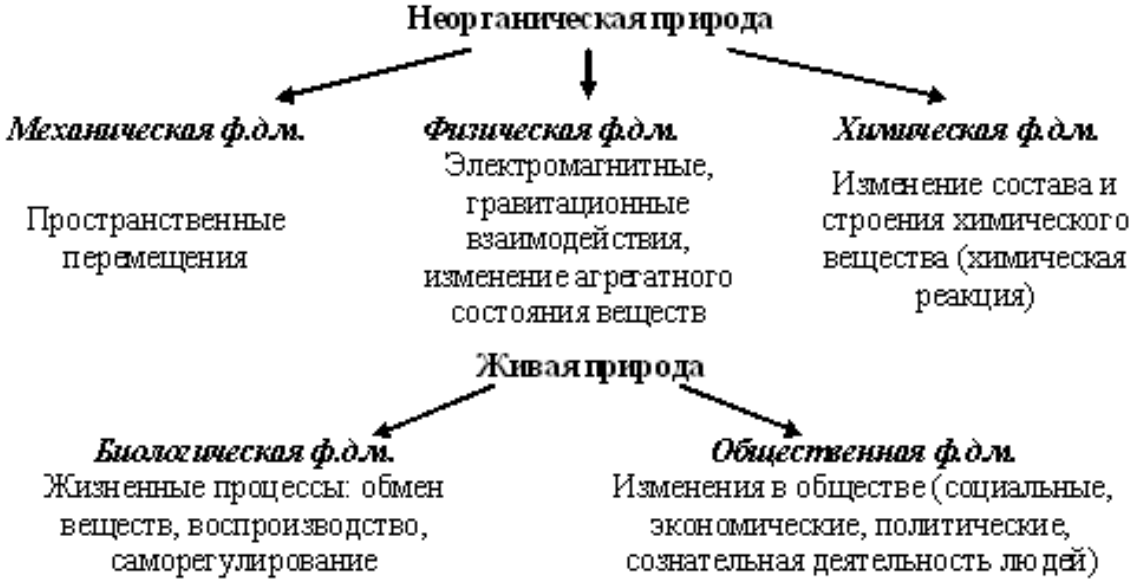


Рисунок 1.1. Формы движения материи (ф.д.м.)

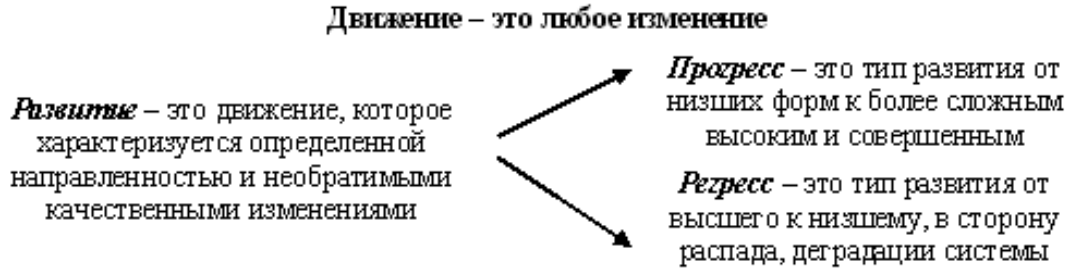


Рисунок 1.2. Виды движения

Рисунок. 1.3. Эволюция неорганического вещества

Причинно-следственные связи в химических явлениях

Принцип детерминизма: реальные явления возникают, развиваются и уничтожаются закономерно, в результате действия определенных причин.

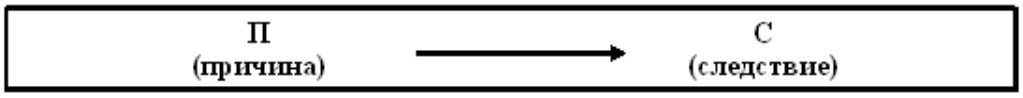


Рисунок 1.4. Простая схема причинности

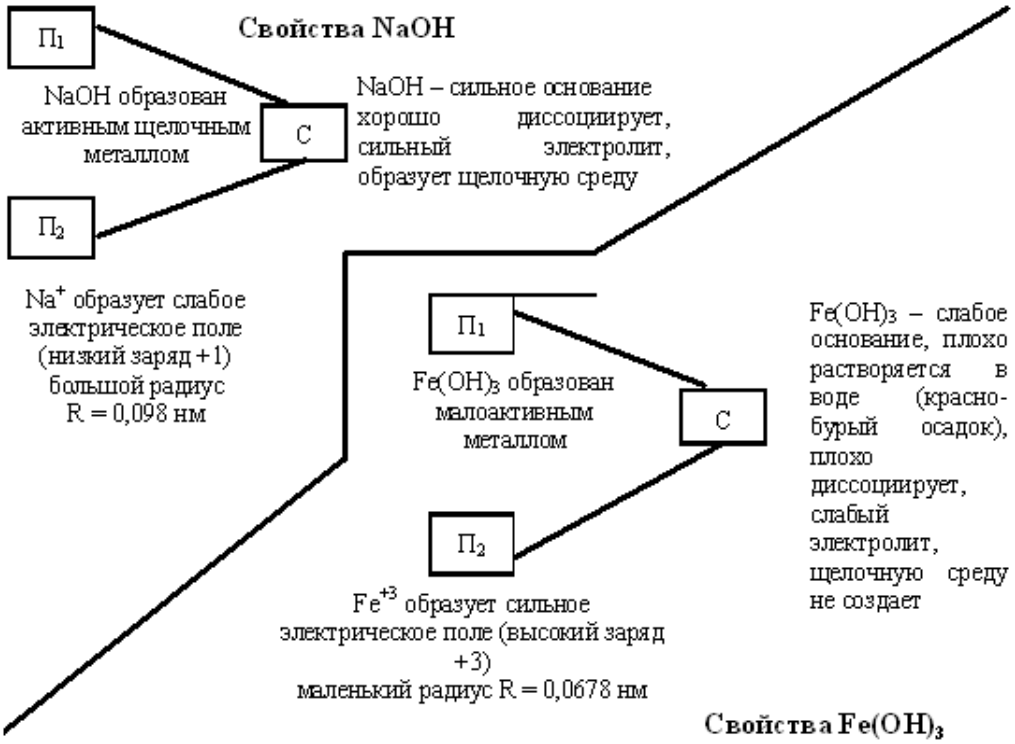


Рисунок 1.5. Причинно-следственные связи в свойствах некоторых гидроксидов

Методы изучения химических явлений

- Эксперимент
- Наблюдение
- Моделирование химических реакций
- Индукция – метод рассуждения от частного к общему.
- Дедукция – метод рассуждения от общего к частному. Общие правила следует применять к решению конкретных задач.
- Аналогия – метод познания, при котором на основе сходства признака химических объектов делают вывод о сходстве их в других признаках. Так, зная формулу ортофосфорной кислоты, можно написать формулу ортомышьяковой кислоты.

♦ Анализ – разъединение химического вещества или химического явления на составляющие части (свойства, признаки).

♦ Синтез – соединение сторон, свойств, признаков химического вещества или химического явления в единое целое.

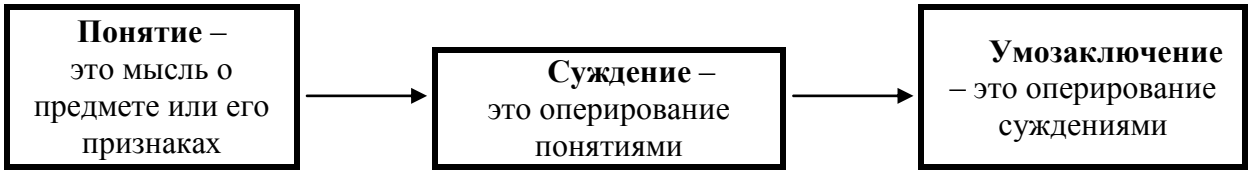


Схема 1.1. Логические формы мышления

Попробуем применить полученные знания для решения вопроса профессиональной направленности.

Для этого применяем:

– понятия о свойствах химических веществ;

– метод дедукции;

– категории «причина-следствие»;

– логические формы мышления: понятие → суждение → умозаключение. Задача: Эффективно ли применение микроудобрения $CuSO_4$ на щелочных почвах?

$$\mathbf{CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4}$$

растворим нерастворим

1. Понятия: $CuSO_4$ – растворимая соль. $Cu(OH)_2\downarrow$ – слабое нерастворимое основание.

2. Суждение: Для усвоения растениями доступны только растворимые вещества. На щелочных почвах растворимый $CuSO_4$ переходит в нерастворимый $Cu(OH)_2\downarrow$ и становится недоступным для растений.

3. Умозаключение: Применение $CuSO_4$ на щелочных почвах нецелесообразно.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите определение химии, соответствующее вашему пониманию этого вопроса.
2. Сравните понимание закона сохранения массы в XVIII и XXI веке.
3. Определите тип развития (прогресс или регресс в химических реакциях):

$$\mathbf{H_2CO_3 = CO_2 + H_2O}$$
$$\mathbf{CaO + CO_2 = CaCO_3}$$

4. На основе метода аналогии напишите формулы мышьяковой и селеновой кислоты.
5. Примените метод дедукции для объяснения неэффективности применения микроудобрения $FeSO_4$ на щелочных почвах.
6. Как вы понимаете слова Д.Н. Прянишникова: «Отсутствие нужных знаний нельзя заменить даже избытком удобрений»?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Глинка, Н.Л.** Общая химия /Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.
2. **Рязанова, Г.Е.** Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие/ Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова.- ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2014.- 260 с.- ISBN 978-5-906522-71-9
3. **Рязанова, Г.Е.** Общая и неорганическая химия. Таблицы и схемы /Г.Е. Рязанова. – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006 – 284 с.

Дополнительная

1. **Егоров, В.В**. Экологическая химия. /В.В. Егоров. – СПб.: Изд-во «Лань», 2009. – 192 с.
2. **Найдыш, В.М**. Концепции современного естествознания. /В.М. Найдыш. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2004, – 622 с.
3. **Сироткин, О.С.** Химия на своем месте. / О.С. Сироткин // Химия и жизнь. – 2003. - № 5. – С. 26.
4. **Минеев В.Г.**, В защиту нитратов и фосфатов. / В.Г. Минеев // Химия и жизнь. – 2008. - № 5. – С. 20.
5. http://www.xumuk.ru/encyclopedia/2/2994.html

Лекция 2

СОВРЕМЕННОЕ УЧЕНИЕ О СТРОЕНИИ АТОМА

2.1. Диалектика представлений о строении атома

В классической химии были представления о двух видах микрочастиц – атомах и молекулах.

До XIX века в науке было представление, что атом неделим и не содержит составных частей.

В конце XIX века физики открыли факты, доказывающие сложность строения атома (открытие электрона, катодных лучей, явления радиоактивности).

В 1911 году лауреат Нобелевской премии Эрнест Резерфорд на основании серии опытов по рассеянию α-частиц тонкими металлическими пластинками предложил ядерную (планетарную) модель строения атома.

Планетарная модель атома Резерфорда

Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, которые вращаются вокруг ядра по орбитам.

Противоречия модели Резерфорда

1. Почему атом устойчив?

По законам классической физики, электрон при движении вокруг ядра должен испускать энергию, исчерпать её через 10^{-8} сек. и упасть на ядро.

2. Если электрон испускает энергию сплошным потоком, этому должен соответствовать сплошной спектр. Однако **спектр является линейчатым.** Почему?

Решая эти проблемы, Нильс Бор в 1913 году предложил теорию, объединившую ядерную модель атома Резерфорда с квантовой теорией света Планка.

Основная идея Бора (очень смелая):
Движение электрона в атоме не подчиняется законам классической физики.
В макромире и в микромире действуют разные законы.

Постулаты Бора

1. Электрон в атоме двигается не по любой, а по определённой стационарной орбите и при этом не излучает энергию.

2. Излучение энергии порциями (квантами) происходит лишь при переходе электрона с одной орбиты на другую

Теория Бора не смогла объяснить некоторые важные свойства **атома, в ней были противоречия.**

В 20-х годах XX века была создана квантово-механическая теория строения атома.

В основе теории – **идея Луи де Бройля (1924 г.):**

Электрон обладает двойственными корпускулярно-волновыми свойствами, т.е. свойствами и частицы, и волны одновременно.

Электрон как **частица** имеет массу, проявляет себя, как единое целое.

Волновые свойства электрона проявляются в особенностях его движения, в интерференции и дифракции электрона.

Уравнение де Бройля отражает этот дуализм (двойственность):

$$\lambda = h/m\upsilon,$$

где **h** – постоянная Планка; **m** – масса частицы; **υ** – скорость частицы.

Э.Шредингер (Австрия, 1926 г.) сформулировал уравнение, решение которой позволяет найти волновую функцию электрона Ψ(x, y, z), соответствующую амплитуде трехмерного волнового процесса.

Уравнение Шрёдингера (Австрия, 1926 г.)

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0,$$

где **ψ** – волновая функция; **x, y, z –** координаты трёхмерного пространства.

Величина $|\psi|^2$ соответствует вероятности нахождения электрона в различных точках околоядерного пространства.

Решение уравнения Шрёдингера позволяет найти орбиталь электрона.

Ван ден Брук (Голландия, 1912 год) предположил:

Заряд ядра атома любого элемента численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе.

Эта гениальная интуитивная догадка в 1913 году была подтверждена экспериментально Мозли (Англия).

2.2. Современная квантово-механическая модель строения атома

- Атом имеет сложное строение.
- Он состоит из положительно заряженного ядра, в состав которого входят протоны и нейтроны, и отрицательно заряженных электронов, которые движутся вокруг ядра.
- Электрон в атоме движется с громадной переменной скоростью.
- Траектория его движения неизвестна.
- Электрон двигается хаотически, беспорядочно, образуя электронное облако (электронную орбиталь).

Электронная орбиталь – это область пространства вокруг ядра атома, в которой наиболее вероятно движение электрона.

Поведение электрона в атоме характеризует **принцип неопределённости Гейзенберга**: для микрочастицы в масштабах атома невозможно одновременно с одинаковой точностью указать координаты и момент количества движения.

Квантовые числа

Описание состояния электрона в атоме определяется четырьмя квантовыми числами.

Главное квантовое число n характеризует запас энергии электрона на данном уровне и удаленность его от ядра. Соответствует номеру электронного уровня. Принимает значения целых чисел: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ...

Побочное (орбитальное) квантовое число l характеризует орбитальный момент количества движения электрона. **Определяет пространственную форму электронного облака (орбитали)**. Принимает значения целых чисел от 0 до n–1. Числовые значения (0, 1, 2, 3) имеют буквенные обозначения (s, p, d, f).

Таблица 2.1 – Орбитальные квантовые числа и форма орбиталей

l	Форма орбитали
0 (s)	Шарообразная
1 (p)	Гантель
2 (d)	Две перекрещивающихся гантели
3 (f)	Еще более сложная форма

Электроны с одинаковой формой электронных орбиталей образуют подуровни на данном энергетическом уровне.

Число подуровней на уровне соответствует номеру уровня.

Таблица 2.2 – Зависимость числа подуровней от номера уровней

n (уровень)	l (подуровни)
1	S
2	s, p
3	s, p, d
4	s, p, d, f

Магнитное квантовое число m

Характеризует магнитные свойства электрона, которые зависят от направления расположения электронного облака в пространстве. Принимает значения целых чисел в пределах величины побочного квантового числа, как положительные, так и отрицательные, включая 0 (ноль).

Таблица 2.3 – м Взаимосвязь значений побочного и магнитного квантовых чисел

l	Значения m
0	0 (одно)
1	1, 0, –1 (три)
2	2, 1, 0, –1, –2 (пять)
3	3, 2, 1, 0, –1, –2, –3 (семь)

Число значений магнитного квантового числа N_m можно вычислить по формуле:

$$\mathbf{N_m = 2l + 1,}$$

где l – величина побочного квантового числа.

Таблица 2.4 – Число орбиталей на подуровнях

Подуровень	s	p	D	f
Число орбиталей	– (одна)	– – – (три)	– – – – – (пять)	– – – – – – – (семь)

Спиновое квантовое число характеризует собственный момент количества движения электрона. Принимает значения

$$+\frac{1}{2} \text{ и } -\frac{1}{2} \text{ (в единицах } \frac{h}{2\pi}\text{).}$$

Принцип Паули

В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Следствие:

На одной орбитали максимально могут находиться два электрона с противоположными спинами.

Таблица 2.5 – Максимальное число электронов на уровне

n	1	2	3	4
N	2	8	18	32

$$N_n = 2n^2,$$

где n – номер уровня (главное квантовое число).

Таблица 2.6 – Максимальное число электронов на подуровне

l	0(s)	1(p)	2(d)	3(f)
N_1	2	6	10	14

$$N_1 = 2(2l + 1),$$

где l – побочное квантовое число.

Принцип минимальной энергии

Электрон в атоме занимает положение с минимальным запасом энергии на уровне и подуровне, оно является для него энергетически выгодным, устойчивым.

1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p

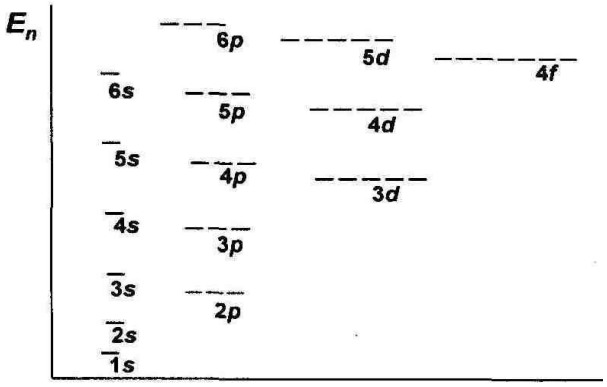


Рисунок 2.1. Схема расположения энергетических подуровней в многоэлектронном атоме

Правило Хунда

Устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором величина суммарного спина электронов максимальна.

Это условие выполняется, если электроны заполняют все свободные орбитали сначала по одному, а затем происходит пополнение каждой орбитали вторым электроном.

Пример:

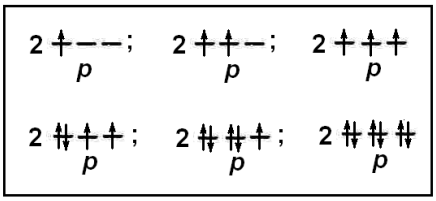


Рисунок 2.2. Последовательность заполнения электронами р – подуровня

Правила В.М. Клечковского

1. Уровни и подуровни атомов заполняются электронами в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел (n+l).

2. При одном и том же значении суммы (n+l) электроны заполняют орбитали с меньшим n, но с большим l.

2.3. Электронные формулы элементов

На основе принципа Паули, принципа минимальной энергии, правила Хунда, представлений об энергетических уровнях и подуровнях составляются электронные формулы элементов.

Электронные формулы показывают распределение электронов на энергетических уровнях и подуровнях.

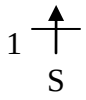
При составлении электронной формулы сначала пишут цифру, соответствующую номеру энергетического уровня, на который поступает электрон. Затем пишут букву, соответствующую подуровню и справа наверху, в виде показателя, обозначают число электронов на данном подуровне.

Примеры:

I период (один энергетический уровень)

Водород H
№ 1
+1 (заряд ядра)
1 ē
1-й S - элемент

Электронная формула:
H $1S^1$
Электронно-графическая формула:



<u>Степень окисления водорода: +1</u>
(H_2O, NH_3, HCl)

Исключение: степень окисления водорода – 1 в соединениях с очень активными металлами (NaH, KH).

Водород

- Восстановитель → Получение аммиака, жидкого топлива, твердых жиров
- Водородное пламя создает t = 2800°
- Источник, переносчик и концентратор энергии → Экологически чистое топливо будущего

Схема 2.1. Значение и применение водорода

Элементы, у которых электроны заполняют s - подуровень, называются s–элементами.

Первые два элемента любого периода являются s–элементами.

Гелий He
№ 2
+2 (заряд ядра)
2 $\bar{e}$
2-й S - элемент

He $1S^2$

1 ↑↓
S

первый уровень завершен

Гелий – инертный газ.

Гелий

- Дирижабли с гелиевым наполнением
- Теплоноситель ядерных реакторов
- В электронике: жидкий гелий – среда для сверхпроводников
- В медицине: гелиевый воздух лечит бронхиальную астму, применяется для водолазов

Схема 2.2. Значение и применение гелия (инертный, легкий)

II период (два энергетических уровня)

Литий Li
№ 3
+3 (заряд ядра)
3 $\bar{e}$
1-й S - элемент

Li $1S^2$ $2S^1$
(валентный уровень)

2 ↑ — p —
S

Литий – активный щелочной металл. Степень окисления: +1.
Формулы соединений: $Li_2O \rightarrow LiOH$.

Литий

- В атомной технике: теплоноситель, растворитель соединений урана
- Для кондиционирования воздуха применяют соли лития

В медицине: для лечения психических расстройств

Схема 2.3. Значение и применение лития

Бериллий Be
№ 4
+4 (заряд ядра)
4ē
2-й S - элемент

Be $1S^2$ $2S^2$
(валентный уровень)

Be 2 ↑↓ – – –
S p

Be* 2 ↑ ↑ – –
S p

Be* $1S^2 2S^1 2p^1$

Бериллий – амфотерный металл.
Соединения: $BeO \rightarrow Be(OH)_2 \rightleftarrows H_2BeO_2$

Бериллий

Материалы космической, ракетной и авиационной техники

Бериллий токсичен
ПДК в воздухе – 0,001 мг/м^3

Для растений безвреден

Для человека, животных вреден: рахит, ослабление костной ткани, отек легких

Схема 2.4. Значение и применение бериллия

При получении энергии извне (при нагревании) атомы переходят в возбужденное состояние. При этом электронная пара распаривается и электрон переходит в свободную орбиталь подуровня в пределах своего номера уровня.

Бор
B $1S^2 2S^2 2p^1$
(валентный уровень)
№ 5
+5 (заряд ядра)
5ē
1-й p - элемент

Электронно-графическая формула

B 2 ↑↓ ↑ – –
S p

B*2 ↑ ↑ ↑ –
S p

B* $1S^2 2S^1 2p^2$

Бор

Бороводородное топливо, военная техника, легирование стали

Важнейший микроэлемент, влияет на белковый и углеводный обмен

Схема 2.5. Значение и применение бора

Бор – первый p – элемент второго периода.

Элементы, у которых электроны заполняют p – подуровень, называются p – элементами.

Последние 6 элементов любого периода (кроме первого и седьмого) являются р – элементами.

Свойства s – и р – элементов

У s– и р– элементов электроны заполняют **внешний уровень** от 1 до 8.

Химические свойства элементов меняются быстро, от металлических к неметаллическим и до инертного газа.

Количество электронов на внешнем уровне у s– и р– элементов соответствует номеру группы, в которой находится элемент.

У s– и р– элементов валентными являются электроны внешнего уровня.

Главные подгруппы образуют s– и р– элементы.

Правила нахождения степени окисления элемента

1. Отрицательная степень окисления элемента (неметалла) равна числу электронов, которое он принимает для завершения внешнего уровня до 8 электронов.

2. Положительные степени окисления элемента равны (обычно, есть исключения) числу неспаренных электронов в нормальном и возбужденном состоянии атома, которые он отдает.

Вопросы для самоконтроля

1. Определите понятие «атом».
2. Из чего состоит атом?
3. Какие частицы входят в ядро атома?
4. Что общего и что различного у электронов атома углерода?
5. Сформулируйте основную идею Нильса Бора, Луи де Бройля.
6. Что такое электронная орбиталь?
7. Сколько орбиталей на s –, p –, d –, f – подуровнях?
8. Как проявляется в строении атомов элементов принцип минимальной энергии?
9. Как вы понимаете принцип Паули?
10. Объясните, как вы понимаете правило Хунда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Глинка, Н.Л**. Общая химия /Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.
2. **Рязанова, Г.Е.** Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие/ Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова.- ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2014.- 260 с.- ISBN 978-5-906522-71-9
3. **Рязанова, Г.Е.** Общая и неорганическая химия. Таблицы и схемы /Г.Е. Рязанова. – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006 – 284 с.

Дополнительная

1. **Клинский, Г.Д.** Неорганическая химия /Г.Д. Клинский, В.Д. Скопинцев. – М: Изд-во МСХА, 2001. – 384 с.
2. **Гельфман, М.И.** Неорганическая химия /М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб.: Изд-во «Лань», 2009. – 528 с.
3. Неорганическая химия (биогенные и абиогенные элементы): Уч.пособие / под ред. В.В. Егорова. – СПб.: Изд-во «Лань, 2009. – 320 с.

4. ru.wikipedia.org

Лекция 3

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

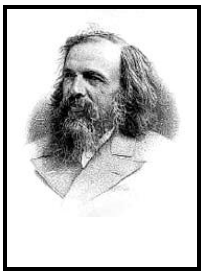
3.1. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева – основа современной химии

Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева – величайшее достижение химической науки.

Открытие закона и создание периодической системы – результат длительной и напряженной работы великого русского ученого Д.И. Менделеева.

Периодический закон:

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов
Д.И.Менделеев (1869)



Менделеев считал, что **«Будущее не грозит периодическому закону разрушением, а только надстройки и развитие обещает».**

Периодический закон был открыт в XIX веке. В XX веке С.А. Щукарев сказал: **«Постижение полного смысла системы представляет собой задачу бездонной глубины, к решению которой человек будет вечно стремиться, как к одной из недосягаемых и непостижимых до конца истин».**

Периодический закон (современная формулировка)

Свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов

В периодической системе в предельно краткой форме сконцентрированы обширные химические знания.

Периодическую систему элементов следует рассматривать в конкретных условиях пространства и времени. При сверхвысоких температурах атом лишается электронов, высокое давление меняет их расположение в атомах. При этих условиях атомы перестают подчиняться периодическому закону.

Периодическая система элементов является графическим (табличным) выражением периодического закона

Система – это строгая математическая категория, означающая упорядоченное множество.

Для установления связи между множествами функций используют представление о матрице.

Матрица – это прямоугольная таблица, состоящая из строк и столбцов.

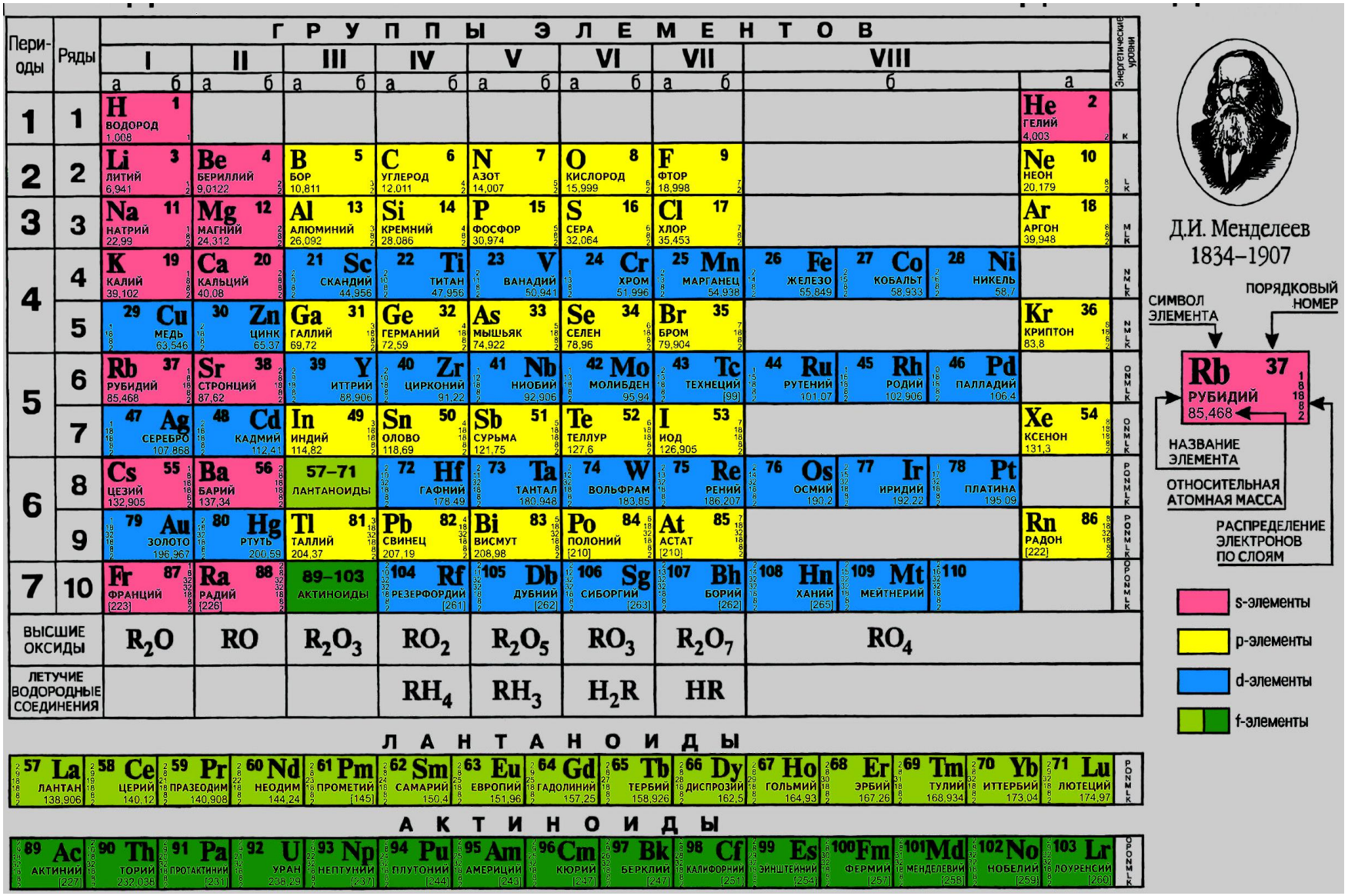


Таблица 3.1. Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева

Периодическая система – это своеобразная матрица. Элементы ее – это химические элементы. Строки – это периоды. Столбцы – это группы.

Периодическая система отражает то, что индивидуальные химические элементы представляют упорядоченное множество элементов, подчиненное внутренней взаимосвязи.

Каждый химический элемент – это закономерная ступень в развитии вещества, а не случайное образование.

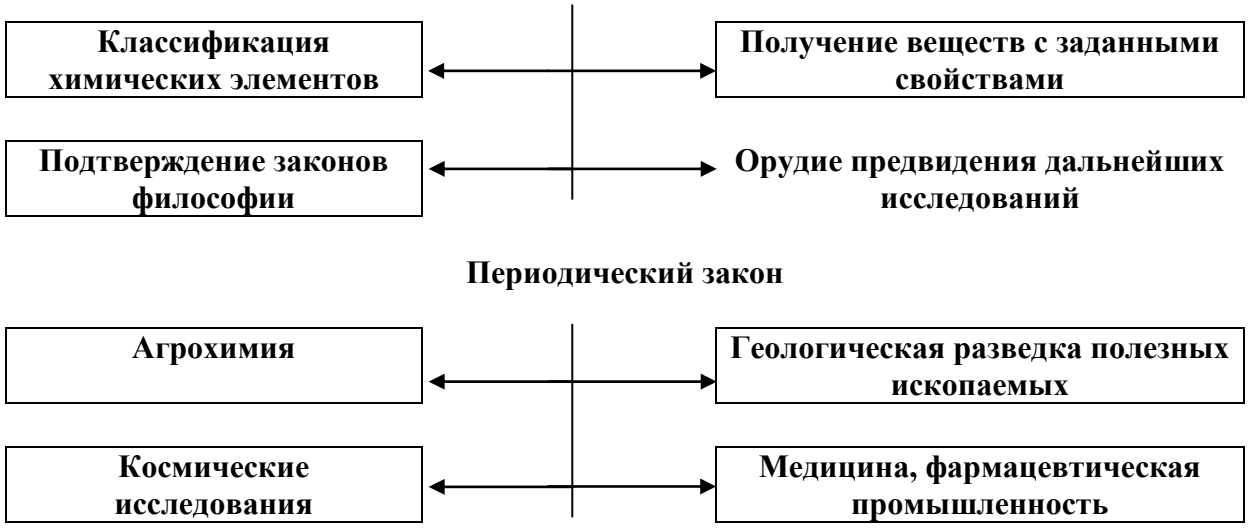


Схема 3.1. Значение периодического закона

«Живое вещество в своем среднем составе связано с почвой и строит свои клетки из элементов по тем же законам, по которым построено вещество из материалов или атмосферы Солнца и звезд». А.Е. Ферсман

В периодическую систему элементов входят открытые в настоящее время 118 элементов, которые располагаются в 7 периодах и в 8 группах.

3.2. Структура периодической системы

Каждый химический элемент имеет порядковый номер. Порядковый номер равен:

- заряду ядра атома;
- числу протонов в ядре;
- общему числу электронов в нейтральном атоме.

Период – это горизонтальный ряд элементов, который начинается с s– элементов (щелочных металлов) и заканчивается p– элементами (благородными газами).

В периоде происходит застройка внешнего электронного уровня от 1 до 8 электронов.

Завершенный внешний уровень содержит 8 электронов.

Номер периода соответствует числу энергетических уровней в атоме.

В I периоде содержится всего два элемента (один ряд). Второй и третий периоды содержат по 8 элементов.

I, II и III периоды называются «малыми периодами» (один ряд).

IV, V и VI периоды (большие периоды) состоят из двух рядов.

Группа – это вертикальная последовательность элементов, обладающая однотипной электронной конфигурацией.

Группа элементов содержит две подгруппы: главную (А) и побочную (В).

Главные подгруппы образуют s – и p – элементы.

Побочные подгруппы образуют d – элементы.

Число электронов (ē) на внешнем энергетическом уровне у элементов главных подгрупп равно номеру группы.

Число электронов на внешнем энергетическом уровне у элементов побочных подгрупп равно 2 независимо от номера группы.

Периодическое изменение электронного строения атомов элементов является причиной периодического изменения химических свойств элементов, а также сложных соединений, которые они образуют.

Значение периодической системы для решения учебных проблем

С помощью периодической системы можно характеризовать химические свойства элемента. Для этого нужно использовать цифры периодической системы как шифр, раскрывающий строение атома и свойства элемента.

3.3. Алгоритм общей характеристики атома элемента

1. Порядковый номер элемента (№).
2. Заряд ядра атома (Z).
3. Число протонов в ядре атома (p^+).
4. Относительная атомная масса (Ar).
5. Число нейтронов в ядре атома (n^o).
6. Общее число электронов в атоме (ē).
7. Номер периода → число энергетических уровней.
8. Номер группы, подгруппа (главная или побочная) → число ē на внешнем уровне атома.

8.1. Главная подгруппа → число ē на внешнем уровне равно номеру группы.

8.2. Побочная подгруппа число ē на внешнем уровне равно 2, независимо от номера группы (или 1).

9. Оценить, металлом или неметаллом является элемент (число ē на внешнем уровне).
10. Определить, к какому электронному семейству относится элемент (s, p или d) и каким по счету среди элементов этого электронного семейства он является.
11. Составить электронную формулу, подчеркнуть валентные электроны.

11.1. Для элемента главной подгруппы – электроны внешнего уровня.

11.2. Для элемента побочной подгруппы – электроны внешнего уровня и d – подуровня предпоследнего уровня.

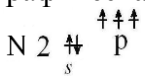
12. Составить электронно-графические формулы (на основании правила Хунда), показать распределение валентных электронов на уровнях и подуровнях в нормальном и возбужденном состоянии.
13. Назвать степени окисления элемента.
14. Написать формулы важнейших соединений, соответствующих степеням окисления элемента (оксидов, гидроксидов, водородных соединений).
15. Охарактеризовать свойства важнейших соединений.

16. Раскрыть значение элемента и его соединений для растений, для сельского хозяйства, для промышленности.

Примеры:

Азот N

1) № 7
2) +7 (заряд ядра)
3) $7p^+$
4) Ar = 14
5) $7n^o$
6) Всего 7 ē
7) II период – два энергетических уровня
8) V группа, главная подгруппа – 5 ē на внешнем уровне
9) Неметалл (принимает ē, но может и отдавать
10) 3-й р – элемент
11) Электронная формула:
$1s^2\underline{2s^22p^3}$
валентный уровень
12) Электронно-графическая формула:



возбуждение невозможно
13) Степени окисления:
– 3, +1, +2, +3, +4, +5.

14) Формулы важнейших соединений

$\overset{-3}{N}\overset{+1}{H}_3 \uparrow \rightarrow$	$NH_4OH \rightarrow$	NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)SO_4$
аммиак	гидроксид аммония	соли аммония

Аммонийные минеральные удобрения

Кислородные соединения:

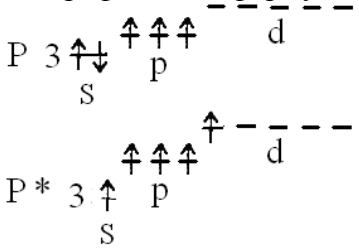
$\overset{+1}{N_2}\overset{-2}{O} \uparrow$, $\overset{+2}{N}\overset{-2}{O} \uparrow$ –	безразличные оксиды	
$\overset{+3}{N_2}\overset{-2}{O_3} \rightarrow$	$HNO_2 \rightarrow$ азотистая кислота	соли - нитриты – $NaNO_2$
$\overset{+4}{N}\overset{-2}{O_2}$ –	бурый газ	
$\overset{+5}{N_2}\overset{-2}{O_5} \rightarrow$	$HNO_3 \rightarrow$ азотная кислота	соли - нитраты – KNO_3, $Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3 **нитратные азотные удобрения (селитры)**

Азот – важнейший макроэлемент.

Фосфор P

P $1s^22s^22p^6\underline{3s^23p^3}$
валентный уровень

Электронно-графическая формула



Степени окисления: -3, +3, +5

Важнейшие соединения фосфора

$\overset{-3}{P}\overset{+1}{H}_3$; P_2H_4

$\overset{+3}{P_2}\overset{-2}{O_3}$ → H_3PO_3 → соли-фосфиты

фосфористая кислота

$\overset{+3}{P_2}\overset{-2}{O_5}$ → H_3PO_4 → соли - фосфаты

Na_3PO_4 Na_2HPO_4 NaH_2PO_4

Формы фосфорной кислоты: HPO_3 – мета –
H_3PO_4 – орто –
$H_4P_2O_7$ – пиро –

Фосфорные удобрения

$Ca(H_2PO_4)_2$ – дигидрофосфат кальция (суперфосфат)
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ – гидрофосфат кальция (преципитат)
$Ca_3(PO_4)_2 \downarrow$ - фосфат кальция (фосфоритая мука)
Фосфор – важнейший макроэлемент.

d – элементы больших периодов

В больших периодах (4, 5, 6, 7) между s– и d– элементами внедряется 10 d–элементов, у которых электроны заполняют d – подуровень второго снаружи уровня.

У всех d – элементов, независимо от номера группы, на внешнем уровне находится два электрона (или один электрон, если имеет место проскок электрона). Поэтому d – элементы проявляют металлические свойства.

У d – элементов валентными являются электроны двух уровней – внешнего уровня и d– подуровня предпоследнего уровня, то есть (n – 1)d и nSnP.

d– элементы образуют побочные подгруппы периодической системы.

Большинство d – металлов имеют несколько степеней окисления, поэтому их соединения проявляют окислительно-восстановительные свойства.

Оксиды и гидроксиды d – элементов имеют основные, амфотерные или кислотные свойства в зависимости от степени окисления образующего их d – элемента.

d– металлы являются хорошими комплексообразователями и образуют устойчивые комплексные соединения.

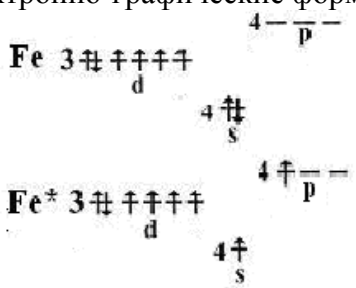
d– металлы марганец, кобальт, медь, цинк являются жизненно необходимыми микроэлементами. В качестве микроудобрений применяют сульфаты этих металлов, которые используют для предпосевной обработки семян и некорневой подкормки растений.

Пример:

Железо Fe

Fe $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^6 4s^2}$
валентные уровни
№ 26
26 ē
6-й d-элемент

Электронно-графические формулы



Степени окисления Fe: +2, +3, +6.

Важнейшие соединения

$\overset{+2}{Fe}O \rightarrow Fe(OH)_2$

основной оксид — основные свойства

$\overset{+3}{Fe_2}O_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightleftarrows H_3FeO_3 \rightarrow$ соли-ферриты $KFeO_2$

слабо амфотерен — слабо амфотерные свойства

$H_3FeO_3 \rightarrow H_2O$, $H_3FeO_3 \rightarrow HFeO_2$

$\overset{+6}{Fe}O_3 \rightarrow H_2FeO_4 \rightarrow K_2FeO_4$

кислотные свойства — железная кислота — соли-фераты (окислители)

Железо – важнейший микроэлемент.

3.4. Периодичность изменения свойств элементов и их соединений

Свойства химических элементов меняются периодически.

Периодически меняются:

- радиусы атомов (R);
- энергия ионизации (потенциал ионизации I);
- сродство к электрону (E)
- электроотрицательность (χ)

$$\chi = I + E \quad \text{или} \quad \chi = \frac{I + E}{2}.$$

Радиусы атомов (R) в периоде с увеличением порядкового номера уменьшаются (горизонтальная периодичность).

Причина: Заряд ядра атома увеличивается, а число энергетических уровней в периоде постоянно.

Чем меньше радиус, тем труднее атом отдает электроны (уменьшение металлических свойств).

В больших периодах наблюдается:

1. d – сжатие (уменьшение радиуса в ряду d – элементов);
2. f – сжатие (уменьшение радиуса в ряду f – элементов);

а) в VI периоде – лантаноидное сжатие;

б) в VII периоде – актиноидное сжатие.

В группах с увеличением порядкового номера радиусы элементов увеличиваются (основная закономерность).

Причина: Увеличение числа энергетических уровней.

Следствие: Увеличение способности отдавать электроны → усиление металлических свойств.

Таблица 3.2 – Нормальное изменение радиуса в IA – группе

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
R, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280

Металлические свойства элементов увеличиваются.

Таблица 3.3 – Нарушение закономерности изменения R за счет f – сжатия в IB группе

Элемент	Cu	Ag	Au
R, нм	0,128	0,144	0,144

В побочных подгруппах металлические свойства элементов уменьшаются (влияние лантаноидного сжатия).

Энергия ионизации – это энергия, необходимая для отрыва одного электрона от атома.

Потенциал ионизации I – это наименьшее напряжение (в электрон–вольтах), которое нужно приложить к атому, чтобы оторвать от него один электрон.

Потенциал ионизации **I** характеризует металлические и восстановительные свойства элементов.

$$\underset{\text{атом}}{\mathbf{Э^0}} = \underset{\text{ион}}{\mathbf{Э^+}} + \mathbf{\bar{e}}$$

Общая закономерность: В периодах с увеличением порядкового номера потенциал ионизации увеличивается.

Величина I достигает максимума к концу периода.

Общая закономерность: Потенциалы ионизации в группах с увеличением порядкового номера уменьшаются.

Нарушение общей закономерности: (влияние степени заполнения подуровня).

Подуровни, полностью заполненные или наполовину заполненные электронами, являются наиболее устойчивыми (I увеличивается).

Таблица 3.4 – Влияние степени заполнения подуровня на потенциал ионизации

Элемент	N	O
Валентные электроны	$2s^22p^3$	$2s^22p^4$
I, эВ	14,53	13,61

Таблица 3.5 – Влияние лантаноидного сжатия на потенциал ионизации

Элемент	Cu	Ag	Au
R, нм	0,128	0,144	0,144
I, эВ	7,73	7,57	9,22

Сродство к электрону (E, эВ) – это энергия, которая выделяется при присоединении к атому одного электрона

Сродство к электрону характеризует неметаллические, окислительные свойства элементов.

Общая закономерность: В периоде с увеличением порядкового номера сродство к электрону увеличивается.

В группе с увеличением порядкового номера сродство к электрону уменьшается.

Таблица 3.6 – Изменение величины сродства к электрону в VII – А группе

Элемент	F	Cl	Br	J
E, эВ	3,62	3,82	3,54	3,24

Электроотрицательность (χ) – это способность атомов в молекуле притягивать к себе электроны.

Мерой электроотрицательности считают энергию, равную сумме энергий ионизации (I) и сродства к электрону (E)

χ = I+E.

Условно приняли, что $\chi_{Li} = 1$. Условно граница между металлами и неметаллами равна 2 (или 1,7).

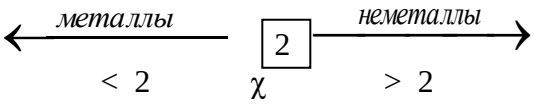


Рисунок 3.1. Условная граница металлов и неметаллов

Таблица 3.7 – Электроотрицательность атомов некоторых элементов

Элемент	Na	Mg	Al	Ge	Cl	F
χ	1,01	1,23	1,47	2,02	2,83	4,10

металлы неметаллы

Периодически изменяются химические свойства элементов.

В периоде свойства элементов изменяются от металлических к неметаллическим и до инертного (благородного) газа.

Периодически изменяются степени окисления элементов.

Степень окисления – это заряд атома в соединении, условно принятом за ионное.

Высшая степень окисления – это наибольшее положительное её значение. Она равна номеру группы.

Исключения: O, F, Fe, Cu, Ag, Au.

Низшая степень окисления – это наименьшее значение её.

Все остальные степени окисления являются средними или промежуточными.

Степень окисления имеет знак (+) или (–).

Постоянные степени окисления:

1) щелочные металлы I A- группы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr : +1
2) металлы II A – группы: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra : +2
3) Al : +3
4) H : +1 (исключение – гидриды NaH)
5) O : – 2 (исключение: OF_2)
6) Степень окисления атома равна нулю (атом электронейтрален)
7) Степень окисления молекулы равна нулю (молекула электро-нейтральна).

Периодически изменяется валентность элементов.

Валентность измеряется числом химических связей, которыми данный атом связан с другими атомами.

Валентность не имеет знака.

Величины степени окисления и валентности могут не совпадать.

Таблица 3.8 – Степень окисления и валентность азота в NH_3 и NH_4Cl

Вещество	Степень окисления азота	Валентность азота
NH_3	– 3	3
NH_4Cl	– 3	4

Свойства химических элементов влияют на свойства соответствующих им сложных соединений.

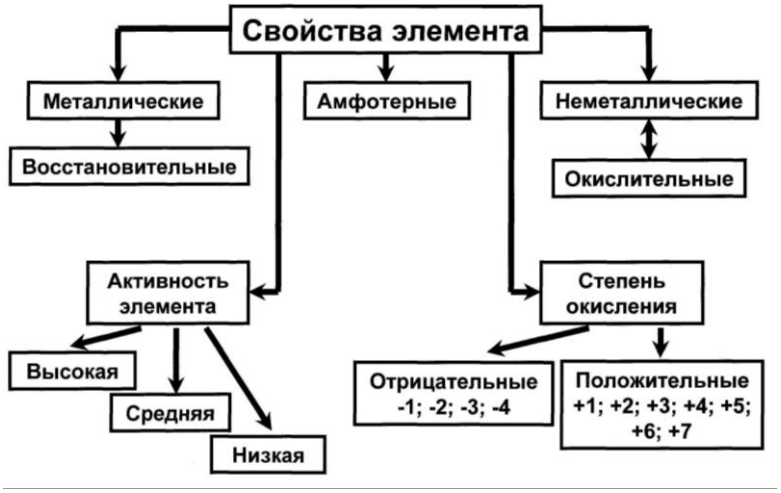


Схема 3.2. Характеристика свойств элементов

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте формулировку периодического закона Д.И. Менделеева. Поясните, как вы его понимаете.
2. Сравните строение атома и свойства какого-либо макроэлемента и микроэлемента.
3. Объясните, почему инертные газы инертны, а щелочные металлы – активны.
4. Сравните по величине радиусы атомов и потенциалы ионизации.

1) натрия и калия;
2) кислорода и фтора.

5. Приведите примеры зависимости свойств сложных соединений от свойств образующих их элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Глинка, Н.Л**. Общая химия /Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.
2. **Рязанова, Г.Е.** Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие/ Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова.- ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2014.- 260 с.- ISBN 978-5-906522-71-9

3. **Рязанова, Г.Е**. Общая и неорганическая химия. Таблицы и схемы /Г.Е. Рязанова. – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006 – 284 с.

Дополнительная

1. Неорганическая химия (биогенные и абиогенные элементы): Уч.пособие / под ред. В.В. Егорова. – СПб.: Изд-во «Лань, 2009. – 320 с.
2. **Гузей, Л.С**. Общая химия /Л.С. Гузей, В.Н. Кузнецов, А.С. Гузей. – М.: Изд. МГУ, 1999. – 333 с.
3. **Агафошин, Н.П**. Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева. /Н.П.Агафошин – М.: Просвещение, 1973. – 208 с.
4. **Дмитриев, С.Н**. Химическая идентификация и изучение свойств сверхтяжелых металлов. Эволюция периодической системы Д.И. Менделеева /С.Н. Дмитриев – Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: В 5 т.; т.1. – М.: Граница, 2007. – С. 47.

Лекция 4

ПРОЯВЛЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА В КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. Генетическая связь основных классов неорганических соединений

В природе существует огромное количество неорганических соединений, которые относятся к небольшому количеству основных классов неорганических соединений.

Оксиды и гидроксиды различаются по степени проявления основных или кислотных свойств. Гидроксиды различаются по силе электролита. Каждое вещество, кроме того, обладает еще присущими ему индивидуальными особенностями.

Нужно четко представлять эту диалектику химических свойств элементов, чтобы можно было представить диалектику химических свойств сложных соединений.

Свойства основных классов неорганических соединений помогают понять периодический закон и позволяют опираться на него как на надежный фундамент знания.

Во всех явлениях и процессах природы имеет место наличие противоречивых, взаимоисключающих, противоположных тенденций.

Эти противоположные тенденции проявляются в свойствах атомов металлов, способных отдавать электроны, и в свойствах атомов неметаллов, способных присоединять электроны. При усложнении состава веществ эти противоположные тенденции продолжают проявляться. Типичные металлы и переходные элементы в низшей степени окисления образуют основные оксиды, а типичные неметаллы и переходные элементы в высокой степени окисления образуют противоположные по свойствам кислотные оксиды.

При дальнейшем усложнении состава веществ образуются гидроксиды, причем основным оксидам соответствуют основания, а кислотным оксидам соответствуют кислоты. **Основания и кислоты также противоположны друг другу по свойствам.** Таким образом, изменение состава веществ приводит к изменению их свойств. **Противоположность свойств металлов и неметаллов обуславливает противоположность свойств как основных и кислотных оксидов, так и оснований и кислот**.

Это является доказательством того, что **свойства сложных веществ находятся в диалектической зависимости от свойств атомов элементов, а, следовательно, они взаимосвязаны и взаимообусловлены. В усложнении состава и свойств веществ** проявляется **развитие** химической формы движения материи. Ведь в периодическом законе заключена мысль о том, что **свойства сложных соединений зависят от свойств элементов, из которых они образованы**. Поэтому следует ожидать, например, что металлам различной активности будут соответствовать сложные соединения, отличающиеся по свойствам друг от друга, а металлам и неметаллам, коренным образом отличающиеся друг от друга, будут соответствовать резко отличающиеся друг от друга сложные соединения. Сложные соединения образуются из простых веществ. Самыми простыми из сложных соединений являются оксиды. Оксиды – это сложные вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород. При усложнении молекулы оксида за счет присоединения воды (прямым или косвенным путем) получаются гидроксиды.

В существовании основных классов неорганических соединений находит отражение развитие неорганического вещества.

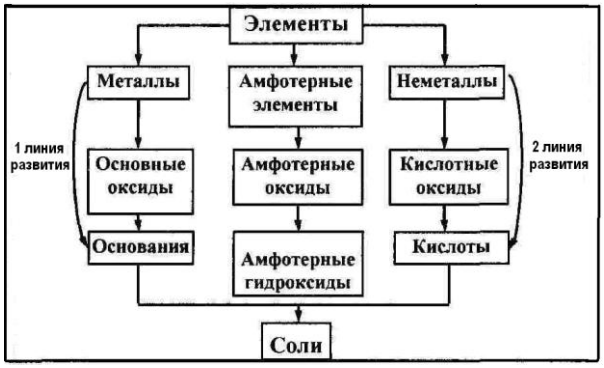


Схема 4.1. Генетическая связь основных классов неорганических соединений и уровни развития химического вещества

Таблица 4.1 – Уровни развития химического вещества

4	Соли
3	Гидроксиды
2	Оксиды
1	Атомы элементов

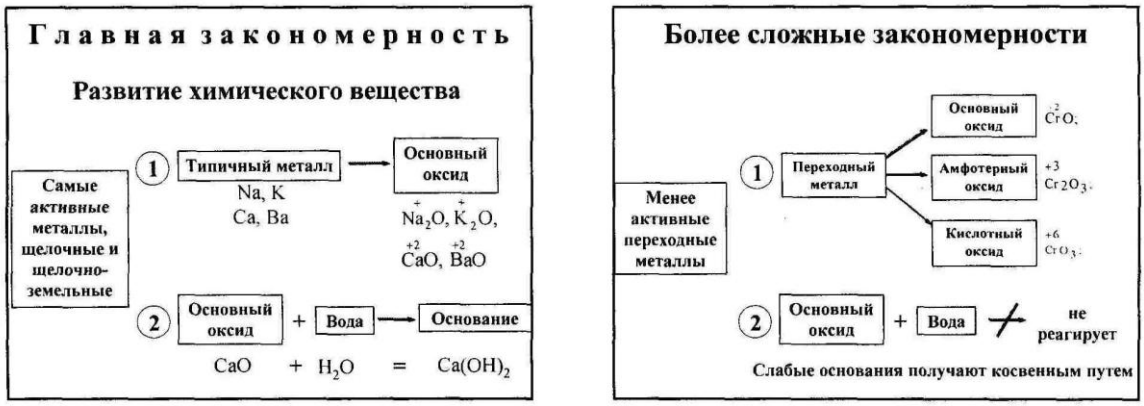
Химическим явлениям присуща внутренняя противоречивость. Она является причиной многообразия химических свойств и невозможности объяснения их в рамках самых лучших схем без каких-либо исключений, выходящих из этих рамок.

4.2. Химические свойства оксидов, оснований, кислот и солей

Основные оксиды

Основные оксиды – это сложные вещества, состоящие из металла и кислорода, которым соответствуют основания в качестве гидроксидов.

Таблица 4.2 – Закономерности развития металлов



Химические свойства основных оксидов

Основные оксиды реагируют: 1) с кислотными оксидами: $Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$;
2) с кислотами: $CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$;

3) с водой (реагируют оксиды только самых активных металлов – щелочных и щелочноземельных):

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \qquad CuO + H_2O \neq \text{не идет}$$

Кислотные оксиды

Кислотные оксиды – это сложные вещества, состоящие из неметалла и кислорода, которым соответствуют кислоты в качестве гидроксидов.

Таблица 4.3 – Закономерности развития неметаллов

Химические свойства кислотных оксидов

Кислотные оксиды реагируют:

1) с основными оксидами: $SO_3 + Na_2O = Na_2SO_4$;

2) с основаниями: $CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$;

3) с водой: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$.

Основания

Основания – это вещества, состоящие из металла и гидроксильных групп OH^-.

Основания – это вещества, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов OH^-.

Очень активные металлы щелочные (1 группа, главная подгруппа: Na, K и др.) щелочноземельные (2 группа, главная подгруппа: Ca, Sr, Ba) образуют сильные основания (щелочи).Они растворимы в воде, диссоциируют полностью (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$).

Малоактивные металлы (все, кроме щелочных и щелочноземельных): Al, Zn, Cu, Fe, Pb образуют слабые основания. Они плохо растворимы в воде, диссоциируют частично: ($Cu(OH)_2\downarrow$, $Fe(OH)_3\downarrow$).

Более активные металлы с меньшей степенью окисления образуют более сильные основания

$$\overset{+2}{Fe}(OH)_2 > \overset{+3}{Fe}(OH)_3$$

Получение сильных оснований

1) оксид с водой: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$;
2) металл с водой: $2Na + H_2O = 2NaOH + H_2$;
3) электролиз раствора соли: NaCl, KCl.

Получение слабых оснований

Соль малоактивного металла со щелочью:

$$\mathbf{FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.}$$

Химические свойства оснований

Основания реагируют:
1) с кислотами (реакция нейтрализации): $2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$;
2) с кислотными оксидами: $2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$;
3) с солями (если образуется осадок): $2NaOH + CuSO_4 = Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$.

Правило: Растворимые соли малоактивных металлов реагируют с сильными основаниями.

Профессиональная компетенция: Применение микроудобрений $CuSO_4$, $FeSO_4$, $MnSO_4$ и др. на щелочных почвах неэффективно, так как они переходят в нерастворимое состояние.

Амфотерные гидроксиды

Амфотерные гидроксиды обладают двойственными свойствами – и оснований и кислот одновременно. Они реагируют и с кислотами и с основаниями.

Таблица 4.4 – Металлы, образующие амфотерные гидроксиды (внутренняя противоречивость свойств)

Группа	I	II	III	IV	VI
Элементы	Au	Be, Zn	Al	Ge, Sn, Pb	Cr
Степень окисления	+3	+2	+3	+2; +4	+3

Амфотерные свойства гидроксида цинка $Zn(OH)_2$:

амфот.

$$\mathbf{Zn(OH)_2 \downarrow + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O}$$

основание кислота

В расплаве:

амфот.

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = H_2ZnO_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

кислота основание цинкат натрия

В растворе:

$$\mathbf{Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4] \text{ или } Na[Zn(OH)_3]}$$

Металлы с одинаковой степенью окисления (+2) образуют амфотерные гидроксиды с аналогичными свойствами: $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Ge(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$

Амфотерные свойства гидроксида алюминия:

амфот.

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

основание кислота

В расплаве:

амфот.

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow H_3AlO_3 + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O$$

кислота основание $\swarrow$ $\searrow$ метаалюминат

H_2O $HAlO_2$ натрия

метаалюминиевая кислота

В растворе:

$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6] \text{ или } Na[Al(OH)_4(H_2O)_2], \text{ или } Na[Al(OH)_4]$$

Металлы с одинаковой степенью окисления (+3) образуют амфотерные гидроксиды с аналогичными свойствами: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Au(OH)_3$.

Кислоты

Кислоты – это сложные соединения, диссоциирующие с образованием катионов водорода H^+ (протонов).

Таблица 4.5 – Кислоты и соли

Название кислоты	Формула кислоты	Кислотный остаток	Название соли	Примеры солей
Соляная (хлороводородная)	HCl	Cl^-	Хлориды	$NaCl$
Азотная	HNO_3	NO_3^-	Нитраты	KNO_3
Серная	H_2SO_4	SO_4^{2-} HSO_4^-	Сульфаты гидросульфаты	Na_2SO_4 $NaHSO_4$
Фосфорная	H_3PO_4	PO_4^{3-} HPO_4^{2-} $H_2PO_4^-$	Фосфаты гидрофосфаты дигидрофосфаты	$Ca_3(PO_4)_2$ $CaHPO_4$ $Ca(H_2PO_4)_2$
Сернистая	H_2SO_3	SO_3^{2-} HSO_3^-	сульфиты гидросульфиты	Na_2SO_3 $NaHSO_3$
Сероводородная	H_2S	S^{2-} HS^-	сульфиды гидросульфиды	Na_2S $NaHS$
Угольная	H_2CO_3	CO_3^{2-} HCO_3^-	карбонаты гидрокарбонаты	Na_2CO_3 $NaHCO_3$
Кремниевая	H_2SiO_3	SiO_3^{2-} $HSiO_3^-$	силикаты гидросиликаты	Na_2SiO_3 $NaHSiO_3$
Азотистая	HNO_2	NO_2^-	Нитриты	$NaNO_2$
Синильная (циановодородная)	HCN	CN^-	Цианиды	KCN

Химические свойства кислот

Кислоты взаимодействуют с:

1) основаниями $2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O$;
2) основными оксидами $H_2SO_4 + CaO = CaSO_4 + H_2O$;
3) солями (если образуется осадок или газ):
   а) $H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$,
   б) $2HCl + CaCO_3 = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$;
4) Взаимодействие кислот с металлами

Обычные (типичные) кислоты $\overset{+}{H}Cl$, $\overset{+}{H_2}SO_4$. (разб.). **Окислителем** является H^+.

Кислоты реагируют с металлами с выделением водорода.

Ряд напряжений металлов:

Li, K, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, $\boxed{H}$ Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, вытесняют водород из обычных кислот.

В разбавленной H_2SO_4 окислителем являются катионы водорода H^+ (принимают электроны, меняют степень окисления).

$$\underset{разб.}{\overset{+}{H}_2SO_4} + \overset{0}{Zn} = \overset{+2}{Zn}SO_4 + \overset{0}{H}_2$$

$$\left.\begin{array}{l} \underset{вос-ль}{\overset{0}{Zn}} \xrightarrow{-2e^-} \overset{+2}{Zn} \\ \underset{ок-ль}{2H^+} \xrightarrow{+2e^-} \overset{0}{H}_2 \end{array}\right| \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$$

$$\underset{разб.}{H_2SO_4} + Cu \not\longrightarrow \text{ не идет.}$$

Кислоты-окислители: $H_2\overset{+6}{S}O_4$, $H\overset{+5}{N}O_3$, $H\overset{+5}{N}O_3$
конц. конц. разб.

Окислителем является кислотообразующий элемент: $\overset{+6}{S}$, $\overset{+5}{N}$.

Кислоты-окислители реагируют с металлами без выделения водорода.

Кислоты-окислители могут реагировать даже с Cu, Hg, Ag (без выделения водорода).

Концентрированная H_2SO_4 реагирует с металлами без выделения водорода (окислителем является ион SO_4^{-2} т.е. $\overset{+6}{S}$).

$$\left.\begin{array}{l} \underset{вос-ль}{\overset{0}{Cu}} \xrightarrow{-2e^-} \overset{+2}{Cu} \\ \underset{ок-ль}{\overset{+6}{S}} \xrightarrow{+2e^-} \overset{+4}{S} \end{array}\right| \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$$

Концентрированная серная кислота H_2SO_4 пассивирует Al, Fe, Cr:

$$3H_2SO_4 + 2Fe \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_2 + 3H_2O$$

конц. пленка

Свойства азотной кислоты

Азотная кислота обладает окислительными свойствами.

В азотной кислоте окислителем являются ионы NO_3^- ($\overset{+5}{N}$ принимает электроны, меняет степень окисления).

При взаимодействии азотной кислоты с металлами водород не выделяется.

Концентрированная HNO_3 превращается обычно в бурый газ NO_2.

$$\underset{\text{конц}}{\mathbf{H\overset{+5}{N}O_3}} \rightarrow \underset{\text{бурый}}{\mathbf{\overset{+4}{N}O_2}} \uparrow$$

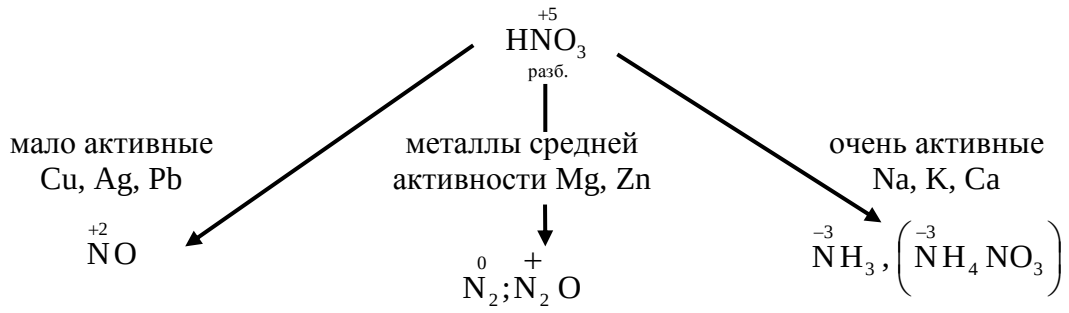
HNO_3 пассивирует Al, Fe, Cr.
конц.

$$\underset{\text{конц.}}{\mathbf{HNO_3}} + \mathbf{Al} \rightarrow \underset{\text{пленка}}{\mathbf{Al_2O_3}} + \mathbf{NO_2} + \mathbf{H_2O}$$

HNO_3 растворяет Cu, Hg, Ag:
конц.

$$\underset{\text{конц.}}{\mathbf{HNO_3}} + \mathbf{Cu} \rightarrow \mathbf{Cu(NO_3)_2} + \mathbf{NO_2} + \mathbf{H_2O}$$

Таблица 4.6 – Взаимодействие азотной кислоты с металлами



$$\underset{\text{разб.}}{\mathbf{HNO_3}} + \mathbf{Cu} \rightarrow \mathbf{Cu(NO_3)_2} + \mathbf{NO} + \mathbf{H_2O}$$

$$\underset{\text{разб.}}{\mathbf{HNO_3}} + \mathbf{Zn} \rightarrow \mathbf{Zn(NO_3)_2} + \mathbf{N_2} + \mathbf{H_2O}$$

$$\underset{\text{разб.}}{\mathbf{HNO_3}} + \mathbf{Na} \rightarrow \mathbf{NaNO_3} + \mathbf{NH_3} + \mathbf{H_2O} \quad \text{или} \quad \underset{\text{разб.}}{\mathbf{HNO_3}} + \mathbf{Na} \rightarrow \mathbf{NaNO_3} + \mathbf{NH_4NO_3} + \mathbf{H_2O}$$

Продукты взаимодействия разбавленной кислоты с металлами зависят от активности металла и степени разбавления азотной кислоты.

Чем активнее металл, тем более восстановленным является продукт ее превращения.

Обычно образуется сразу несколько продуктов. Кинетика процесса определяет преимущество образования одного из них.

С о л и

Соли – электролиты, диссоциирующие на катионы металла и анионы кислотного остатка.

Средние соли состоят из металла и кислотного остатка.

Пример: $\overset{+1}{Na}_3PO_4^{-3}$ – фосфат натрия.

Кислые соли (гидросоли) состоят из катиона металла и сложного аниона, содержащего водород и кислотный остаток.

Пример: $\overset{+1}{Na}_2HPO_4^{-2}$ – гидрофосфат натрия.

Основные соли (гидроксосоли) состоят из сложного катиона, содержащего металл и гидроксильную группу, и аниона кислотного остатка.

Пример: $AlO\overset{+2}{H}Cl_4^{-1}$ – гидроксохлорид алюминия.

Химические свойства солей

Соли реагируют:

1) с основаниями (если образуется осадок):

$$\mathbf{FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl;}$$

2) с кислотами (если образуется осадок или выделяется газ):

$$\mathbf{AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3,}$$
$$\mathbf{Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O;}$$

3) с солями (если образуется осадок):

$$\mathbf{Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl}$$

4) с металлами (более активными, чем металл, образующий соль):

$$\mathbf{CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4.}$$

4.3. Периодичность изменения кислотно-основных свойств химических веществ

Кислотно-основные свойства сложных соединений зависят от свойств элементов, из которых они образовались:

1. Свойства элементов в периодах изменяются от металлических к неметаллическим.

В соответствии с этим, свойства сложных соединений (оксидов и гидроксидов) периодически изменяются от основных к кислотным.

2. Активные металлы (щелочные и щелочноземельные) образуют сильные основания (щелочи);

3. Мало активные металлы образуют слабые основания;

4. Более активным металлам с меньшей степенью окисления соответствуют более сильные основания;

5. Более активным неметаллам с более высокой степенью окисления соответствуют более сильные кислоты;

6. Активным неметаллам соответствуют сильные кислоты.

4.4. Вопросы профессиональной компетенции

1. Суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ нецелесообразно применять на щелочных почвах, так как он переходит в нерастворимый $Ca_3(PO_4)_2$:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4H_2O$$

растворим щелочная среда нерастворим

2. Фосфоритную муку $Ca_3(PO_4)_2$ применяют на кислых почвах, где она постепенно переходит в растворимый дигидрофосфат кальция:

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2$$

нерастворим кислая среда растворим

3. Микроудобрения ($CuSO_4$, $MnSO_4$ и др.) нецелесообразно применять на щелочных почвах, так как они превращаются в нерастворимые соединения:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

растворим щелочная среда нерастворим

4. При известковании кислых почв вносят в почву известняк $CaCO_3$ или доломитовую муку $CaCO_3 \bullet MgCO_3$.

В кислой почве могут идти процессы, благодаря которым кислотность почвы уменьшается:

а) $CaCO_3 \xrightarrow{+H^+} Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$

$CaCO_3 \xrightarrow{+H^+} Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$

б) Известняк $CaCO_3$ взаимодействует с катионами H^+ почвенного поглощающего комплекса (ППК):

$$ППК)_{H^+}^{H^+} \neq CaCO_3 \rightarrow ППК)Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

5. При гипсовании щелочных засоленных почв в почву вносят гипс $CaSO_4 \bullet 2H_2O$. В почве содового засоления идут процессы:

а) $Na_2CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3 + Na_2SO_4$

облагоражи-вает почву легко вымывается дождями, орошением

б) $ППК)_{Na^+}^{Na^+} + CaSO_4 \rightarrow ППК)Ca^{2+} + Na_2SO_4$

легко вымывается

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите основные классы неорганических соединений в порядке их усложнения.
2. С помощью генетической схемы объясните химические свойства каждого класса неорганических соединений.
3. Поясните алгоритм составления и проверки формул сложных химических веществ. Приведите примеры.
4. Закончите уравнения **возможных** реакций:

1) $CaO + H_2O \rightarrow$
2) $CuO + H_2O \rightarrow$
3) $Cu + HCl \rightarrow$
4) $Cu + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow$
5) $NaOH + Ca(OH)_2 \rightarrow$
6) $NaOH + Zn(OH)_2 \rightarrow$
7) $Na_2SO_4 + KCl \rightarrow$
8) $Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow$
9) $CaCO_3 + HCl \rightarrow$
10) $CaCO_3 + H_2SiO_3 \rightarrow$

5. Нарисуйте генетические схемы основных классов неорганических соединений.

6. Напишите формулы следующих соединений: сульфат натрия, хлорид алюминия, фосфат кальция, дигидрофосфат кальция, нитрат меди, гидроксохлорид алюминия, гидросульфат алюминия, гидросульфид натрия.

7. Приведите пример зависимости кислотно-основных свойств химического соединения от свойств образующего его элемента

8. Объясните, почему на щелочных почвах нецелесообразно применять суперфосфат и микроудобрения (сульфат марганца, сульфат меди).

9. Какие процессы могут идти в почве при химической мелиорации

а) кислых почв

б) щелочных почв

10. Какое микроудобрение $FeSO_4$ или $ZnSO_4$ будет легче усваиваться на щелочных почвах?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Рязанова, Г.Е**. Общая и неорганическая химия. Таблицы и схемы /Г.Е. Рязанова. – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006 – 284 с.

2. **Рязанова, Г.Е.** Неорганическая и аналитическая химия /Г.Е. Рязанова – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006. – 172 с.

3. **Рязанова, Г.Е.** Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие/ Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова.- ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2014.- 260 с.- ISBN 978-5-906522-71-9

Дополнительная

1. **Клинский, Г.Л.** Неорганическая химия /Г.Л. Клинский, В.Д. Скопинцев. – М.: Изд. МСХА, 2001. – 384 с.

2. **Егоров, В.В.** Экологическая химия. /В.В. Егоров. – СПб.: Изд-во «Лань», 2009. – 192 с.

3. **Власов, В.М**. Ошибки, ведущие к взрыву. / В.М. Власов // Химия и жизнь. – 2006. – № 7. – с. 60.

4. http://www.online-knigi.com/biologiya/agrohimiya-uchebnik-skachat.html

Таблица 4.7 – Свойства элементов III периода и соответствующих им оксидов и гидроксидов

Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
R атома	0,189	0,160	0,143	0,134	0,130	0,104	0,999
R иона	0,80	0,740	0,570	0,390	0,350	0,290	0,260
J, эВ	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	13,01
Свойства	активный металл	менее активный металл	еще менее активный амфотерный металл	мало активный неметалл	более активный неметалл	активный неметалл	очень активный неметалл
Оксид	Na_2O основной оксид	MgO слабо основной оксид	Al_2O_3 амфотерный оксид	SiO_2 слабо кислотный оксид	P_2O_5 средне кислотный оксид	SO_3 сильно кислотный оксид	Cl_2O_7 сильно кислотный оксид
Гидроксид	$NaOH$ сильное основание	$Mg(OH)_2$ слабое основание	$Al(OH)_3$ слабое основание с амфотерными (двойственными – и основными и кислотными)	H_2SiO_3 слабая кислота, нерастворимая в воде	H_3PO_4 кислота средней силы	H_2SO_4 сильная кислота	$HClO_4$ очень сильная кислота
$K_д$ (константа диссоциации)	5,90	0,074	$4 \cdot 10^{-13}$ (кисл.) $1,38 \cdot 10^{-9}$ (основ.)	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$7,52 \cdot 10^{-3}$		

Лекция 5

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

5.1. Современные представления о химической связи

В обычных условиях очень немногие вещества состоят из отдельных атомов. Это – инертные газы (например, гелий He). Остальные вещества состоят из более сложных частиц (молекул, молекулярных ионов, радикалов).

Молекула – это совокупность атомов, которая обладает рядом характерных свойств. Свойства молекулы зависят от прочности химических связей и от геометрии молекулы. Геометрия молекулы – это пространственное строение молекулы, которое определяется валентными углами и длинами связей

Молекулы образуются из атомов, между которыми возникает химическая связь.

Существуют различные определения понятия «химическая связь».

Химическая связь – это явление соединения атомов в молекулы (Л.С. Гузей).

Химическая связь – это взаимодействие атомов, приводящее к образованию молекул и кристаллов простых и сложных веществ и обеспечивающее их устойчивость (Д.А. Князев).

Химическая связь – это совокупность взаимодействий между электронами и ядрами, приводящих к соединению атомов в молекулы (Ю.А. Ершов).

Теория химической связи – раздел химии, в котором свойства химической связи используются для описания свойств химических соединений.

В настоящее время нет единой теории химической связи. Существует несколько теорий химической связи (метод валентных связей, метод молекулярных орбиталей, теория кристаллического поля).

5.2. Основные положения метода валентных связей (МВС) В. Гейтлер и Ф. Лондон (1927 г.)

Химическая связь осуществляется двумя электронами с противоположными спинами.

Химическая связь является двухэлектронной, двухцентровой, локализованной.

Химическая связь, осуществляемая электронными парами, называется ковалентной.

В настоящее время метод валентных связей имеет значение для качественного понимания природы химических связей

5.2.1. Механизмы образования ковалентной связи

Обменный механизм

Химическая связь образуется за счет перекрывания двух одноэлектронных орбиталей (рис.1).

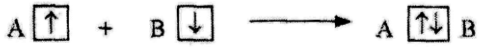


Рисунок 5.1. Схема перекрывания атомных электронных облаков по обменному механизму

При образовании химической связи энергия системы уменьшается, достигая минимума.

Донорно-акцепторный механизм образования связи

Химическая связь образуется при перекрывании двухэлектронной орбитали одного атома со свободной орбиталью другого атома.

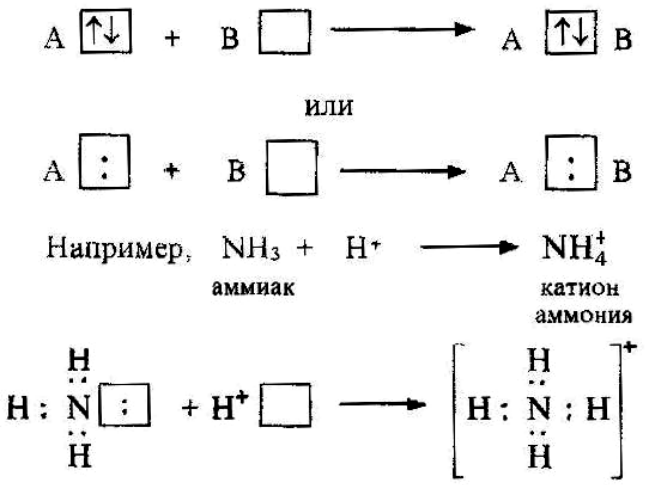


Рисунок 5.2. Схема перекрывания атомных электронных орбиталей по донорно-акцепторному механизму

Химические свойства аммиака

Химические свойства аммиака обусловлены его способностью взаимодействовать с водой и кислотами по донорно-акцепторному механизму, образуя соединения аммония. При этом донором является азот аммиака, имеющий несвязывающую электронную пару, а акцептором катион водорода, имеющий свободную орбиталь.

Соединения аммония – NH_4NO_3 (аммонийная селитра), $(NH_4)_2SO_4$ (сульфат аммония), NH_4Cl (хлорид аммония), $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$ (аммофосы) – ценные минеральные удобрения. Получение их в промышленности основано на реакциях:

$\boxed{:}\,NH_3 + \square HCl \rightarrow NH_4Cl$ $\boxed{:}\,NH_3 + \square\, HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$

$2\,NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

$NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$ $2\,NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$

5.2.2. Ковалентная связь

При образовании химической связи энергия системы уменьшается и достигает минимума.

Образование химической связи – экзотермический процесс.

Ковалентная связь характеризуется следующими свойствами:

Длина связи – это расстояние между ядрами в молекуле. Чем меньше длина связи, тем прочнее химическая связь.

Энергия связи – это энергия, которая выделяется при образовании химической связи (кДж/моль).

Чем больше энергия связи, тем прочнее связь.

Насыщаемость связи – способность атомов образовывать определённое ограниченное число ковалентных связей.

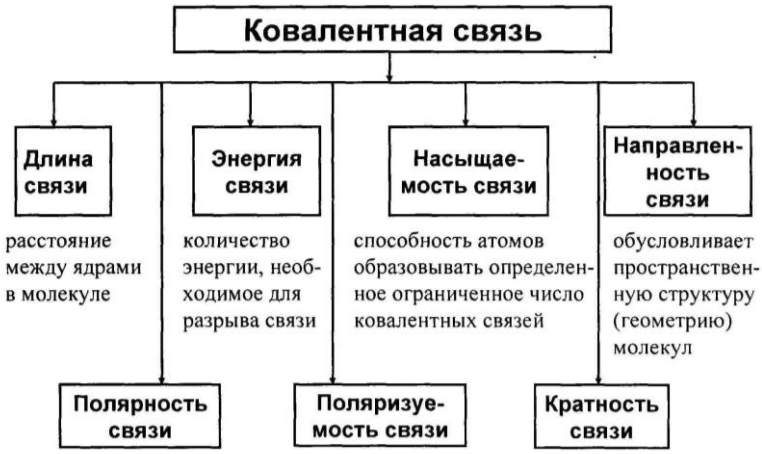


Схема 5.1. Свойства ковалентной связи

5.2.3. Разновидности химической связи

σ-связь образуется при перекрывании электронных орбиталей на линии, соединяющей центры (ядра) атомов.

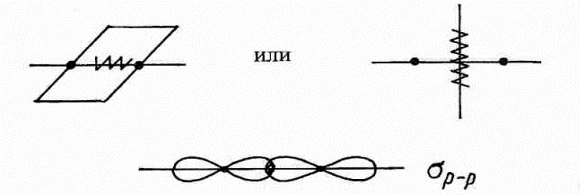


Рисунок 5.3. Схема образования σ-связи

Орбитали перекрываются глубоко, обеспечивается максимальный энергетический выигрыш.

Если между двумя атомами возникает единственная (одинарная) связь, то это – σ-связь.

π-связь образуется при перекрывании p-орбиталей, расположенных перпендикулярно к линии основной связи.

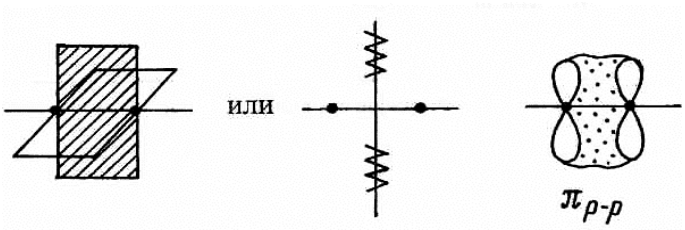


Рисунок 5.4. Схема образования π-связи

Возникают две области перекрывания, по обе стороны от прямой, соединяющей ядра атомов.

π-связь, менее прочная, чем σ-связь, разрывается в первую очередь.

π-связь образуется только при наличии σ-связи**.** Эти связи существенно различаются. Вокруг σ-связи возможно свободное осевое вращение. Вокруг π-связи вращение невозможно, так как она имеет две области перекрывания.

Кратность химической связи

Ковалентная связь, осуществляемая одной электронной парой, называется одинарной.

Кратность химической связи – это число электронных пар, образующих связи (двойная или тройная связь).

Свойства химических веществ, их активность, зависят от числа электронных пар, образующих химические связи в молекулах. Так, непредельные углеводороды с двойной или тройной связью (алкены или алкины) окисляются перманганатом калия, обесцвечивают бромную воду, а предельные углеводороды с одинарной связью с неразветвленной цепью при обычных условиях в такие реакции не вступают.

5.2.4. Типы химических связей

Ковалентная неполярная связь

Ковалентная **неполярная** связь образуется между **одинаковыми** атомами одного элемента с одинаковой электроотрицательностью.

Неполярные молекулы простых веществ:

$$H_2,\ O_2,\ N_2,\ Cl_2$$

$$H\bullet + \bullet H \rightarrow H : H$$

электронная пара
расположена симметрично

Ковалентная полярная связь

Ковалентная полярная связь образуется между атомами разных элементов с различной электроотрицательностью.

$$HCl,\ H_2O,\ NH_3,\ H_2S$$

Чем более полярна молекула, тем обычно она более реакционноспособна.

Поляризация – это смещение связующего электронного облака. Мерой поляризации являются эффективные заряды атомов (q).

Неполярны многие симметрично построенные молекулы сложных веществ, хотя связи между ними полярны:

$$CH_4,\ CCl_4,\ SO_3,\ BeCl_2,\ CO_2,\ C_6H_6$$

$$O = C = O$$

$$8{,}99\cdot10^{-30}\ Кл\cdot м \leftarrow \rightarrow 8{,}99\cdot10^{-30}\ Кл\cdot м$$

Электрический дипольный момент μ равен произведению заряда диполя на расстояние между зарядами

$$\mu = ql\ (Кл\cdot м)$$

Электрические дипольные моменты – векторные величины, поэтому дипольные моменты связей в молекуле суммируются как векторы.

5.2.5. Степень ионности связи

1. Расчётный теоретический заряд атома в молекуле равен степени окисления

$$\overset{+1}{H}\overset{-1}{F} \qquad H_2\overset{-2}{O} \qquad \overset{-3}{N}\overset{+1}{H_3}$$

2. Эффективный заряд атома в молекуле характеризует смещение электронной плотности и определяется экспериментально.

$\overset{+0,42}{H}\ \overset{-0,42}{F}$ $\overset{+0,18}{H}\ \overset{-0.18}{Cl}$ $\overset{+0.05}{H}\ \overset{-0,05}{I}$

Степень ионности i (%) равна отношению эффективного $q_{эф}$ и расчётного $q_{расч}$ зарядов атома.

$$i = \frac{q_{эф}}{q_{расч}} 100\% .$$

Таблица 5.1 – Степень ионности i(%) некоторых химических соединений

Вещество	HF	LiF	NaCl	NaF	RbCl
i (%)	42	84	90	97	99

Степень ионности равна разности электроотрицательности $\Delta\chi$ атомов, образующих данную связь.

Значение $\Delta\chi$ = 1,7 условно принимают соответствующей степени ионности связей, равной 50%.

Условно принимают, что связи с $\Delta\chi$ >1,7 и i >50% являются ионными, а связи с $\Delta\chi$ <1,7 и i <50% - ковалентными полярными.

Степень ионности в неполярных молекулах (H_2, O_2, Cl_2) равна нулю.

Внесистемной единицей дипольного момента является Дебай (Д).

$$1Д = 3,33 \cdot 10^{-30}\ Кл \cdot м$$

Если дипольный момент молекулы равен нулю, то молекула является неполярной.

Если дипольный момент молекулы отличен от нуля, то молекула является полярной.

Таблица 5.2 – Зависимость типа химической связи от величины μ (Д)

Дипольный момент μ (Д)	0	До 4Д	4-11Д
Тип химической связи	неполярная	полярная	ионная

Ионная связь

Ионная связь является предельным случаем ковалентной полярной связи.

Ионная связь – это химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением

Ионная связь образуется между элементами с резко противоположными свойствами (активными металлами и неметаллами)

NaCl, KCl, LiF, CsF

Ионная связь – это предельно поляризованная связь

NaCl $Na : \ddot{\underset{..}{Cl}} :$

Свойства ионной связи

ненаправленность
соединения с ионной связью легко диссоциируют

ненасыщаемость
образуются твердые тела с ионным кристаллическим строением

Под действием полярных молекул растворителя происходит электролитическая диссоциация электролитов.

Чем более полярна химическая связь, тем легче идет диссоциация.
Диссоциация легче всего идет по ионной связи.

Таблица 5.3 – Условное деление вещества на полярные и ионные

Степень ионности i	X_A - X_B	μ (Д)	Тип вещества
> 50 %	> 1,7	>4-11	ионное
< 50%	< 1,7	> 0-4	полярное

5.2.6. Гибридизация атомных орбиталей

Гибридизация – это смешивание различных атомных орбиталей, приводящее к выравниванию их по форме и энергии.

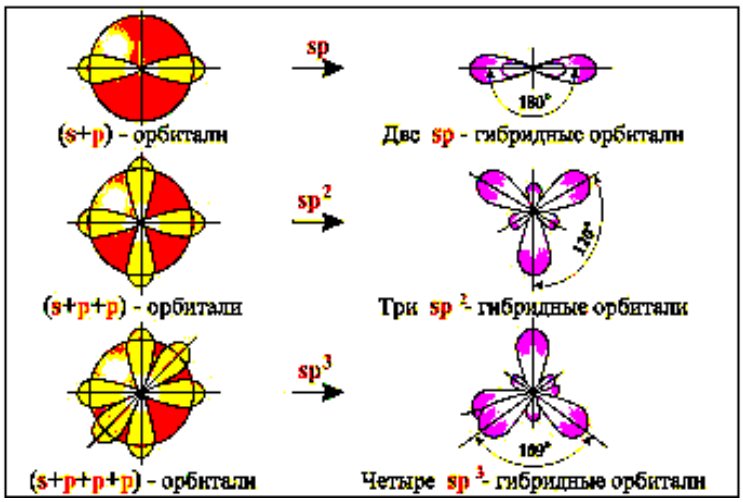


Рисунок 5.5. Схема гибридизации валентных орбиталей

Число образующихся гибридных орбиталей равно числу исходных атомных орбиталей, участвующих в гибридизации.

Наиболее простые случаи гибридизации имеют место при смешивании s- и p-орбиталей.

1. При sp – гибридизации смешиваются две орбитали – s (форма шара) и p (форма гантели). При этом образуются две гибридные орбитали, имеющие форму несимметричной гантели. Они располагаются на одной линии под углом 180°. Это определяет геометрию молекул с sp- гибридизацией центрального атома. Такая молекула имеет линейное строение.

Примером является молекула BeF_2, в которой имеет месть sp – гибридизация атома бериллия в возбужденном состоянии.

Рисунок 5.6. Схема линейной молекулы BeF_2

2. При sp^2 – гибридизации смешиваются три орбитали – одна s и две p – орбитали. При этом образуются три гибридные орбитали. Они располагаются в одной плоскости и ориентированы под углом 120° друг к другу. Такому типу гибридизации соответствует геометрия плоского треугольника. Примером является молекула фторида бора BF_3.

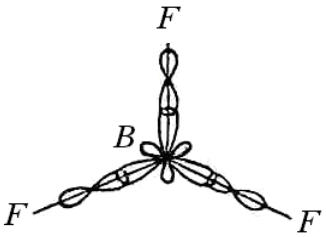


Рисунок 5.7. Схема треугольной молекулы BF_3

3. При sp^3 – гибридизации образуется четыре гибридные орбитали. Они ориентированы под углом $109^o28'$ друг к другу, вытянуты к вершинам тетраэдра. Примером является молекула метана CH_4, которая имеет форму тетраэдра.

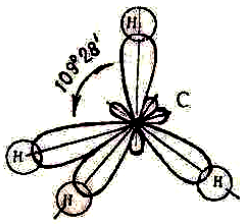
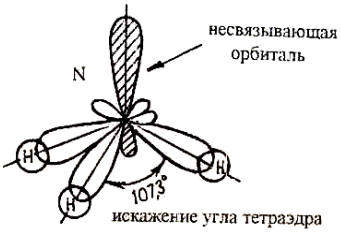


Рисунок 5.8. Схема тетраэдрической молекулы метана

4. В молекулах аммиака NH_3 и воды H_2O также имеет место sp^3 – гибридизация атомов азота и кислорода. Валентный угол в этих молекулах близок к тетраэдрическому, но не равен ему. В молекуле NH_3 валентный угол равен $107,3^o$. Искажение угла тетраэдра происходит благодаря влиянию одной несвязывающей орбитали.

В молекуле воды валентный угол $104,5^o$ за счет влияния двух несвязывающих орбиталей.

Аммиак NH_3 (форма тригональной пирамиды)



Вода H_2O Угловая форма молекулы

Рисунок 5.9. Схема влияния несвязывающих орбиталей на геометрию молекул

5.2.7. Металлическая связь

Металлическая связь - это связь между большим числом катионов металла, находящихся в узлах кристаллической решетки металла, осуществляемая с помощью свободно перемещающихся электронов (электронного газа).

Особенности строения металлов приводят к таким свойствам, как электропроводность, теплопроводность, пластичность, металлический блеск.

Самыми распространенными кристаллическими решетками металлов являются кубическая и гранецентрированная.

Понятие энергии связи к металлическим связям не применяется из-за их многоцентровой природы.

5.2.8. Водородная связь

Водородная связь - это связь между водородом, соединенным с атомом сильно электроотрицательного элемента, и атомом этого же элемента другой (или той же) молекулы.

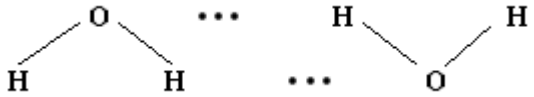
Водородная связь обусловлена:

1. Электростатическим притяжением протона и полярной группы.
2. Донорно-акцепторным взаимодействием.

Межмолекулярная водородная связь:

1. Ассоциация

   H_2O; [$(H_2O)_2$; $(H_2O)_5$; $(H_2O)_n$]



Водородные связи

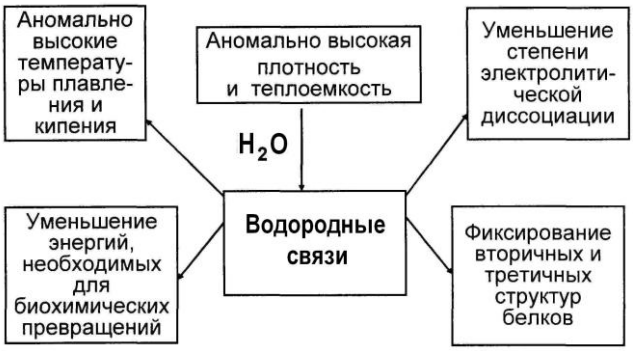


Схема 5.2. Влияние водородных связей на свойства химических веществ

5.3. Понятие о методе молекулярных орбиталей (1928-1932 гг.)

Р.Малликен

Американский физико-химик Малликен (Mulliken) Роберт Сандерсон. За исследование химических связей и электронных структур молекул методом молекулярных орбиталей удостоен Нобелевской премии по химии (1966).

Основные положения метода молекулярных орбиталей

Молекула – это совокупность, состоящая из ядер и электронов, в которой каждый электрон движется в поле всех остальных электронов и всех ядер.

Химическая связь может быть не только двухэлектронной, но и трёхэлектронной, многоэлектронной и многоцентровой.

Метод молекулярных орбиталей есть распространённый на молекулу метод атомных орбиталей.

Молекулярная орбиталь является линейной комбинацией атомных орбиталей.

Волновую функцию молекулярной орбитали получают как результат сложения или вычитания атомных волновых функций.

Связывающая орбиталь – это орбиталь, волновая функция которой получена при сложении волновых функций атомных орбиталей.

Она обладает меньшей энергией, чем атомная орбиталь.

Разрыхляющая орбиталь – это орбиталь, волновая функция которой получена вычитанием волновых функций атомных орбиталей.

Она обладает большей энергией, чем атомная орбиталь.

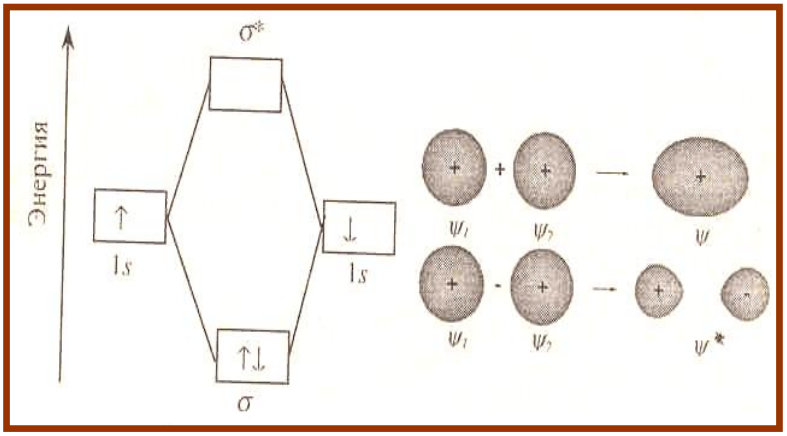


Рисунок 5.10. Схема образования молекулярных орбиталей в молекуле водорода H_2

Метод молекулярных орбиталей является более сложным, чем метод валентных связей. Однако, применение его позволяет объяснить некоторые свойства веществ, которые нельзя объяснить с помощью валентных связей (например, парамагнитные свойства кислорода).

Межмолекулярные взаимодействия

Свойства вещества зависят не только от свойств отдельных молекул, но и от их объединений.

В газообразном состоянии силы взаимодействия между молекулами слабые, поэтому свойства отдельных молекул имеют наибольшее значение.

В жидком и твёрдом состоянии силы взаимодействия между молекулами имеют большое значение.

Универсальные межмолекулярные силы взаимодействия называют силами Ван-дер-Ваальса.

У них 4 составляющих:

- ориентационные силы (между полярными молекулами);
- индукционные силы (между полярными и неполярными молекулами);
- дисперсные силы;
- энергия отталкивания электронных оболочек.

Практическое значение межмолекулярных взаимодействий велико. Они оказывают влияние на физические и химические свойства веществ. Для их определения используют подходы, основанные на законах классической физики и теоретические квантово-химические методы.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое химическая связь?
2. Приведите примеры веществ с неполярной, полярной и ионной связью.
3. Объясните проявление донорно-акцепторного механизма образования связи на примере химических свойств аммиака.
4. Объясните геометрию молекул с SP^3 – гибридизацией центрального атома (CH_4, NH_3, H_2O).
5. Сравните свойства ковалентной и ионной связи.
6. Вещества с каким типом химической связи диссоциируют легче всего?
7. Сколько π-связей в молекуле серной кислоты?
8. Как изменяется полярность химической связи в ряду

HCl ——— NaCl ?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Глинка**, **Н.Л.** Общая химия /Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.

2. **Рязанова, Г.Е.** Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие/ Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова.- ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2014.- 260 с.- ISBN 978-5-906522-71-9

3. **Рязанова**, **Г.Е.** Общая и неорганическая химия. Таблицы и схемы /Г.Е. Рязанова. – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006 – 284 с.

Дополнительная

1. **Клинский**, **Г.Д.** Неорганическая химия /Г.Д. Клинский, В.Д. Скопинцев. – М: Изд-во МСХА, 2001. – 384 с.

2. **Гельфман**, **М.И**. Неорганическая химия /М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб.: Изд-во «Лань», 2009. – 528 с.

3. http://www.xumuk.ru/encyclopedia/2/2994.html

4. ru.wikipedia.org

Лекция 6

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

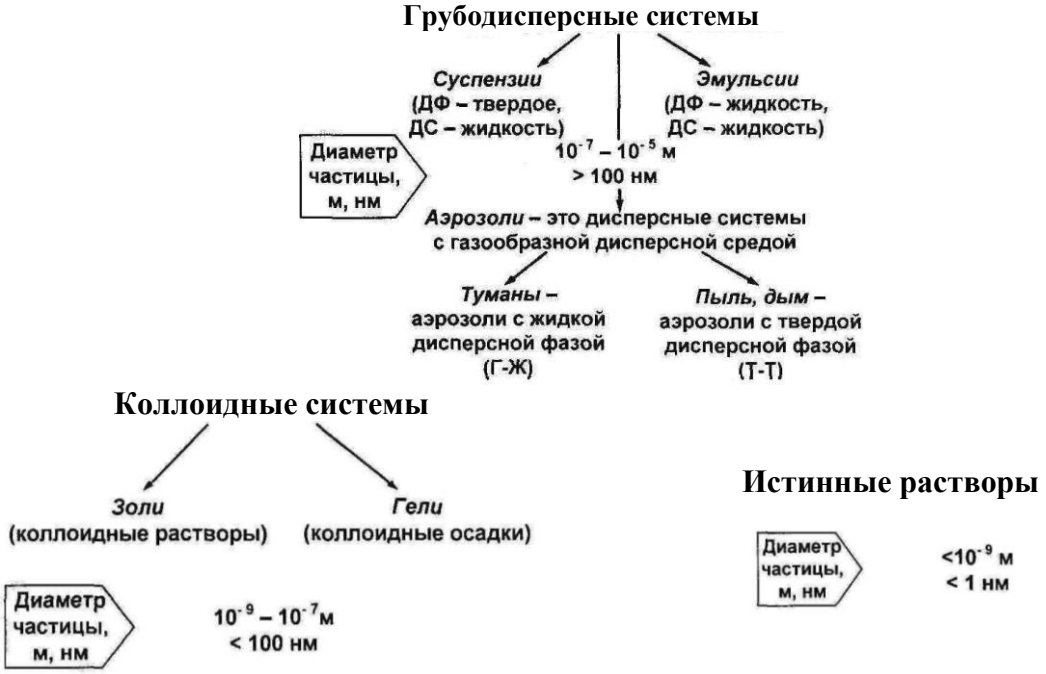
6.1. Классификация дисперсных систем

Дисперсная система – это система, в которой одно вещество равномерно распределено в виде частиц внутри другого вещества.

Дисперсная фаза (ДФ) – это мелко раздробленное вещество.

Дисперсионная среда (ДС) – это вещество, в котором распределена дисперсная фаза.

Таблица 6.1 – Классификация дисперсных систем по степени дисперсности



В настоящее время принято следующее определение раствора:

Растворы – это гомогенные, термодинамически устойчивые системы переменного состава, состоящие из растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия.

Растворитель количественно преобладает. Растворенное вещество находится в меньшем количестве.

Растворение вещества сопровождается тепловыми эффектами:

Таблица 6.2 - Тепловые эффекты процесса растворения

Эндотермический процесс (поглощение тепла) – разрыв связей $\Delta H_1 > 0$	Экзотермический процесс (выделение тепла) – образование новых связей (сольватация, гидратация $\Delta H_2 < 0$
общий тепловой эффект: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$	

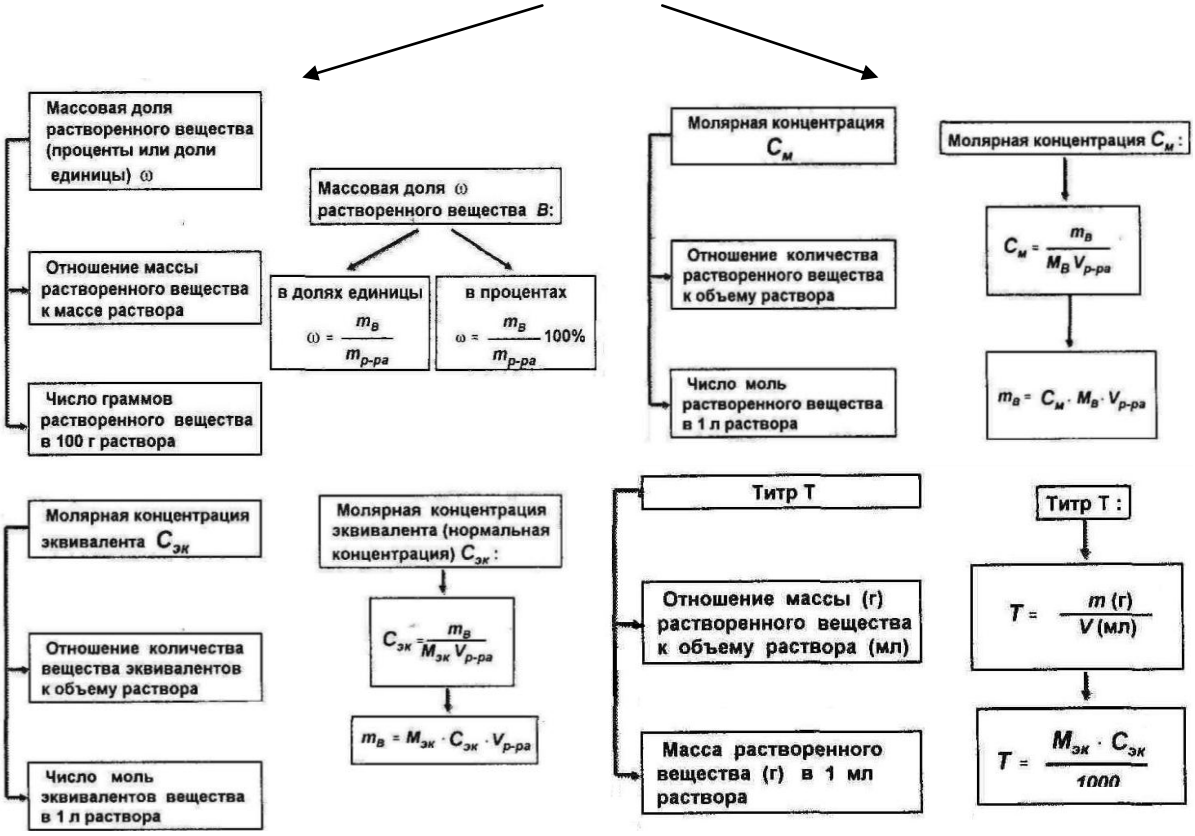
Правило:
Подобное растворяется в подобном.

Полярные вещества – в полярных растворителях HCl – в H_2O
полярн. полярн.
Неполярные вещества – в неполярных растворителях I_2 – в бензоле
неполярн. неполярн.

6.2. Способы выражения состава растворов

Концентрация раствора – это величина, характеризующая содержание растворенного вещества в определенном массовом или объемном количестве раствора или растворителя.

Таблица 6.3 – Способы выражения состава растворов



6.3. Концентрация почвенного раствора и осмос

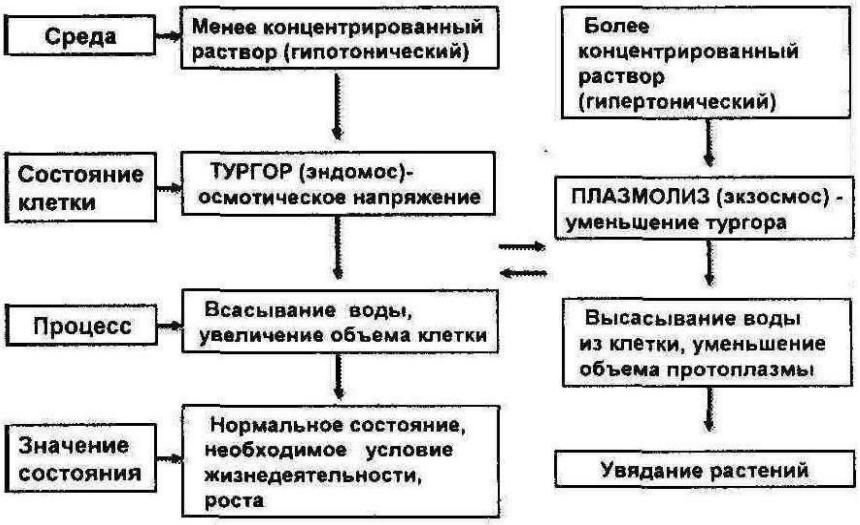
Осмос – это односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемые мембраны.

Движущими силами осмоса являются:

- ♦ переход в состояние с более низким уровнем энергии;
- ♦ выравнивание концентраций по обе стороны мембраны;
- ♦ увеличение энтропии (неупорядоченности системы).

Величина осмотического давления черноземов при орошении составляет 0,5-5,0 МПа, а солонцов в засушливых районах 5-17 МПа.

Таблица 6.4 – Осмотическое давление растительной клетки



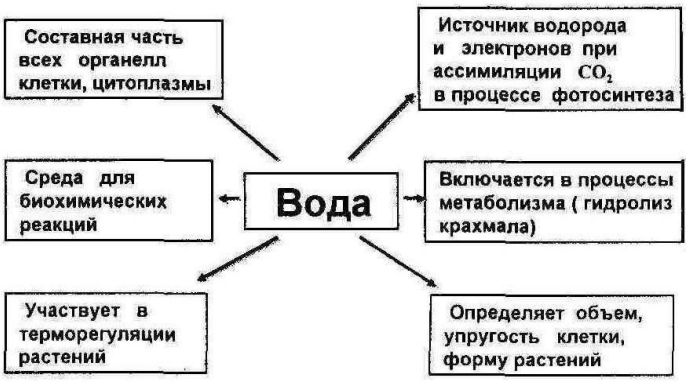
6.4. Растворы электролитов

6.4.1. Водные растворы

Важнейшим растворителем является вода. Водные растворы имеют огромное значение для живых организмов, в них проходят биохимические процессы.

Распространение в природе и применение в промышленности и сельском хозяйстве.

Таблица 6.5 – Биологическая роль воды



Свойства воды

1. Молекула воды имеет угловую конфигурацию, так как имеет место SP^3 – гибридизация электронных орбиталей атома кислорода
2. Электрический дипольный момент $\mu = 6{,}17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (очень большой)
3. Диэлектрическая проницаемость = 81 (высокая)
4. Молекула воды полярна.
5. Степень ионности связи = 33%
6. Вода - уникальный растворитель.

7. Молекулы воды образуют водородные связи; вступают в диполь – дипольные и ион-дипольные взаимодействия.

В жидком состоянии молекулы воды ассоциированы: $(H_2O)_2$; $(H_2O)_3$; $(H_2O)_4$; $(H_2O)_x$.

В кристаллической решетке льда каждый атом кислорода связан с 4 атомами кислорода 4 молекул воды четырьмя водородными связями.

Между молекулами воды существуют полости.

Рисунок 6.1. Информационное воздействие на кристалл воды

6.4.2. Теория электролитической диссоциации

Понятия «электролиты» и «неэлектролиты» были известны уже в XIX веке.

Электролиты – это вещества, растворы (или расплавы) которых не проводят электрический ток.

Неэлектролиты – это вещества, растворы (или расплавы) которых не проводят электрический ток.

Для общих (коллигативных) свойств растворов неэлектролитов открыт закон Рауля – Вант-Гоффа: понижение давления насыщенного пара над раствором, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания пропорционально молярной концентрации раствора.

Обнаружено, что растворы электролитов закону Рауля – Вант–Гоффа не подчиняются.

Для электролитов все коллигативные свойства имеют большее значение. Например, для KCl ≈ в 2 раза, для $BaCl_2$ ≈ в 3 раза.

Возникла проблема: почему это так?

В 1887 г. С. Аррениус (Швеция) предложил теорию электролитической диссоциации.

Электролитическая диссоциация – это распад молекул на ионы под действием растворителя (для водных растворов – под действием воды).

Ионы – это частицы, имеющие заряд. Катионы имеют заряд (+). Анионы имеют заряд (–).

Электролиты – это вещества, проводящие ток своими ионами.

Коллигативные свойства растворов электролитов больше потому, что при диссоциации увеличивается число частиц растворенного вещества.

$$\underline{HCl} = \underline{H^+ + Cl^-}$$

1 частица 2 частицы

Аррениус был сторонником физической теории растворов, утверждавшей, что растворенное вещество не взаимодействует с растворителем.

Д.И. Менделеев создал химическую теорию растворов (1887 г.). Он доказал, что растворенное вещество и растворитель взаимодействуют, образуя сольваты (для водных растворов - гидраты). Они являются бертоллидами.

И.А. Каблуков объединил физическую теорию Аррениуса и химическую теорию Менделеева.

Теория электролитической диссоциации поднялась на новый, более высокий уровень

Основная причина диссоциации – сольватация (гидратация).

Некоторые ионы гидратируются очень сильно. Так, велика энергия гидратации катиона водорода (протона) H^+:

$$\square H^+ + H_2\ddot{O}: = H_3O^+$$

акцептор донор катион гидроксония

В водном растворе нет свободных катионов H^+, они превращаются в прочные катионы гидроксония H_3O^+.

6.4.3. Количественные характеристики электролитической диссоциации

Существуют две количественные характеристики электролитической диссоциации – степень диссоциации и константа диссоциации.

1. Степенью электролитической диссоциации (α) называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества.

Степень диссоциации измеряется в долях единицы или в процентах: $O \le \alpha \le 1$ или $O \le \alpha \le 100\%$.

$$\alpha(\%) = \frac{C_{дисс}}{C_{общ}} \cdot 100\%.$$

Степень диссоциации зависит:

- от природы растворенного вещества (лучше всего диссоциируют вещества с ионным и сильно полярным типом химической связи);
- от природы растворителя (от величины его диэлектрической проницаемости);
- от концентрации раствора (при разбавлении раствора степень диссоциации увеличивается);
- от температуры;
- от присутствия одноименных ионов (степень диссоциации уменьшается).

Таблица 6.6 – Зависимость силы электролита от степени диссоциации и константы диссоциации (Кд)

Степень диссоциации (α)	$К_д$	Сила электролита
$\alpha \geq 30\%$	$>10^{-2}$	Сильный
$3\% \leq \alpha \leq 30\%$	$10^{-2} – 10^{-4}$	Средний
$\alpha < 3\%$	$< 10^{-4}$	слабый

2. Константа диссоциации $К_д$ находится на основании закона действия масс для слабых электролитов.

$$\mathbf{КА \leftrightarrow К^{+} + А.}$$

$$\mathbf{К_д = \frac{[К^{+}][А^{-}]}{[КА]}}.$$

$К_д$ не зависит от концентрации.

6.4.4. Свойства сильных электролитов

Сильные электролиты в растворе диссоциированы полностью. Движение ионов стеснено притяжением друг к другу ионов с противоположными зарядами. Каждый ион окружен «ионной атмосферой», состоящей из противоположно заряженных ионов, которая тормозит его движение. Поэтому все свойства растворов электролита, зависящие от концентрации, проявляются не в соответствии с полной диссоциацией электролита, а в меньшей степени.

Для оценки состояния ионов в растворе применяют величину, называемую активностью (а).

Активность иона – это его условная, эффективная концентрация, в соответствии с которой он действует при химических реакциях. Активность иона (а) равна его концентрации (с), умноженной на коэффициент активности f:

$$\mathbf{a = f \cdot C.}$$

Коэффициент активности иона зависит от его заряда и от ионной силы раствора I.

Ионная сила раствора равна полусумме произведения концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$\mathbf{I = \frac{1}{2}\left(C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + ... + C_n Z_n^2\right).}$$

Если вместо значений концентраций пользоваться значениями активности, то закон действия масс можно применить и к сильным электролитам. При этом можно получить значения констант диссоциации сильных кислот. Это дает возможность сравнивать свойства не только слабых, но и сильных электролитов ($К_д>10^{-2}$ – сильные; $К_д<10^{-4}$ – слабые; $К_д = 10^{-2} – 10^{-4}$ – средние).

Таблица 6.7 – Константы диссоциации некоторых электролитов при 25°С в водных растворах

Слабые электролиты		Сильные электролиты	
Электролит	$К_д$	Электролит	$К_д$
Угольная кислота H_2CO_3	$К_1 = 4,5·10^{-7}$	Азотная кислота HNO_3	$К_д = 43,6$
	$К_2 = 4,7·10^{-11}$		
Сероводородная кислота	$К_1 = 6·10^{-8}$	Хлороводородная кислота HCl	$1·10^{7}$
	$К_2 = 1·10^{-14}$		
Ортофосфорная кислота	$К_1 = 8·10^{-3}$	Бромоводородная кислота HBr	$1·10^{9}$
	$К_2 = 6·10^{-8}$		
	$К_3 = 1·10^{-12}$	Йодоводородная кислота HJ	$1·10^{11}$

Упрощенно можно применить к электролитам более простую классификацию, разделив их на две группы – сильные и слабые. При этом все электролиты, не являющиеся сильными, относятся к слабым.

6.4.5. Типы электролитов

Сильные электролиты диссоциируют практически полностью, необратимо.
Слабые электролиты диссоциируют частично, обратимо.

Таблица 6.8 – Сильные и слабые электролиты

Кислоты	Основания	Соли
HCl HBr Hl HNO_3 H_2SO_4 $HClO_4$	Гидроксиды активных – щелочных и щелочноземельных металлов NaOH KOH $Ca(OH)_2$ $Ba(OH)_2$	Практически все (растворимые) NaCl KNO_3 $CuSO_4$ $FeCl_3$ $Al_2(SO_4)_3$ $ZnSO_4$

Кислоты	Основания	Вода
H_2CO_3 H_2SiO_3 H_2SO_3 H_2S HCN H_3PO_4 Органические кислоты	Гидроксиды малоактивных металлов и гидроксид аммония $Cu(OH)_2↓$ $Fe(OH)_3↓$ $Zn(OH)_2$ NH_4OH(р-р)	H_2O

6.4.6. Диссоциация электролитов

Таблица 6.9 - Диссоциация кислот, оснований и солей

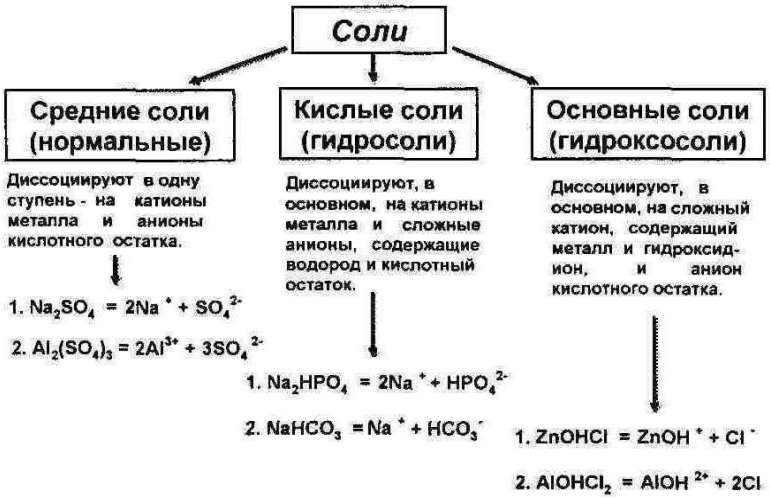
Диссоциация кислот

Кислотность определяется присутствием ионов водорода H^+

Диссоциация оснований

Щелочность среды определяется присутствием гидроксид-ионов OH^-

Диссоциация солей



6.4.7. Реакции в растворах электролитов

Реакции в растворах электролитов идут в сторону образования прочных, устойчивых соединений, являющихся осадком, газом или слабым электролитом.

При составлении молекулярно-ионных уравнений реакций сильные электролиты записывают в виде отдельных ионов, а слабые – в виде молекул.

Пример: 1. Молекулярное уравнение реакции

$$\mathbf{CuCl_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl}$$

сильн. сильн. слаб. сильн.

2. Полное молекулярно-ионное уравнение реакции

$$\mathbf{Cu^{2+} + \underline{2Cl^-} + \underline{2Na^+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow + \underline{2Na^+} + \underline{2Cl^-}}$$

3. Сокращенное молекулярно-ионное уравнение

$$\mathbf{Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow}$$

6.4.8. Гидролиз солей

Гидролиз – это обменное взаимодействие соли с водой.

Гидролизу подвергаются соли, при взаимодействии которых с водой образуется хотя бы одно прочное, устойчивое соединение, являющееся слабым электролитом (или сложный, малодиссоциирующий ион).

Гидролизу подвергаются соли, содержащие катион слабого основания или анион слабой кислоты или то и другое вместе ($AlCl_3$, Na_2CO_3, Al_2S_3).

Гидролизу не подвергаются соли, содержащие катионы сильного основания и анионы сильной кислоты ($NaCl$, K_2SO_4, KNO_3).

Периодический закон Д.И. Менделеева может быть применен к свойствам растворов.

Периодический закон помогает понять взаимосвязь между свойствами атомов элементов и свойствами систем, содержащих ионы этих элементов. Так, например, изменение теплоты гидратации катионов металлов является функцией потенциалов ионизации атомов этих металлов.

Чем больше заряд катиона металла и меньше радиус, тем более сильнее электрическое поле он создает, сильнее подвергается гидролизу. Поэтому гидролиз по катиону Al^{3+} идет, а гидролиз по катионам Na^+ и K^+ не идет.

Алгоритм составления уравнений гидролиза

1. Составить уравнение диссоциации соли. Выявить ион, образующий слабое основание или слабую кислоту:

$$\mathbf{AlCl_3 = \underline{Al^{3+}} + 3Cl^-}$$

катион слабого основания

2. Составить сокращенное молекулярно-ионное уравнение по иону слабого электролита. Определить реакцию среды:

$$\mathbf{Al^{3+} + HOH \leftrightarrow \underline{AlOH^{2+}} + H^+}$$

кислая среда

3. Составить молекулярное уравнение гидролиза:

$$\mathbf{AlCl_3 + HOH \leftrightarrow AlOHCl_2 + HCl}$$

Чем слабее основание или кислота, образующие соль, тем сильнее идет гидролиз.

Степень гидролиза (h) - это отношение концентрации соли, подвергшейся гидролизу ($C_{гидр.}$) к общей концентрации соли в растворе ($C_{соли}$):

$$\mathbf{h = \frac{C_{гидр}}{C_{соли}} \cdot 100\%}.$$

Константа гидролиза ($K_г$) выводится на основании константы равновесия ($K_р$)

$$\mathbf{CN^- + HOH \leftrightarrow HCN + OH^-}$$

$$\mathbf{K_р = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-][H_2O]}; \; K_г = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}}.$$

Управление процессом гидролиза

Усиливают гидролиз:

- разбавление;
- нагревание;
- удаление продуктов гидролиза (осадок, газ).

Подавляет гидролиз добавление одного из продуктов гидролиза.

Значение гидролиза для почвы

Систематическое применение в качестве удобрения солей аммония увеличивает кислотность почвы:

1) $NH_4Cl = \underline{NH_4}^+ + Cl^-$;
   слаб.

2) $NH_4^+ + HOH \leftrightarrow NH_4OH + \underline{H}^+$;
кислая среда

3) $NH_4Cl + HOH \leftrightarrow NH_4OH + HCl$.

6.4.9. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH

Диссоциация воды: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$
слабый
электролит

Константа диссоциации: $K_р = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$ на основании закона действия масс

Ионное произведение воды при 25°С:

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

Для воды и разбавленных растворов электролитов произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная.

Из этого следует:

1. Нейтральная среда
   а) $[H^+] = [OH^-]$
   б) $[H^+]\cdot[H^+] = 10^{-14}$
   в) $[H^+]^2 = 10^{-14}$
   г) $\sqrt{[H^+]^2} = \sqrt{10^{-14}}$
   д) $[H^+] = 10^{-7}$ – в нейтральной среде

2. Кислая среда
   $[H^+] > 10^{-7}(10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-3})$

3. Щелочная среда
   $[H^+] < 10^{-7}(10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10})$

Таблица 6.10 – Реакция среды

Среда	Нейтральная	Кислая	Щелочная
$[H^+]$, моль/л	10^{-7}	$> 10^{-7}$ (10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-3})	$> 10^{-7}$ (10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10})

Степень кислотности или щелочности раствора характеризуется концентрацией ионов водорода $[H^+]$

Водородный показатель

Кислотность или щелочность раствора можно характеризовать величиной водородного показателя pH. Водородный показатель pH – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода.

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

$[H^+]$ – молярная концентрация катионов водорода, или более точно

$$\mathbf{pH = - lg\ a_{H^+}}$$

a_{H^+} - активная концентрация катионов водорода.

$$\mathbf{[H^+] = 10^{-pH}}$$

Гидроксильный показатель

Гидроксильный показатель pOH – это отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов.

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

Формулы для решения задач

1) $[H^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$;
2) $pH = -\lg[H^+]$;
3) $pOH = -\lg[OH^-]$;
4) $pH + pOH = 14$;
5) $[H^+] = 10^{-pH}$;
6) $[OH^-] = 10^{-pH}$.

Рисунок 6.1. Схема изменения pH при изменении среды

Таблица 6.11 – Значение кислотности среды

Почва	pH	Растение	Оптим. pH	Раствор	pH
Чернозем	7	Картофель	4,5-6,3	Кровь	7,4
Подзолистая	3,5-6	Капуста	7,8-7,4	Желудочный сок	1,7
Солончаки	8-9	Свекла	7,0-7,5	Водопроводная вода	7,5

6.4.10. Значение растворов

Растворы широко распространены в природе, применяются в технике, имеют огромное значение живых организмов.

Таблица 6.12 – Растворы электролитов в природе

Природные воды рек, озер, морей, океанов	Почвенные растворы	Биологические жидкости и ткани живых организмов

Растворы электролитов в технике применяются для получения ценных химических соединений (кислот, оснований, солей), минеральных удобрений.

В биологии роль растворов велика потому, что в водных растворах протекают все клеточные процессы. Растения усваивают питательные макро- и микроэлементы из водных растворов почвы.

Жидкость позволяет создать многофункциональные управляющие и информационные системы. Прототипы такой системы – живая клетка и человеческий мозг.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое электролитическая диссоциация?
2. Приведите примеры сильных и слабых электролитов.
3. Почему не все соли подвергаются гидролизу?
4. Вычислите pH и pOH 0,0001 моль/л раствора KOH.
5. Как подавить гидролиз $FeCl_3$?
6. Как приготовить 3 кг 6% раствора NaCl?
7. Почему для химической мелиорации слабощелочных почв иногда используют железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$?
8. Почему применение микроудобрений $CuSO_4$, $FeSO_4$ неэффективно на щелочных почвах?
9. Как может измениться pH почвы при систематическом применении аммиачной селитры NH_4NO_3?

10. Почему при слишком высоких концентрациях солей в почве растения вянут?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Глинка, Н.Л.** Общая химия /Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.
2. **Рязанова, Г.Е.** Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие/ Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова.- ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2014.- 260 с.- ISBN 978-5-906522-71-9
3. **Рязанова, Г.Е.** Общая и неорганическая химия. Таблицы и схемы /Г.Е. Рязанова. – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006 – 284 с.

Дополнительная

1. **Егоров, В.В.** Экологическая химия. /В.В. Егоров. – СПб.: Изд-во «Лань», 2009. – 192 с.
2. **Рязанова, Г.Е.** Неорганическая и аналитическая химия /Г.Е. Рязанова – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006. – 172 с.
3. http://www.ecology-portal.ru/publ/1-1-0-124

Лекция 7

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

7.1. Современная теория окислительно-восстановительных реакций (ОВР)

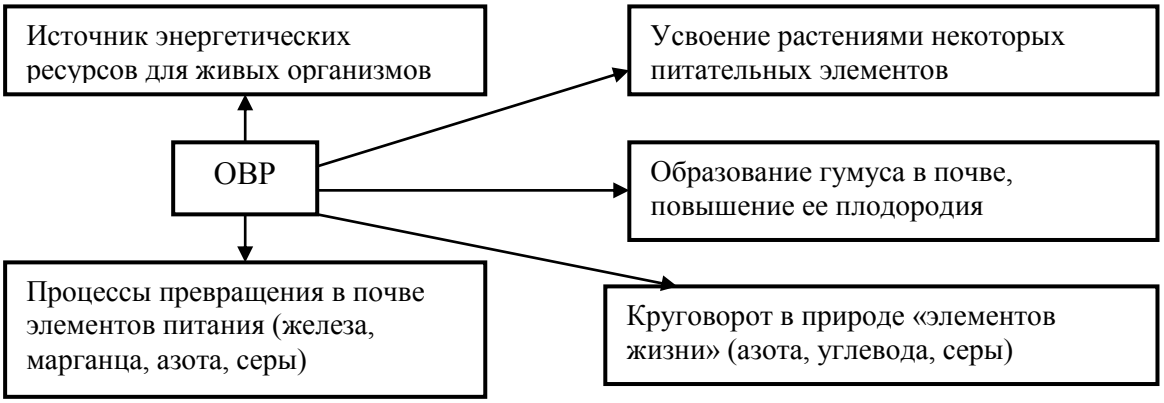
7.1.1. Значение окислительно-восстановительных процессов

Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к важнейшим процессам в окружающем нас мире. Превращения многих элементов и соединений в природе связаны с цепью последовательно происходящих окислительно-восстановительных реакций. Дыхание, самообновление белковых тел, фотосинтез, усвоение пищи животными, усвоение углекислого газа и некоторых макро- и микроэлементов растениями и т.д. – все имеет в своей основе окислительно-восстановительные реакции.

Большое значение имеют окислительно-восстановительные свойства почвы, в которой постоянно происходит цикл превращений веществ, напоминающий обмен веществ в живом организме.

С окислительно-восстановительными процессами связан круговорот в природе важнейших «элементов жизни» — азота, серы, углерода. И в почве, и в растениях эти элементы подвергаются окислительно-восстановительным превращениям. При нарушении научно обоснованных рекомендаций по применению азотных удобрений (нормы удобрений, дозы их внесения, сроки, отсутствие учета динамики состава почвы, температурных условий, регулирования орошения) создаются условия для нарушения экологического равновесия, отравления сельскохозяйственной продукции нитратами и нитритами вследствие невозможности нормального восстановления нитратов до аммиака.

Таблица 7.1 – Значение ОВР для растений

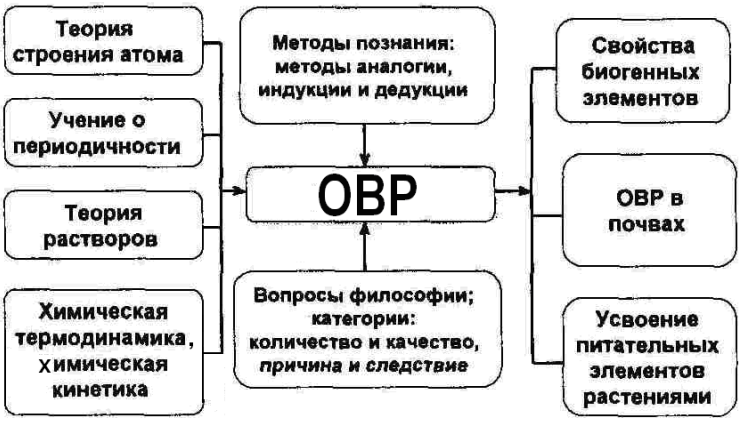


Окислительно-восстановительные реакции имеют большое технологическое значение. Они используются для получения металлов в промышленности, для получения кислот, фосфора, галогенов, водорода и т.д. С помощью окислительно-восстановительных реакций получают энергию, используемую в автомобильной, ракетной, авиационной технике.

С окислительно-восстановительными реакциями связанны многие экологические проблемы нашего времени, например, загрязнение атмосферы оксидами азота и серы, отходами промышленных предприятий и возможности превращения их в вещества, имеющие полезное применение.

Изучение окислительно-восстановительных процессов создает базу для понимания ряда сложных вопросов неорганической химии, органической, физической, биологической, агрономической химии, почвоведения и специальных дисциплин.

Таблица 7.2 – Внутрипредметные и межпредметные связи теории ОВР



7.1.2. Основные положения теории ОВР

- Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, в которых изменяются степени окисления элементов за счет перехода электронов от одних атомов к другим.
- Восстановление – это процесс присоединения электронов атомом, ионом или молекулой вещества.
- Окисление – это процесс отдачи электронов атомом, ионом или молекулой вещества.
- Восстановитель – это частица (атом, ион, молекула), отдающая электроны.
- Окислитель – это частица (атом, ион, молекула), присоединяющая электроны.
- При восстановлении степень окисления элемента понижается.
- При окислении степень окисления элемента повышается.
- Окислительно-восстановительный процесс представляет собой единство двух противоположных процессов.

A		**B**
восстановитель (окисляется)	$\xrightarrow{-e^-}$ $\xleftarrow{+e^-}$	окислитель (восстанавливается)

Важнейшие восстановители

Металлы, H_2; $\overset{+}{H}\overset{-}{Br}$; $\overset{+}{H}I^-$; $NaBr^-$; KI^-; H_2S^{-2}; Na_2S^{-2}; $\overset{+2}{Fe}SO_4$; CO.

Важнейшие окислители

Галогены (F_2, Cl_2, Br_2, I_2), кислород O_2; HNO_3 (конц. и разб.), H_2SO_4 (конц.), $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$.

Окислительно-восстановительные свойства веществ изменяются периодически.

В периоде с увеличением порядкового номера свойства элементов изменяются от металлических к неметаллическим, следовательно, от восстановительных к окислительным.

В группе сверху вниз увеличиваются металлические свойства элементов, а, следовательно, восстановительные свойства (способность отдавать электроны).

Правило электронного баланса

Количество электронов, отданных восстановителем, должно быть равно количеству электронов, принятых окислителем.

7.1.3. Вычисление степени окисления элемента

Степень окисления

В настоящее время принято следующее понятие степени окисления:

Степень окисления – это условный заряд атома элемента, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит из ионов.

Можно предложить и такие определения степени окисления:

Степень окисления – это условный заряд атома элемента в соединении, формально принимаемом за ионное.

Степень окисления – это условный заряд атома в гипотетической молекуле, состоящей из ионов.

С помощью понятия «степень окисления» мы хотим оценить, как изменяется заряд элемента, когда его атомы отдают или присоединяют электроны. Количественно степень окисления определяется числом отданных или принятых атомом электронов.

Основные правила:

1. Степень окисления элемента в атомарном состоянии равна нулю
2. Молекула электронейтральна
3. Степень окисления элемента в молекулах простых веществ равна нулю

Постоянную степень окисления в соединениях имеют: H^+ (исключение H^- в гидридах Na^+H^-); $\overset{-2}{O}$ (исключение $\overset{+2}{O}$ в $\overset{+2}{O}\overset{-}{F_2}$); металлы IA группы ($Na^+$, K^+); металлы IIA группы (Ca^{+2}, Ba^{+2}), алюминий Al^{+3} (III A-группа).

Степень окисления:

- металла может быть только положительной: $\overset{+}{Na}_2O$, $\overset{+2}{Ca}O$;
- неметалла может быть как положительной, так и отрицательной: $\overset{+}{H}_2\overset{-2}{S}$, $\overset{+6}{S}O_3$;
- более электроотрицательного неметалла в соединении двух неметаллов – отрицательная: $\overset{+6}{S}\overset{-2}{O}_3$;
- равна нулю, если количество электронов в атоме равно заряду ядра;
- положительна, если число электронов в атоме меньше, чем заряд ядра;
- отрицательна, если число электронов больше заряда ядра;

- величина и знак степени окисления зависят от строения атома.

Алгоритм вычисления неизвестной степени окисления в молекуле

1. Обозначить известные степени окисления элементов;
2. Составить уравнение алгебраической суммы степеней окисления всех элементов, которая равна нулю (учитывая число атомов каждого элемента);
3. Найти неизвестную степень окисления, решив уравнение.

Пример: Найти степень окисления Mn в $KMnO_4$

Решение: $KMnO_4$ | $+1 + x + 4(-2) = 0$; $x = +8 - 1 = +7$

Ответ: Степень окисления марганца в $KMnO_4$ равна + 7.

Чтобы найти степень окисления в сложном ионе, нужно решить алгебраическое уравнение.

Пример: Найти степень окисления азота в $N\bar{O}_3$

Решение: $(\overset{x}{N}\overset{-2}{O}_3)^-$ | $x + 3(-2) = -1$; $x = -1 + 6 = +5$

Ответ: Степень окисления азота в NO_3^- равна +5.

Электронные уравнения

Электронные уравнения отражают процессы окисления восстановителя за счет отдачи им электронов и восстановления окислителя за счет присоединения электронов.

Для составления электронного уравнения следует сравнить степень окисления элемента в исходном и конечном состоянии.

Таблица 7.3 – Опорные понятия для составления электронных уравнений

Примеры:

1. $\overset{0}{S} + 2e^- = \overset{-2}{S}$ 1. $\overset{0}{Na} - e^- = \overset{+1}{Na}$
2. $\overset{+3}{Fe} + e^- = \overset{+2}{Fe}$ 2. $\overset{+4}{S} - 2e^- = \overset{+6}{S}$
3. $\overset{+6}{S} + 8e^- = \overset{-2}{S}$ 3. $\overset{-2}{S} - 8e^- = \overset{+6}{S}$

7.1.4. Алгоритм характеристики окислительно-восстановительных свойств сложных соединений

1. Вычислить степень окисления элемента, определяющего окислительно-восстановительные свойства молекулы вещества;
2. Оценить электронное строение атома в данной степени окисления, наличие валентных электронов;
3. Сделать выводы о возможности проявления восстановительных или окислительных свойств.

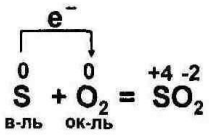
Таблица 7.4 – Анализ окислительно-восстановительных свойств сложных соединений

Электронное строение атомной частицы	Степень окисления	Свойства
$H\overset{=5}{N}O_3$ Валентные электроны отсутствуют $N^{+5})_{0\,\bar{e}}$ $1s^2 2s^0 2p^0$	максимальная положительная	HNO_3 - только окислительные
NH_3^{-3} Внешний электронный уровень завершен $N^{-3})_{8\,\bar{e}}$ $1s^2 2s^2 2p^8$	отрицательная	NH_3 - только восстановительные
$K\overset{+3}{N}O_2$ Наличие валентных электронов $N^{+3})_{2\,\bar{e}}$ $1s^2 2s^2 2p^0$	промежуточная	KNO_2 - и восстановительные и окислительные

7.1.5. Типы окислительно-восстановительных реакций

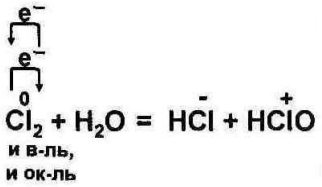
Реакции межмолекулярного окисления-восстановления

Восстановитель и окислитель находятся в разных веществах



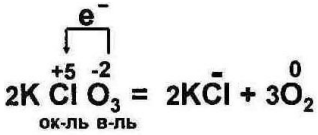
Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)

Окислителем и восстановителем является один и тот же элемент



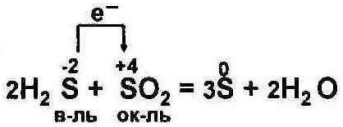
Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления

Окислитель и восстановитель входят в состав одной и той же молекулы



Реакции компропорционирования (усреднения)

Восстановитель и окислитель – атомы элемента с разной степенью окисления входят в состав разных молекул



7.2. Алгоритмы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

7.2.1. Алгоритм составления уравнения ОВР с помощью метода электронного баланса

1. Составить схему реакции (написать формулы исходных веществ и продуктов реакции;
2. Обозначить степени окисления элементов, изменившиеся в процессе реакции;
3. Составить электронные уравнения, отражающие процессы окисления восстановителя и восстановления окислителя;
4. На основании правила электронного баланса найти коэффициенты для восстановителя и окислителя;
5. Поставить найденные коэффициенты в левую и правую части уравнения реакции перед соответствующими веществами;
6. Уравнять по металлу, не изменившему степень окисления;
7. Уравнять по неметаллу кислотного остатка;
8. Уравнять по водороду;
9. Проверить по кислороду.

Примеры:

$$KI + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$KI^{-} + K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow I_2^{0} + \overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$\underset{\text{в-ль}}{2I^{-}} \xrightarrow{-2e} I_2^{0} \quad \Big| \; 10 \; \Big| \; 5 \quad \text{окисление}$$

$$\underset{\text{ок-ль}}{Mn^{+7}} \xrightarrow{+5e} Mn^{+2} \quad \Big| \; \; \Big| \; 2 \quad \text{восстановление}$$

$$10KI + 2KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$10KI + 2KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + H_2O$$

$$10KI + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5I_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

40 атомов кислорода | 40 атомов кислорода

7.2.2. Составление уравнения ОВР по электронно-ионному методу (метод полуреакций)

Метод полуреакций используется для нахождения коэффициентов окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах.

В этом методе обозначают **заряды ионов** окислителя и восстановителя, а не степени окисления элементов.

Правило равенства зарядов

Суммы зарядов в левой и правой частях электронно-ионного уравнения окислительно-восстановительного процесса должны быть равны.

Алгоритм составления уравнения ОВР по электронно-ионному методу (метод полуреакций)

1. Составить молекулярную схему реакции:

$$\mathbf{KI + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O}$$

2. Определить окислитель, восстановитель и продукты их превращения:

$$\mathbf{K\underline{I} + K\underline{MnO}_4 + H_2SO_4 \rightarrow \underline{I_2} + \underline{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + H_2O}$$

среда

3. Составить электронно-ионные уравнения (полуреакции) для процессов окисления и восстановления.

Проверить сумму зарядов в левой и правой части уравнения.

Если сумма зарядов исходных частиц больше суммы зарядов продуктов реакции, то к левой части уравнения добавить соответствующее количество электронов (если меньше – вычесть).

Пример:

$$2I^- \xrightarrow{-2\bar{e}} I_2$$

$$MnO_4^- + ? \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O^0$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + ? \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O^0$$

$$\sum z_1 = -1 + 8 = +7 \quad | \quad \sum z_2 = +2$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O^0$$

$$\sum z_1 = -1 + 8 - 5 = +2 \quad | \quad \sum z_2 = +2$$

4. Найти коэффициенты для восстановителя, окислителя и продуктов их превращения:

$$2I^- \xrightarrow{-2\bar{e}} I_2^0 \quad | \; 5$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad | \; 2$$

5. Поставить коэффициенты в схему молекулярного уравнения:
6. Уравнять по металлу, не изменившему заряд (по калию).
7. Проверить по кислотным остаткам.
8. Проверить по водороду.
9. Проверить по кислороду.

$$10KI + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5I_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

Таблица 7.5 – Схема усвоения нитратов растениями

$$KNO_3$$

$$K\overset{+5}{N}O_3 \qquad \overset{+}{K}NO_3^-$$

$$KNO_3 \longrightarrow K^+ + NO_3^-$$

$$\underset{\text{нитрат-ион}}{NO_3^-} \xrightarrow{\text{восстановление}} \underset{\text{нитрит-ион}}{NO_2^-} \xrightarrow{\text{восстановление}} \underset{\text{аммиак}}{NH_3^0}$$

Электронные уравнения

$$1.\ \overset{+5}{N} \xrightarrow{+2e^-} \overset{+3}{N} \quad | \text{ восстановление} \qquad 2.\ \overset{+3}{N} \xrightarrow{+6e^-} \overset{-3}{N} \quad | \text{ восстановление}$$

Электронно-ионные уравнения

1. $$NO_3^- \longrightarrow NO_2^-$$

$$NO_3^- + 2H^+ \longrightarrow NO_2^- + H_2O^0$$

$$\sum z_1 = -1 + 2 = +1 \quad | \quad \sum z_1 = -1 + 0 = -1$$

$$NO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow NO_2^- + H_2O^0$$

$$\sum z_1 = -1 + 2 - 2 = -1 \quad | \quad \sum z_1 = -1 + 0 = -1$$

2. $$NO_2^- + 7H^+ \longrightarrow NH_3^0 + 2H_2O^0$$

$$\sum z_1 = -1 + 7 = +6 \quad | \quad \sum z_1 = 0 + 0 = 0$$

$$NO_2^- + 7H^+ + 6\bar{e} \longrightarrow NH_3^0 + 2H_2O^0$$

$$\sum z_1 = -1 + 7 - 6 = 0 \quad | \quad \sum z_1 = 0 + 0 = 0$$

Факторы, влияющие на окислительно-восстановительные реакции

1. Природа восстановителя и окислителя
2. Температура.
3. Среда.
4. Концентрация окислителя и восстановителя.

7.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений биогенных элементов

Важнейшие биогенные элементы – азот, железо, марганец, сера и др. проявляют окислительно-восстановительные свойства при протекании реакций в живой клетке растительного организма и в почве.

Велико значение в жизни растений реакций, связанных с окислительно-восстановительными превращениями «металлов жизни» – железа, марганца, меди, молибдена, кобальта. Так, железо входит в состав ферментов, участвующих в синтезе хлорофилла, играющих важную роль в дыхании и энергообмене клеток; марганец участвует в восстановлении нитратов, молибден – в процессе фиксации азота и т.д.

Почва содержит окислительно-восстановительные системы Fe^{3+}/Fe^{2+}, соединения марганца в степенях окисления +2, +3, +4.

При недостатке марганца в почве применяют марганцевые удобрения – $MnSO_4$ и $KMnO_4$.

Свойства перманганата калия $KMnO_4$

$$K\overset{+7}{Mn}O_4 \text{ – сильный окислитель}$$

$\overset{+7}{Mn})_0$ – окислитель, нет валентных электронов (только принимает электроны)

$$\overset{0}{Mn})_{3d^5\,4s^2} \xrightarrow{-7\bar{e}} \overset{+7}{Mn})_{3d^0\,4s^0}$$

Роль среды для окислительных свойств $KMnO_4$ ($\overset{+7}{Mn}$)

Течение окислительно-восстановительной реакции зависит от среды. Можно управлять окислительно-восстановительной реакцией, измеряя pH среды.

Концентрация (активность) катионов водорода H^+ имеет значение для таких реакций, которые идут с их участием. Ионы водорода принимают участие в реакциях с кислородсодержащим окислителем ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$). Они отнимают кислород от окислителя, облегчая процесс восстановления.

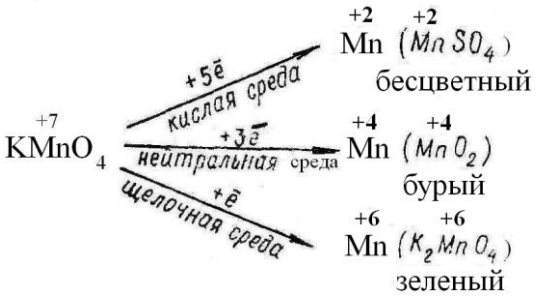


Рисунок 7.1. Свойства перманганата калия $KMnO_4$ в различных средах

Кислая среда, в которой велика концентрация H^+, является самой благоприятной для реакций с участием $KMnO_4$. В этих условиях $\overset{+7}{Mn}$ восстанавливается наиболее глубоко, в процессе восстановления участвует самое большое количество электронов.

Кислая среда (благоприятная, много H^+)

$$\downarrow +5e^-$$

$$\overset{+2}{Mn}(MnSO_4) \text{ - обесцвечивание}$$

$$E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1{,}23 \text{ В}$$

$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 5Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 3H_2SO_4 = 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+5e^-} \overset{+2}{Mn} \quad | \; 2$$

$$\overset{+4}{S} \xrightarrow{-2e^-} \overset{+6}{S} \quad | \; 5$$

Нейтральная среда (менее благоприятная, меньше H^+)

$$\downarrow +3e^-$$

$$\overset{+4}{Mn}(MnO_2\downarrow) \text{ – бурый осадок}$$

$$E^0_{MnO_4^- / MnO_2} = 0{,}57 \text{ В}$$

$$2KMnO_4 + 3Na_2\overset{+4}{S}O_3 + H_2O = 2\overset{+4}{Mn}O_2 + 3Na_2\overset{+6}{S}O_4 + 2KOH$$

$$Mn^{+7} \xrightarrow{+3e^-} Mn^{+4} \quad | \; 2$$

$$\overset{+4}{S} \xrightarrow{-2e^-} \overset{+6}{S} \quad | \; 3$$

Щелочная среда (неблагоприятная)

$$\downarrow +1e^-$$

$$\overset{+6}{Mn}(K_2MnO_4) \text{ – зеленый раствор}$$

$$E^0_{MnO_4^- / MnO_2} = 0{,}56 \text{ В}$$

$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 2KOH = 2K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + Na_2\overset{+6}{S}O_4 + H_2O$$

$$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+1e^-} \overset{+6}{Mn} \quad | \; 2$$

$$\overset{+4}{S} \xrightarrow{-2e^-} \overset{+6}{S} \quad | \; 1$$

7.4. Окислительно-восстановительные потенциалы. Направление ОВР

Окислительно-восстановительные свойства вещества характеризуются величиной стандартного окислительно-восстановительного потенциала E^0.

Стандартным электродным окислительно-восстановительным потенциалом (E^0) называют потенциал окислительно-восстановительной системы, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду, при условии, что отношение активностей окисленной и восстановленной форм равно единице.

Чем больше значение E^0, тем более сильным окислителем является вещество.

Самопроизвольно идет процесс с участием более сильного окислителя, то есть при

$$\text{ЭДС} = E^0_{ок} - E_{восст} > 0$$

Изменение условий влияет на направление процесса.

Пример: $HClO_4 + Br_2 + H_2O \leftrightarrow HClO_3 + HBrO_3$

более сильный окислитель

Реакция идет с участием более сильного окислителя

1) $\underbrace{ClO_4^-}_{\text{ок-ль}} + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows ClO_3^- + H_2O^0$; $E^0 = +1{,}19$ В

2) $\underbrace{2BrO_3^-}_{\text{ок-ль}} + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftarrows Br_2^0 + 6H_2O^0$; $E^0 = +1{,}52$ В

ЭДС = $E_{ок} - E_{в\text{-}ль}$; ЭДС = 1,52-1,19 = 0,33 В > 0

Уравнение Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{ок}a_{H^+}}{a_{восст}} \quad \text{или} \quad E = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\ln\frac{a_{ок}a_{H^+}^m}{a_{восст}}.$$

Увеличение концентрации окислителя увеличивает Е.

Увеличение концентрации H^+, изменение pH среды может изменить направление реакции (если $E_{ок}$ и $E_{восст}$ имеют близкие значения).

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое восстановление, окисление, восстановитель, окислитель?
2. Вычислите степень окисления Mn в $KMnO_4$.
3. Сравните алгоритмы нахождения коэффициентов для реакции обмена и для окислительно-восстановительной реакции.
4. Объясните различие окислительно-восстановительных свойств для NH_3 и HNO_3.
5. Найдите коэффициенты для реакции

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

6. Составьте электронные (или электронно-ионные) уравнения, соответствующие усвоению серы растениями:

$$SO_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow S^{2-}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Глинка, Н.Л**. Общая химия /Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.
2. **Рязанова, Г.Е.** Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие/ Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова.- ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2014.- 260 с.- ISBN 978-5-906522-71-9
3. **Рязанова, Г.Е.** Общая и неорганическая химия. Таблицы и схемы /Г.Е. Рязанова. – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006 – 284 с.
4. **Рязанова, Г.Е**. Неорганическая и аналитическая химия /Г.Е. Рязанова – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006. – 172 с.

Дополнительная

1. Неорганическая химия (биогенные и абиогенные элементы): Уч.пособие /под ред.проф. В.В. Егорова. – СПб.: Изд-во «Лань, 2009. – 320 с.

2. **Клинский, Г.Д.** Неорганическая химия /Г.Д. Клинский, В.Д. Скопинцев. – М: Изд-во МСХА, 2001. – 384 с.

Лекция 8

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

8.1. Краткая история комплексных соединений (КС)

Историю комплексных соединений условно можно разделить на четыре периода.

I период (с древних времен до начала XVIII века)
Применение комплексных соединений:

- драгоценные камни (изумруд, гранат, бирюза);
- природные красители (индиго, пурпур, шафран);
- очистка поверхности металлов для их пайки
- дубление кожи;
- получение чернил.

II период (начало XVII века до 1893 года)

- Синтез комплексных соединений;
- Попытка объяснить строение и свойства КС.

III период (1893-1940 гг.)

- Создание, обоснование и победа координационной теории Альфреда Вернера (Швейцария).

IV период (с 1940 года по настоящее время)

Развитие координационной теории с использованием достижений химии, физики и математики.

В России химия комплексных соединений развивалась самобытно: работы опережали европейские достижения, но в ученом мире были мало известны. Еще М.В. Ломоносов изучал растворение солей в насыщенных растворах, а П.Б. Багратион (племянник полководца) открыл реакцию для промышленного получения золота. Ю.В. Лермонтова (троюродная племянница поэта) провела разделение металлов платиновой группы. Д.И. Менделеев, Л.А. Чугаев, Н.С. Курнаков придали химии комплексных соединений современные формы. И.И. Черняев, А.А. Гринберг, В.В. Лебединский, К.Б. Яцимирский осуществили дальнейшее развитие теории комплексных соединений.

М.В. Ломоносов

П.Б. Багратион

Ю.В. Лермонтова

Д.И. Менделеев

Л.А. Чугаев

Н.С. Курнаков

И.И. Черняев В.В. Лебединский А.А. Гринберг

Проблемная ситуация – к середине XIX века были накоплены сведения о необычных химических реакциях и соединениях.

Пример 1: Почему AgCl↓, нерастворимый в воде, легко растворяется в аммиаке NH_3?

$$\underset{\text{белый осадок}}{\mathbf{AgCl\downarrow}} + \mathbf{2\,NH_3} \rightarrow \underset{\text{раствор}}{\mathbf{[Ag(NH_3)_2]Cl}}$$

Реакция открыта И. Глаубером в 1648 году.

Пример 2: Почему $CuSO_4$ вступает в реакцию соединения с аммиаком NH_3?

$$\underset{\text{голубой раствор}}{\mathbf{CuSO_4}} + \mathbf{4NH_3} \rightarrow \underset{\text{сине-фиолетовый раствор}}{\mathbf{[Cu(NH_3)_4]SO_4}}$$

Реакция открыта Андреем Либавием в 1597 году.

Бутлеров А.М. считал, что «Факты, необъяснимые существующими теориями, наиболее дороги для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем».

8.2. Координационная теория Вернера и современные представления

Слово «комплекс» (лат.) – сложный; сочетание.

В 1893 году швейцарский ученый Альфред Вернер предложил координационную теорию для объяснения образования комплексных соединений. Эта теория является главной в химии комплексных соединений и в настоящее время. Со временем меняются и уточняются представления о силах, действующих между частицами, образующими комплексные соединения.

Вопросы, объясняющие свойства комплексных соединений, являются очень сложными.

Вернер ввел понятие о главной и побочной валентности, но не объяснил их причину и различие.

В настоящее время для объяснения строения и свойств комплексных соединений применяют различные теории:

- метод молекулярных орбиталей;
- теорию кристаллического поля;
- теорию поля лигандов;
- метод валентных связей (МВС).

Качественные ответы на вопросы в рамках наглядных представлений дает метод валентных связей.

С точки зрения МВС: главная валентность объясняется образованием ионных (или ковалентных) связей; побочная валентность – ковалентной связью, возникшей по донорно-акцепторному механизму.

Существуют различные определения комплексных соединений. Приведем одно из них, основанное на методе валентных связей.

Комплексные соединения (КС) – это сложные соединения высшего порядка, характеризующиеся наличием ковалентных связей, возникающих по донорно-акцепторному механизму.

8.2.1. Состав молекул комплексных соединений

1. **Комплексообразователь** занимает центральное место в молекуле комплексного соединения.

Чаще всего комплексообразователями являются катионы металлов.

Сильные комплексообразователи:

- катионы и атомы d-металлов побочных подгрупп ($\overset{+3}{Fe}$, $\overset{+2}{Fe}$, $\overset{0}{Fe}$, $\overset{+2}{Cu}$, $\overset{+}{Ag}$, $\overset{+2}{Zn}$)
- катионы p-металлов ($\overset{+3}{Al}$, $\overset{+2}{Sn}$, $\overset{+2}{Pb}$).

Плохие комплексообразователи – катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Однако в живых организмах они участвуют в образовании КС.

2. Комплексообразователь координирует вокруг себя ЛИГАНДЫ (ионы противоположного заряда или нейтральные молекулы)

- Анионы: F-(фторо-), Cl^- (хлоро-), NO_2^- (нитро-),
  CN^- (циано-), SO_3^{2-} (сульфито-),
  OH^- (гидроксо-)

- Нейтральные молекулы: NH_3 (аммин-),
  H_2O (аква-) и др.

3. Координационное число комплексообразователя (КЧК) – это число лигандов, связанных с комплексообразователем. Координационное число комплексообразователя обычно в два раза больше степени окисления комплексообразователя.

Таблица 8.1 – Зависимость координационного числа от степени окисления комплексообразователя

Степень окисления комплексообразователя	КЧК
+1 ($\overset{+}{Ag}$)	2
+2 ($\overset{+2}{Cu}, \overset{+2}{Fe}$)	4 (3,6)
+3 ($\overset{+3}{Fe}, \overset{+3}{Al}$)	6 (4)

4. Комплексообразователь вместе с лигандами образует внутреннюю координационную сферу комплексного соединения, или комплексный ион.

При написании формулы его заключают в квадратные скобки.

Заряд (степень окисления) внутренней сферы равен алгебраической сумме степеней окисления комплексообразователя и лигандов.

5. Внутренняя сфера КС связана с его внешней сферой.

В состав внешней сферы, в зависимости от заряда комплексного иона, могут входить как анионы кислотных остатков, так и катионы металлов (например, щелочных).

Заряд внешней сферы равен по величине и противоположен по знаку заряду внутренней сферы.

Таблица 8.2 – Примеры составления формул комплексных соединений

Пример 1. Составить формулу хлорида тетраамминмеди (II)	Пример 2: Составить формулу тетрагидроксоцинката натрия
$[\overset{+2}{Cu}(NH_3)_4^0]^{+2}\overset{-}{Cl}_2$ комплексообразователь; лиганды; КЧК; внешняя среда; внутренняя координационная сфера	$\overset{+}{Na}_2[\overset{+2}{Zn}(\overset{-}{OH})_4]^{-2}$ внешняя среда; комплексообразователь; лиганды; КЧК; внутренняя координационная сфера

8.2.2. Номенклатура комплексных соединений

При составлении названия комплексного соединения следует:

1. Сначала назвать анион.

2. В названии внутренней координационной сферы перечислить справа налево все ее составные части.

2.1. Назвать число лигандов, используя греческие числительные (1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса)

2.2. Назвать лиганды (сначала - анионы, затем - молекулы)

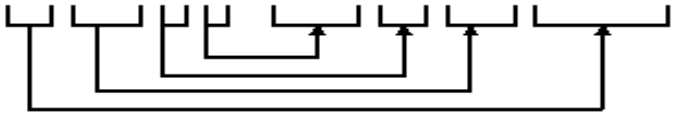
F^-(фторо-), Cl^-(хлоро-), Br^-(бромо-), CN^-(циано-), H_2O(аква-), NH_3(аммин-).

2.3. Назвать комплексообразователь. Указать его степень окисления римской цифрой в скобках.

Если внутренняя координационная сфера является катионом (+), использовать русское название комплексообразователя в родительном падеже.

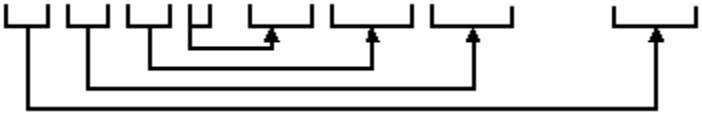
Пример:

$[Ag(NH_3)_2]^+Cl^-$ хлорид диамминсеребра (I)



Если внутренняя координационная сфера является анионом (–), использовать латинское название комплексообразователя с окончанием “ат”.

$K_3\,[Fe(CN)_6]^{-3}$ гексацианоферрат (III) калия



8.3. Химическая связь в комплексных соединениях

Химическая связь в комплексных соединениях является сложной научной проблемой. Для объяснения образования, строения и свойств комплексных соединений применяют несколько теорий – теорию поля лигандов, теорию кристаллического поля, метод валентных связей.

Теорию кристаллического поля применяют для ионных комплексов. В ней учитываются электростатические и не учитываются ковалентные силы.

Теорию поля лигандов принимает, что образование комплексных соединений происходит как за счет электростатических сил, так и за счет ковалентного взаимодействия при перекрывании орбиталей центрального иона и лигандов.

Метод валентных связей основан на предположении, что химическая связь в комплексных соединениях осуществляется за счет неподеленных электронных пар лигандов и свободных орбиталей комплексообразователя.

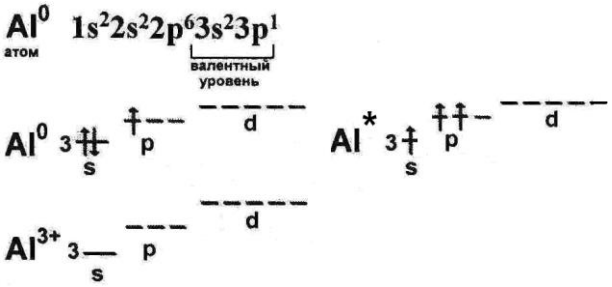
Для выяснения качественной стороны вопросов иногда пользуются всеми тремя теориями.

Теория химической связи в комплексных соединениях требует дальнейшего развития и совершенствования.

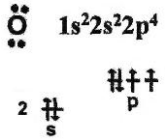
Метод валентных связей (МВС) является наиболее наглядным. Согласно МВС, химическая связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму.

Пример: Как происходит образование координационной сферы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$?

1) Образование иона-комплексообразователя Al^{3+}:



2). Атом кислорода в молекуле воды имеет несвязывающие электронные пары и может играть роль донора.



Электронные пары ориентированы в пространстве под углом 90° (четыре в одной плоскости, еще две – перпендикулярно к ней). Образующаяся координационная сфера имеет форму октаэдра

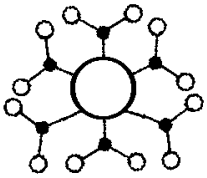


Рисунок 8.1. Схема образования иона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

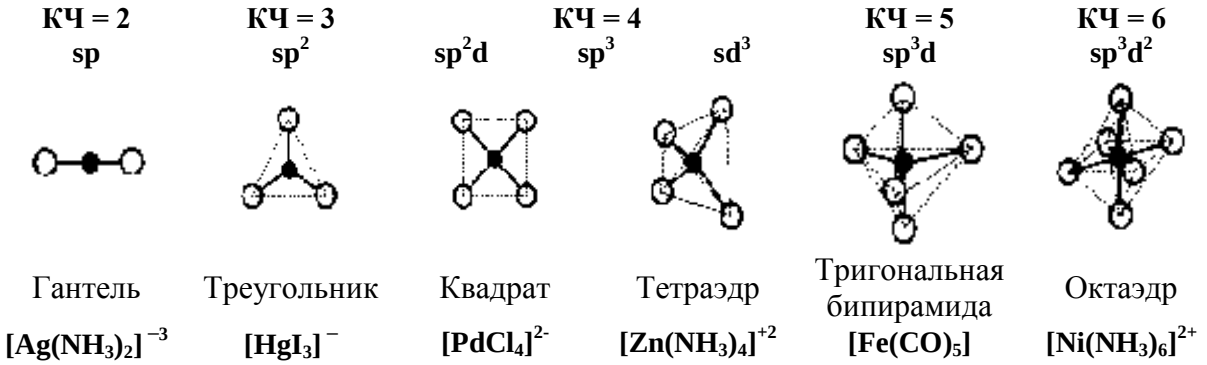


Рисунок 8.2. Геометрия координационных сфер комплексов

8.4. Электролитическая диссоциация комплексных соединений

Комплексные соединения, являющиеся электролитами, диссоциируют в две стадии.

Первая стадия. Первичная диссоциация – это диссоциация КС на внутреннюю и внешнюю сферы. Идет по типу сильных электролитов, так как внутренняя и внешняя сферы КС связаны ионной связью.

$$\mathbf{K_3[Fe(CN_6)] = 3K^+ + [Fe(CN_6)]^{3-}}$$

Вторая стадия. Вторичная диссоциация – это диссоциация внутренней сферы КС (комплексного иона). Идет по типу слабых электролитов, незначительно.

$$\mathbf{[Fe(CN_6)]^{3-} \leftrightarrow Fe^{3+} + 6CN^-}$$

Устойчивость комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений характеризуется константой нестойкости комплексного иона Кн.

Константа нестойкости Кн комплексного соединения выводится на основе закона действия масс.

Кн – это отношение произведения концентрации ионов, образовавшихся при диссоциации комплексного иона, в степени, равной коэффициентам в уравнении диссоциации комплексного иона, к концентрации комплексного иона.

Пример: Составить выражения константы нестойкости для сульфата тетраамминмеди (II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

Первичная диссоциация:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

Вторичная диссоциация:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + 4NH_3$$

$$K_н = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}$$

Чем меньше величина $K_н$, тем более устойчивым является комплексный ион.

Таблица 8.3 – Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	$K_н$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$7{,}2\cdot10^{-8}$
$[Zn(NH_3)_2]^{2+}$	$3{,}5\cdot10^{-10}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2{,}1\cdot10^{-13}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1{,}0\cdot10^{-44}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1{,}0\cdot10^{-37}$
$[CuCl_4]^{2-}$	$2{,}4\cdot10^{-6}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1{,}0\cdot10^{-21}$

Крайне нестойкими комплексными соединениями являются двойные соли:

$(K_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_3)$ – алюмокалиевые квасцы

$2KCl\cdot CuCl_2\cdot 2H_2O$ – двойной хлорид

$(NH_4)_2SO_4\cdot Fe_2(SO_4)_3\cdot 24H_2O$ – соль Мора или $NH_4\ Fe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$

В виде комплексных соединений двойные соли существуют только в твердом состоянии. В растворе они полностью диссоциируют.

Пример: Диссоциация соли Мора

$$NH_4Fe(SO_4)_2 = NH_4^+ + Fe^{3+} + 2SO_4^{2}.$$

Реакции обмена с участием комплексных соединений

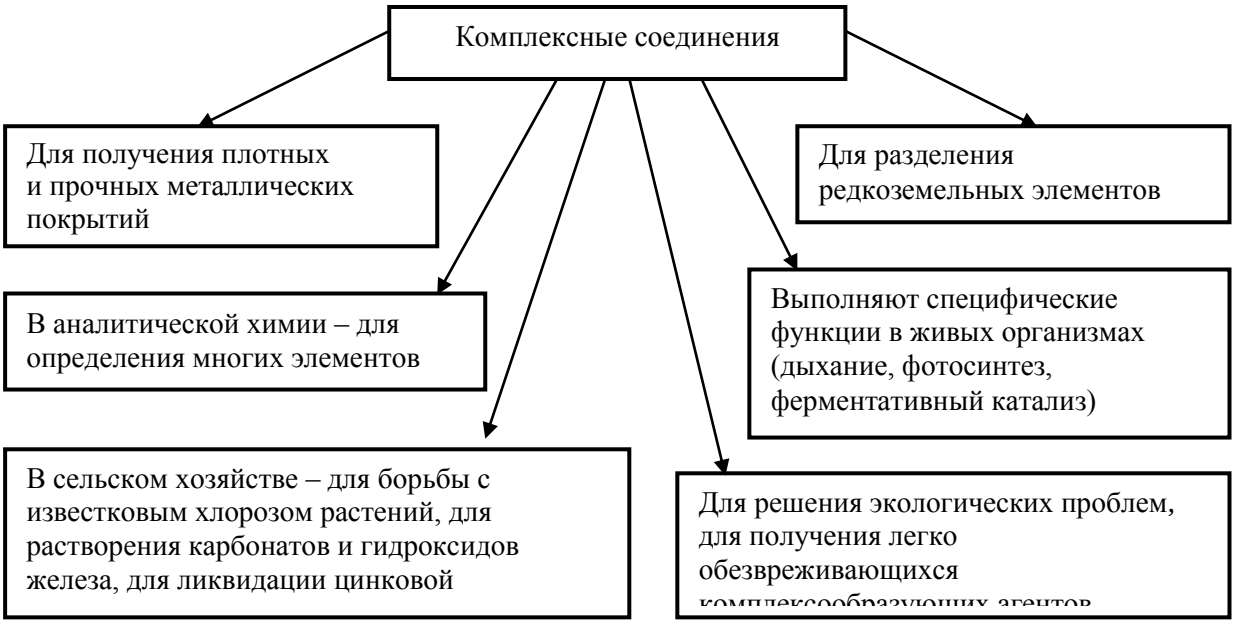
Получение берлинской лазури (прусской синей) Ф. Дисбах (1704 г.)

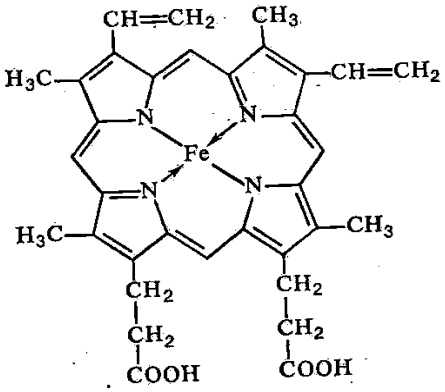
$$4\overset{+3}{Fe}\overset{-1}{Cl}_3 + 3K_4^{+1}[Fe(CN)_6]^{-4} = Fe_4^{+3}[Fe(CN)_6]_3^{-4}\downarrow + 12KCl\,.$$

Значение и применение комплексных соединений

Комплексные соединения выполняют важные функции в живых организмах, применяются в промышленности, в сельском хозяйстве, для решения экологических проблем.

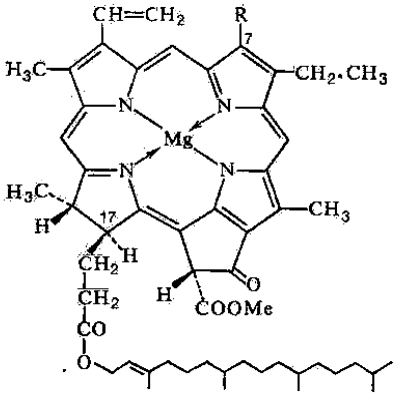
Таблица 8.4 – Значение комплексных соединений





Гемоглобин

Осуществляет перенос кислорода от легких к тканям. Имеет уникальное значение для жизнедеятельности организма человека.



Хлорофилл

Внутрикомплексное соединение иона магния со сложными органическими лигандами. Имеет уникальное значение для растений (для фотосинтеза).

Рисунок 21. Схема проявления донорных свойств азота в металлсодержащих биомолекулах

Металлы жизни (железо, цинк, молибден, медь, марганец) являются комплексообразователями в молекулах многих ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные процессы:

- пероксидаза, каталаза (железо);
- карбоксипептидаза (цинк);
- ксантиноксидаза (молибден и железо).

В настоящее время появилось новое направление химии – бионеорганическая химия, которая исследует сущность таких важных проявлений жизнедеятельности, как обмен веществ, наследственность, иммунитет, мышление, память.

По типу внутрикомплексных соединений построены молекулы многих ферментов, в которых роль комплексообразователей играют «металлы жизни» - железо, медь, марганец, молибден, кобальт. Специфичность активности ферментов зависит от того, какой металл является комплексообразователем в молекулах белков.

Одновременно идёт исследование роли комплексных соединений в минеральном питании растений. Установлено, что усвоение микроэлементов, фиксация атмосферного азота идёт с участием комплексообразователей.

В 1964 г. М.Е. Вольпин и В.Б. Шур в институте элементоорганических соединений сделали открытие. Они превратили молекулярный азот в сложное соединение в обычных условиях, без нагревания. Было установлено, что в присутствии соединений железа, молибдена и ванадия, азот активируется и ведет себя как лиганд, образуя комплексные соединения, которые разлагаются водой до аммиака.

Вопросы для самоконтроля

1. Понятие о комплексном соединении.
2. Составьте формулу комплексного соединения, если комплексообразователем является Al^{3+}, а лигандом – ионы OH^-.
3. Закончите уравнение реакции:

$$\mathbf{CuSO_4 + NH_3 \rightarrow}$$

4. Напишите уравнение реакции:

$$\mathbf{FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow}$$

5. Определите координационное число и степень окисления комплексообразователя в соединениях $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$.
6. Составьте выражение для константы нестойкости комплексного соединения

$$\mathbf{K_3[Fe(CN)_6].}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Глинка, Н.Л**. Общая химия /Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.
2. **Рязанова, Г.Е.** Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие/ Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова.- ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2014.- 260 с.- ISBN 978-5-906522-71-9
3. **Рязанова, Г.Е.** Общая и неорганическая химия. Таблицы и схемы /Г.Е. Рязанова. – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006 – 284 с.

Дополнительная

1. Неорганическая химия (биогенные и абиогенные элементы): Уч.пособие /под ред.проф. В.В. Егорова. – СПб.: Изд-во «Лань, 2009. – 320 с.
2. **Угай, Я.А.** Общая и неорганическая химия /Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 2004. – 528 с.
3. **Ленский, А.С.** Введение в бионеорганическую и биофизическую химию /А.С. Ленский. – М.: Высшая школа, 1989. – 256 с.

Лекция 9

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

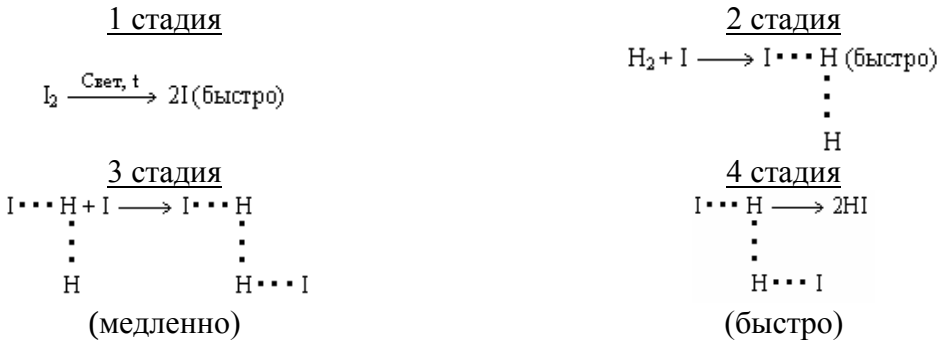
9.1. Понятие о химической кинетике

Химическая кинетика – это учение о скоростях и механизмах химических реакций.

Химическая кинетика исследует протекание реакции во времени, изучает факторы, влияющие на скорость химической реакции, даёт информацию о механизме реакции.

Большинство химических реакций проходит через ряд промежуточных стадий. Промежуточные стадии называются элементарными стадиями. Механизмом реакции называется полная последовательность всех её элементарных стадий. Скорость реакции определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадией реакции.

Механизм реакции синтеза йодоводорода



Суммарное уравнение реакции:

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$

Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой

Суммарное уравнение реакции

$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$

<u>1 стадия</u>

$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_3 + Na_2SO_4$ (быстро)

<u>2 стадия</u>

$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S \downarrow$ (медленно)

<u>3 стадия</u>

$H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$ (быстро)

9.2. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции – это число активных соударений между молекулами, приводящих к образованию продукта реакции в единице объема или на единице поверхности за единицу времени.

Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени.

Применяются понятия средней и мгновенной скорости реакции. Средняя скорость реакции определяется изменением концентрации на данном отрезке времени:

$$\mathbf{V_{ср}} = \pm \frac{\mathbf{\Delta C}}{\mathbf{\Delta t}}$$

Истинное (мгновенное) значение скорости реакции вычисляется как предел, к которому стремится средняя скорость при $\Delta t \to 0$, т.е. как производная от концентрации по времени:

$$\mathbf{V_{ист.}} = \pm \frac{\mathbf{dC}}{\mathbf{dt}}$$

Знак + или – зависит от того, изменение концентрации какого вещества – исходного или продукта применяется для расчетов.

Если используется концентрация вещества, вступающего в реакцию, то величина скорости реакции будет иметь знак минус (–), так как его концентрация в процессе реакции уменьшается.

Скорость химической реакции

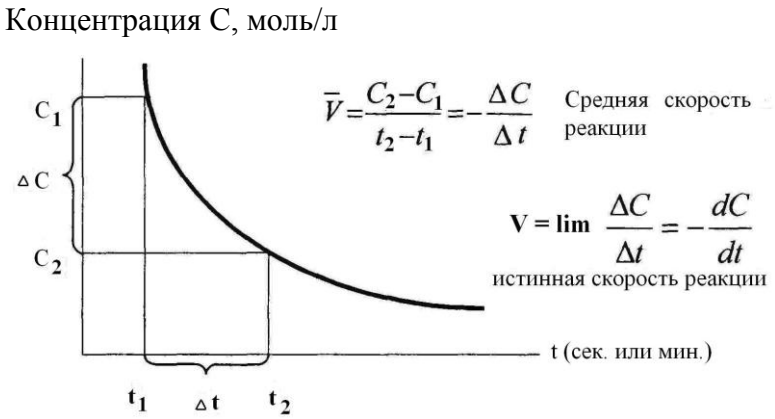


Рисунок 9.1. Зависимость изменения концентрации от времени реакции

9.3. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

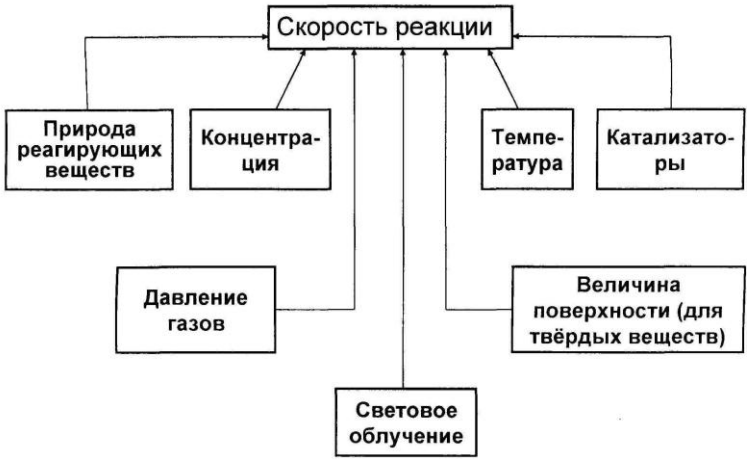
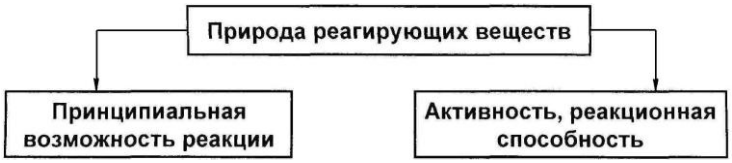


Схема 9.1. Влияние кинетических факторов на скорость химической реакции

Таблица 9.1 – Значение природы реагирующих веществ для возможности и активности реакции



Au + HCl = не идёт **$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$**

Реакционная способность – это способность молекул вещества участвовать в реакциях с определенной скоростью.

9.3.1. Влияние концентрации на скорость реакции

Закон действия масс (К.Гульдберг и П.Вааге (1864-1867 гг. Норвегия):

Скорость элементарной стадии химической реакции (V) пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ (C), возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов.

$$aA + bB = cC + dD;\ V = KC_{\grave{A}}^{\grave{a}}\, C_{\hat{A}}^{b},$$

где К – константа скорости реакции.

Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентрации.

Константа скорости численно равна скорости реакции, если концентрация каждого из реагирующих веществ равна 1 моль/дм^3.

Для гетерогенных реакций концентрация твердого вещества не входит в кинетическое уравнение, так как величина поверхности практически постоянна, а вещества реагируют только на поверхности.

Область проявления закона действия масс

Закон действия масс справедлив для реакции, идущей в одну стадию или для каждой отдельной стадии многостадийной реакции.

Применение закона действия масс для расчета скорости реакции без учета многостадийного механизма приведет к ошибочным результатам.

Примеры

1. Гомогенная реакция

$4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$

Для прямой реакции $\upsilon_1 = K_1 C^4_{HCl}\ C_{O_2}$

Для обратной реакции $\upsilon_2 = K_2 C^2_{H_2O}\ C^2_{Cl_2}$

2. Гетерогенная реакция

$Fe_3O_{4(тв)} + H_{2(г)} \rightleftarrows 3FeO_{(тв)} + H_2O_{(г)}$

Для прямой реакции $V_1 = K_1\ C_{H_{2(г)}}$

Для обратной реакции $V_2 = K_2\ C_{H_2O(г)}$

9.3.2. Влияние температуры на скорость реакции

1. Правило Вант-Гоффа

При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2-4 раза:

$$\mathbf{V_{t_2} = V_{t_1}\gamma^{\frac{t_1-t_2}{10}}}; \qquad \mathbf{\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}},$$

где γ – температурный коэффициент, принимающий значения от 2 до 4.

Правило Вант-Гоффа является приближенным. Оно применимо для ориентировочной оценки влияния изменения температуры на изменение скорости реакции в небольшом интервале температур.

2. Для более точного определения влияния температуры на скорость химической реакции в широком интервале температур применяется уравнение Аррениуса:

$$\mathbf{K = Ae^{-E_a/RT}},$$

где К – константа скорости; А – постоянная; е – основание натурального логарифма; E_a – энергия активации; R – газовая постоянная; Т – абсолютная температура.

Шведский ученый Сванте Аррениус в 1887 году создал теорию электролитической диссоциации, а в 1889 году предложил новую меру реакционной способности соединений – **энергию активации**. Введенное им в химическую кинетику уравнение более 100 лет используется для изучения скорости и механизмов реакций.

Основные положения теории активации С.Аррениуса:

Скорость реакции зависит от числа **активных молекул**, а не от общего их числа.

В реакцию вступают только **активные молекулы.**

Энергия активации E_a – это энергия, которую нужно сообщить молекулам, чтобы перевести их в активное состояние (для 1 моль вещества)

Чем меньше энергия активации, тем больше скорость реакции.

Чтобы исходные вещества образовали продукты реакции, нужно преодолеть **энергетический барьер E_a**. Для этого исходным веществам надо поглотить энергию, необходимую для разрыва существующих химических связей. Новые химические связи

образуются не сразу. Сначала образуется промежуточное переходное состояние **(активированный комплекс)** с максимальной энергией системы. Затем он распадается и образуются молекулы продукта реакции с новыми химическими связями, при этом **энергия выделяется**. Реакция является экзотермической, если величина выделившейся энергии больше, чем величина энергии активации.

В присутствии катализатора уменьшается энергия активации и увеличивается скорость реакции.

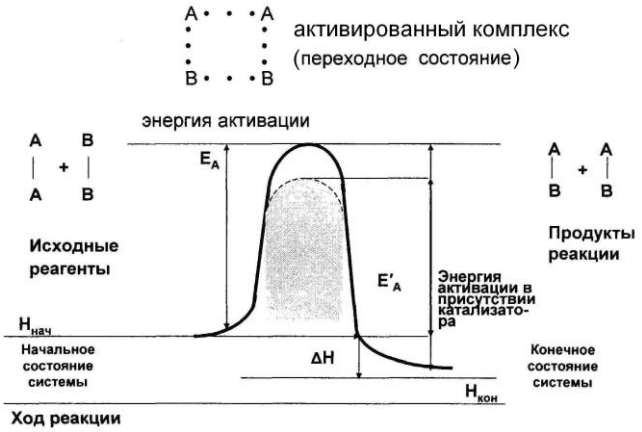


Рисунок 9.2. Энергетическая диаграмма хода реакции

9.3.3. Влияние катализаторов на скорость химической реакции

Катализаторы – это вещества, влияющие на скорость реакции, но не расходующиеся в процессе ее протекания.

Положительные катализаторы увеличивают скорость реакции, так как уменьшают величину энергии активации.

Отрицательные катализаторы (ингибиторы) уменьшают скорость химической реакции.

Катализ – это изменение скорости химических реакций под действием катализаторов.

Каталитические реакции – это реакции, протекающие под действием катализаторов.

Каталитические реакции играют большую роль в химическом производстве и биохимии. 90 % всех производств химической промышленности применяют катализаторы (производство аммиака, азотной кислоты, серной кислоты, каучука и т.д.).

Катализаторы применяются при сжигании топлива, при очистке сточных вод. Высокотехнологичные предприятия по производству аммиака использует меньше энергии, и дают меньше отходов, чем традиционные заводы.

Катализ бывает гомогенным и гетерогенным.

При гомогенном катализе реагенты и катализатор находятся в одинаковом агрегатном состоянии

При гетерогенном катализе применяется твердый катализатор, а реагенты входят в состав раствора или газовой смеси.

В присутствии катализатора реакция идет быстрее потому, что активированный комплекс, образующийся с его участием, имеет более низкую энергию активации, чем в отсутствии катализатора.

В настоящее время разрабатываются новые катализаторы с применением нанокомпозиций, полупроводниковых материалов, комплексных соединений.

Большое внимание уделяется нанокомпозитным катализаторам, содержащим высокодисперсные металлы или оксиды металлов, стабилизированные в матрице цеолитов, имеющих упорядоченную трехмерную структуру пор (каналов) молекулярных размеров (0,3 – 1,2 нм). Они имеют широкий спектр применения, так как обладают каталитической селективностью, кислотостойкостью и термостабильностью.

Катализ имеет место в биологических системах.

Большинство химических реакций, протекающих в живых организмах, являются каталитическими реакциями. Биологические катализаторы – ФЕРМЕНТЫ – участвуют в процессах белкового обмена, катализируют превращение крахмала в сахар, ускоряют окислительно-восстановительные реакции.

«Сравнение с биокатализом показывает, что, несмотря на большие успехи, мы еще далеки от использования всех возможностей, открытых в этом отношении в катализе. Это учит скромности» (С.З. Рогинский).

Хранить продукты растениеводства нужно при пониженных температурах, так как при этом замедляются нежелательные ферментативные процессы. Многие вещества, применяемые при протравливании семян, выводят из строя ферменты и убивают нежелательные микроорганизмы.

Химическая кинетика объясняет механизмы реакций в живой клетке.

Методы генной инженерии – это методы управления скоростями биохимических реакций.

9.4. Понятие о колебательных реакциях

Колебательные реакции – это реакции, в ходе которых концентрация промежуточных соединений и скорость реакции испытывают колебания, которые могут быть периодическими.

Нобелевский лауреат Илья Пригожин назвал открытие колебательных реакций научным подвигом XX века. Подвиг заключался в том, что в XX веке удалось доказать, что колебательные реакции существуют, так как до этого их отвергали.

Информация о колебательных реакциях есть в архивах еще XVII–XIX в.в. Книга «Теория колебаний» А.А. Андронова, А.А. Витта и С.Э. Хайкина вышла в 1937 году. Д.А. Франк–Каменецкий в 1947 году опубликовал книгу «Диффузия и теплоотдача в химической кинетике». Эти работы были новаторскими, но их не принимали, предавали забвению.

В 1951 году Б.П. Белоусов открыл и описал наглядную колебательную реакцию, предложил соображения об узловых моментах её механизма, но она была отвергнута. Через 10 лет исследование колебательных реакций было продолжено группой ученых под руководством А.М. Жаботинского. Экспериментально и математически было доказано, что колебательные реакции возможны. Реакция Белоусова-Жаботинского получила всемирную известность. Экспериментальному и модельному изучению реакции Белоусова-Жаботинского посвящено много работ, так как она дает возможность на простой химической системе наблюдать особенности сложных процессов самоорганизации и допускает управление различного типа.

Результаты исследования реакции Белоусова-Жаботинского дали мощный импульс к развитию таких новых разделов современной науки, как синергетика, термодинамика неравновесных процессов.

Синергетика изучает процессы самоорганизации в открытых неравновесных системах. Синергетика учит видеть мир по-новому. Синергетика демонстрирует, как хаос может выступать в качестве механизма эволюции, как из хаоса может возникать порядок. Она позволяет посмотреть на мир как на единую и очень сложную систему, развивающуюся по законам нелинейной динамики. Необходимо изучать разнообразные процессы – обратимые и необратимые, равновесные и неравновесные, детерминированные и недерминированные, которые имеют место в явлениях различного уровня сложности.

9.5. Химическое равновесие. Возможности управления химическими процессами

9.5.1. Понятие о химическом равновесии

Химические реакции делятся на две группы:

1. Обратимые реакции – это реакции, которые идут в двух взаимно противоположных направлениях:

$$\mathbf{N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3}$$

2. Необратимые реакции протекают в одном направлении:

$$\mathbf{Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2}$$

Химическое равновесие – это такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны.

Для обратимой реакции при данной температуре отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная, называемая константой равновесия (Кр).

Применение закона действия масс для обратимой реакции позволяет вывести константу равновесия K_p.

Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции при данной температуре и при постоянных концентрациях всех участвующих веществ, равных единице.

Концентрации веществ, устанавливающиеся при химическом равновесии, называются **равновесными**. Они обозначаются формулами реагирующих веществ, заключенными в квадратные скобки.

Для реакции

$$\mathbf{aA + bB \rightleftarrows cC + dD}$$

$$\mathbf{V_1 = K_1[A]^a \cdot [B]^b; \qquad V_2 = K_1[C]^c \cdot [D]^d}$$

В состоянии равновесия $V_1 = V_2$.

Тогда

$$K_1[A]^a \cdot [B]^b = K_1[C]^c \cdot [D]^d \qquad K_p = \frac{K_1}{K_2} \qquad K_p = \frac{[C]^C \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

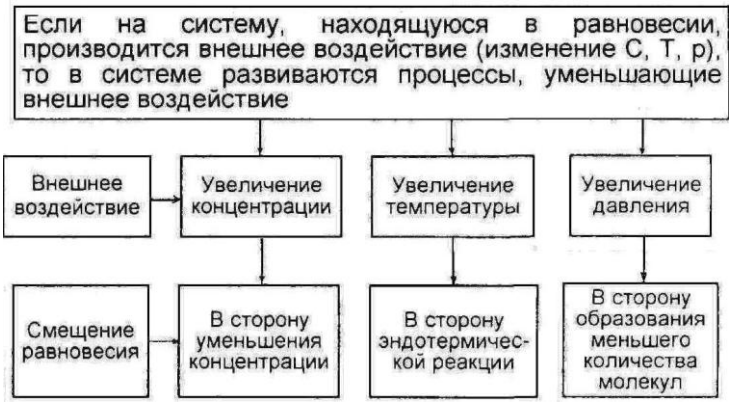
Константа равновесия K_p зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от концентрации.

K_p – безразмерная величина.

9.5.2. Принцип Ле-Шателье

В 1901 году французский химик Анри Луи Ле-Шателье разработал и запантетовал способ синтеза аммиака из азота и водорода. Изучая условия, в которых идет эта реакция, он открыл и сформулировал принцип, по которому определяется направление смещения химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (для газовых реакций).

Таблица 9.2 – Принцип Ле-Шателье



<u>Пример:</u>

$$2CO + O_2 \underset{\text{эндо}}{\overset{\text{экзо}}{\rightleftharpoons}} 2CO_2 + 568 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H = -568 \text{ кДж/моль}$$

Условия смещения равновесия в сторону продукта:

1. Увеличение концентрации O_2
2. Увеличение давления
3. Понижение температуры

9.5.3. Элементы термохимии

Принцип Ле-Шателье является следствием второго закона термодинамики. Смещение химического равновесия при изменении температуры связано с энергетикой химических реакций. Эти вопросы изучаются в курсе физической химии в разделе «Термодинамика химических процессов».

Изучение влияния температуры на смещение химического равновесия следует проводить с применением понятий **термохимии** – раздела химической термодинамики.

Термохимия – это раздел химической термодинамики, изучающий **тепловые эффекты** химических процессов.

Экзотермические реакции – это реакции, идущие с выделением теплоты.

Эндотермические реакции – это реакции, идущие с поглощением теплоты.

Термохимическое уравнение реакции – это уравнение, в котором указан тепловой эффект реакции.

Тепловой эффект реакции – это количество выделяемой или поглощаемой теплоты, отнесенный к 1 моль вещества.

Применяют две формы записи термохимических уравнений:

1. Теплота характеризует изменения **в окружающей среде** в процессе реакции (термохимический эффект реакции Q). В этом случает для **экзотермической реакции** тепловой эффект Q указывается в правой части уравнения со знаком плюс (+), так как теплота выделяется в окружающую среду.

Для эндотермической реакции тепловой эффект Q указывается со знаком минус (–), так как теплота поглощается из окружающей среды:

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ + 571 кДж/моль (экзо); $N_2 + O_2 = 2NO$ – 180,5 кДж/моль (эндо)

2. Тепловой эффект реакции отражает изменения в самой системе реагирующих веществ (**термодинамический тепловой эффект реакции).**

В этом случае применяют понятие **изменения энтальпии ΔH**.

Энтальпия H – это запас энергии вещества при постоянном давлении и температуре.

Для экзотермической реакции $\Delta H < 0$, так как система теряет теплоту и запас её энергии уменьшается (знак –).

Для эндотермической реакции $\Delta H > 0$, так как система поглощает теплоту и запас её энергии увеличивается (знак +):

$$\mathbf{2H_2 + O_2 = 2H_2O;\ \Delta H^o = -571\ кДж/моль\ (экзо)}$$
$$\mathbf{N_2 + O_2 = 2NO;\ \Delta H^o = 180{,}5\ кДж/моль\ (эндо)}$$

Тепловой эффект реакции обычно приводится для стандартных условий: нормального давления 101,3 кПа (1 атм) и температуры 298К (ΔH^o).

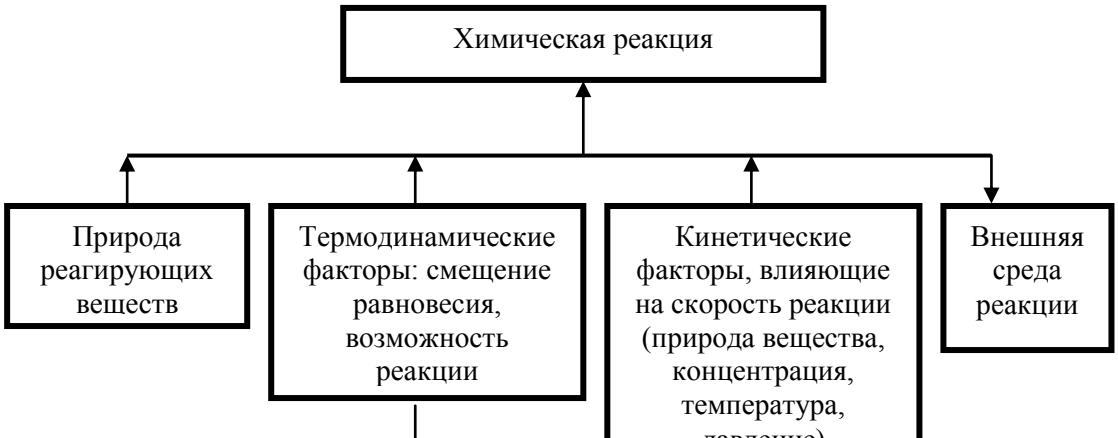
Термохимический эффект реакции равен по величине и противоположен по знаку термодинамическому тепловому эффекту:

$$\mathbf{Q = -\Delta H.}$$

9.6. Возможности управления химическими процессами

Существование обратимых реакций есть проявление действующего в природе закона единства и борьбы противоположностей. Понимание этого закона в конкретном проявлении имеет большое практическое значение, для оптимального управления химическими процессами в благоприятных условиях, для осуществления эффективности и качества производства.

Таблица 9.3 – Кинетические и термодинамические факторы, влияющие на химический процесс



Управление химическими реакциями возможно только на основе понимания закономерностей, которым они подчиняются.

Следует основываться на знаниях химической кинетики и термодинамики – как классической термодинамики равновесных процессов изолированных систем, так и современной термодинамики открытых неравновесных систем, в которых возможны явления самоорганизации.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите примеры реакций, идущих с большой и малой скоростью.
2. Дайте определение энергии активации.
3. Как изменится скорость реакции, при нагревании от 20° до 50°, если коэффициент Вант-Гоффа γ равен 2?
4. Вычислите коэффициент Вант-Гоффа γ, если при изменении температуры от 20° до 50° скорость реакции увеличилась в 27 раз.
5. Концентрация каких веществ не входит в выражение для скорости и константы равновесия реакции:

$$\mathbf{FeO_3 + 3CO \Leftrightarrow 2Fe + 3CO_2}$$

6. Какие факторы помогут сместить равновесие реакции в сторону образования продукта реакции:

$$\mathbf{2H_2 + O_2 = 2H_2O + 571\ кДж/моль.}$$
$$\mathbf{\Delta H = -571\ кДж/моль}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Рязанова, Г.Е.** Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие/ Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова.- ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2014.- 260 с.- ISBN 978-5-906522-71-9

2. Глинка, Н.Л. Общая химия /Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.

3. Рязанова, Г.Е. Общая и неорганическая химия. Таблицы и схемы /Г.Е. Рязанова. – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006 – 284 с.

Дополнительная

1. **Барковский, Е.В**. Общая химия: Курс лекций /Е.В. Барковский, С.В. Ткачев. – Минск: БГМУ, 2009. – 132 с.
2. **Князев, Д.А**. Неорганическая химия/Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин – М.: Дрофа, 2004. – 592 с.
3. **Трубецков, Д.И.** Введение в теорию самоорганизации открытых систем. /Д.И. Трубецков, Е.С. Мчедлова, Л.В. Красичков. – М.: Изд-во физ.-мат.литературы, 2002. – 200 с.
4. **Рузавин, Г.И**. Проблемы простого и сложного в эволюции наук. //Г.И. Рузавин. – Вопросы философии. – 2008. № 3. – с. 102.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

2. **Барковский, Е.В**. Общая химия: Курс лекций /Е.В. Барковский, С.В. Ткачев. – Минск: БГМУ, 2009. – 132 с.

3. **Рязанова, Г.Е.** Практикум по общей и неорганической химии: учебное пособие/ Г.Е. Рязанова, Н.Н. Гусакова.- ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2014.- 260 с.- ISBN 978-5-906522-71-9

4. **Гельфман, М.И.** Неорганическая химия /М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб.: Изд-во «Лань», 2009. – 528 с.

5. **Глинка, Н.Л.** Общая химия /Н.Л. Глинка – М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.

6. **Рязанова, Г.Е.** Неорганическая и аналитическая химия /Г.Е. Рязанова – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006. – 172 с.

7. **Рязанова, Г.Е.** Общая и неорганическая химия. Таблицы и схемы /Г.Е. Рязанова. – Саратов: ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2006 – 284 с.

8. **Угай, Я.А.** Общая и неорганическая химия /Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 2004. – 528 с.

9. **Агафошин, Н.П.** Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева. /Н.П.Агафошин – М.: Просвещение, 1973. – 208 с.

10. **Власов, В.М**. Ошибки, ведущие к взрыву / В.М. Власов // Химия и жизнь. – 2006. – № 7. с. 60.

11. **Гузей, Л.С.** Общая химия /Л.С. Гузей, В.Н. Кузнецов, А.С. Гузей. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 333 с.

12. **Дмитриев, С.Н.** Химическая идентификация и изучение свойств сверхтяжелых металлов. Эволюция периодической системы Д.И. Менделеева /С.Н. Дмитриев – Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: В 5 т.; т.1. – М.: Граница, 2007. – С. 47.

13. **Егоров, В.В.** Экологическая химия. /В.В. Егоров. – СПб.: Изд-во «Лань», 2009. – 192 с.

14. **Клинский, Г.Д.** Неорганическая химия /Г.Д. Клинский, В.Д. Скопинцев. – М: Изд-во МСХА, 2001. – 384 с.

15. **Князев, Д.А.** Неорганическая химия/Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин – М.: Дрофа, 2004. – 592 с.

16. **Ленский, А.С.** Введение в бионеорганическую и биофизическую химию /А.С. Ленский. – М.: Высшая школа, 1989. – 256 с.

17. **Минеев, В.Г**. В защиту нитратов и фосфатов / В.Г. Минеев // Химия и жизнь. – 2008. - № 5. – С. 20.

18. **Найдыш, В.М.** Концепции современного естествознания. /В.М. Найдыш. – М.: Альфа-М; ИНФРА-М, 2004, – 622 с.

19. Неорганическая химия (биогенные и абиогенные элементы): Уч.пособие / под ред. В.В. Егорова. – СПб.: Изд-во «Лань, 2009. – 320 с.

20. **Рузавин, Г.И.** Проблемы простого и сложного в эволюции наук. //Г.И. Рузавин. – Вопросы философии. – 2008. № 3. – с. 102.

21. **Сироткин, О.С**. Химия на своем месте / О.С. Сироткин // Химия и жизнь. – 2003. - № 5. – С. 26.

22. **Трубецков, Д.И.** Введение в теорию самоорганизации открытых систем. / Д.И. Трубецков, Е.С. Мчедлова, Л.В. Красичков. – М.: Изд-во физ.-мат.литературы, 2002. – 200 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение ... 3
Лекция 1. Основные понятия и основные законы химии ... 4
1.1. Цели изучения дисциплины ... 4
1.2. Значение химии для сельского хозяйства ... 4
1.3. Предмет химии ... 5
1.4. Диалектика основных понятий и законов химии ... 5
1.5. Методы изучения химии ... 8
Вопросы для самоконтроля ... 11
Список литературы ... 12
Лекция 2. Современное учение о строении атома ... 13
2.1. Диалектика представлений о строении атома ... 13
2.2. Современная квантово-механическая модель строения атома ... 14
2.3. Электронные формулы элементов ... 17
Вопросы для самоконтроля ... 20
Список литературы ... 20
Лекция 3. Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева ... 22
3.1. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева – основа современной химии ... 22
3.2. Структура периодической системы ... 24
3.3. Алгоритм общей характеристики атома элемента ... 25
3.4. Периодичность изменения свойств элементов и их соединений ... 28
Вопросы для самоконтроля ... 31
Список литературы ... 31
Лекция 4. Проявление периодического закона в кислотно-основных свойствах неорганических соединений ... 33
4.1. Генетическая связь основных классов неорганических соединений ... 33
4.2. Химические свойства оксидов, оснований, кислот и солей ... 34
4.3. Периодичность изменения кислотно-основных свойств химических веществ ... 41
4.4. Вопросы профессиональной компетенции ... 42
Вопросы для самоконтроля ... 42
Список литературы ... 43
Лекция 5. Химическая связь ... 43
5.1. Современные представления о химической связи ... 43
5.2. Основные положения метода валентных связей (МВС) В. Гейтлер и Ф. Лондон (1927 г.) ... 43
5.2.1. Механизмы образования ковалентной связи ... 43
5.2.2. Ковалентная связь ... 44
5.2.3. Разновидности химической связи ... 45
5.2.4. Типы химических связей ... 46
5.2.5. Степень ионности связи ... 46
5.2.6. Гибридизация атомных орбиталей ... 48
5.2.7. Металлическая связь ... 50
5.2.8. Водородная связь ... 50
5.3. Понятие о методе молекулярных орбиталей ... 50

Вопросы для самоконтроля 52
Список литературы 52
Лекция 6. Современная теория растворов 53
6.1. Классификация дисперсных систем 53
6.2. Способы выражения состава растворов 54
6.3. Концентрация почвенного раствора и осмос 54
6.4. Растворы электролитов 55
6.4.1. Водные растворы 55
6.4.2. Теория электролитической диссоциации 56
6.4.3. Количественные характеристики электролитической диссоциации 57
6.4.4. Свойства сильных электролитов 58
6.4.5. Типы электролитов 59
6.4.6. Диссоциация электролитов 60
6.4.7. Реакции в растворах электролитов 61
6.4.8. Гидролиз солей 61
6.4.9. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH 62
6.4.10. Значение растворов 64
Вопросы для самоконтроля 64
Список литературы 65
Лекция 7. Окислительно-восстановительные реакции 66
7.1. Современная теория окислительно-восстановительных реакций (ОВР) 66
7.1.1. Значение окислительно-восстановительных процессов 66
7.1.2. Основные положения теории ОВР 67
7.1.3. Вычисление степени окисления элемента 68
7.1.4. Алгоритм характеристики окислительно-восстановительных свойств сложных соединений 70
7.1.5. Типы окислительно-восстановительных реакций 70
7.2. Алгоритмы составления уравнений окислительно- восстановительных реакций 71
7.2.1. Алгоритм составления уравнения ОВР с помощью метода электронного баланса 71
7.2.2. Составление уравнения ОВР по электронно-ионному методу (метод полуреакций) 71
7.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений биогенных элементов 73
7.4. Окислительно-восстановительные потенциалы. Направление ОВР 74
Вопросы для самоконтроля 75
Список литературы 75
Лекция 8. Комплексные соединения 76
8.1. Краткая история комплексных соединений (КС) 76
8.2. Координационная теория Вернера и современные представления 77
8.2.1. Состав молекул комплексных соединений 78
8.2.2. Номенклатура комплексных соединений 79
8.3. Химическая связь в комплексных соединениях 80
8.4. Электролитическая диссоциация комплексных соединений 81
Вопросы для самоконтроля 84
Список литературы 84

Лекция 9. Химическая кинетика. Химическое равновесие 85
9.1. Понятие о химической кинетике 85
9.2. Скорость химической реакции 85
9.3. Факторы, влияющие на скорость химической реакции 86
9.3.1. Влияние концентрации на скорость реакции 87
9.3.2. Влияние температуры на скорость реакции 88
9.3.3. Влияние катализаторов на скорость химической реакции 89
9.4. Понятие о колебательных реакциях 90
9.5. Химическое равновесие. Возможности управления химическими процессами 91
9.5.1. Понятие о химическом равновесии 91
9.5.2. Принцип Ле-Шателье 92
9.5.3. Элементы термохимии 92
9.6. Возможности управления химическими процессами 93
Вопросы для самоконтроля 94
Список литературы 94
Библиографический список 96
Содержание 97

Введение 2 семестр

Химия относится к числу естественнонаучных дисциплин. Она изучает строение, свойства и превращения веществ в результате химических реакций. Современная химия состоит из многих разделов, границы между которыми условны. Органическая химия – один из важнейших разделов химической науки.

Органическая химия изучает соединения атома углерода, которые составляют основу всех биохимических процессов в природе. Курс лекций направлен на изучение **основных классов органических соединений, их номенклатуры, химических свойств и биологической роли.**

Знания по органической химии являются базовыми для изучения агрохимии, защиты растений, экологизации химической защиты растений.

Химия является наукой, неразрывно связанной с производственной деятельностью людей. Качество знаний по органической химии позволяет теоретически осмыслить проблемы, связанные с организацией эффективной химизации сельского хозяйства.

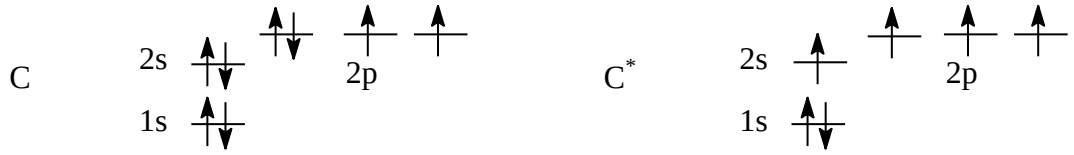
Лекция №1

ВВЕДЕНИЕ В ПРЕДМЕТ. ТЕОРИЯ А.М. БУТЛЕРОВА. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. АЛКАНЫ

1.1. Введение в предмет

Органическая химия – это часть химии изучающая соединения элемента углерода, в отличии от неорганической химии изучающей все элементы периодической системы.

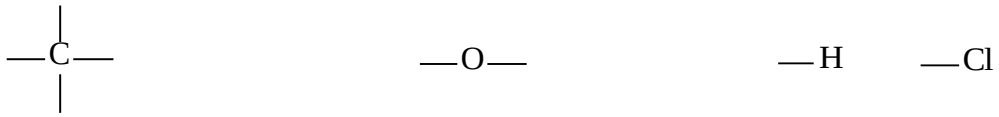
Атом углерода занимает особое место в периодической системе. Находясь в четвертой группе ему одинаково трудно как отдавать 4 электрона, так и присоединять.



Поэтому его особенностью является способность образовывать ковалентные связи (связи за счет обобществления пары электронов), как с другими атомами, так и между собой.

1.2. Основные положения теории А.М. Бутлерова

1. Химическое строение это порядок связей атомов в молекуле, связанных в соответствии с их валентностью.

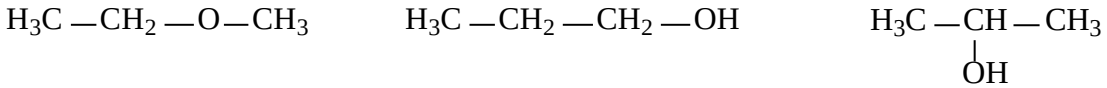


Четырехвалентный атом Двухвалентный атом Одновалентные атомы

2. Свойства веществ определяются качественным, количественным составом и химическим строением. Каждое органическое соединение должно иметь единственную химическую формулу, отражающую ее химическое строение. Для изображения строения органических соединений используются структурные формулы.

Структурная формула – это изображение последовательности связывания атомов в молекуле.

Так соединению состава C_3H_8O соответствует несколько структурных формул:



1-Метоксиэтан	Пропанол-1	Пропанол-2
$T_{пл}$ = 50°C	$T_{пл}$ = 97°C	$T_{пл}$ = 82°C

Вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение называются изомерами.

3. Химическое строение вещества можно определить в результате изучения его химических превращений, и наоборот, по строению вещества можно охарактеризовать его свойства.

4. В молекуле существует взаимное влияние атомов как связанных между собой, так и непосредственно друг с другом не связанных.

А.М. Бутлеров вывел химическое строение всех известных веществ. Для каждого членов гомологического ряда вывел количество изомеров и сделал отнесение к ним известных изомеров, если же они не были известны, то он их синтезировал. То есть теория строения Бутлерова не только объясняла уже известные факты, но и прогнозировала существование новых органических соединений, в этом заключалась ее главное значение.

1.3. Классификация органических соединений

В основу современной классификации органических соединений положены два важнейших признака:

- строение углеродного скелета молекулы – это наиболее малоизменяемая часть молекулы;
- наличие в молекуле функциональных групп – это атом или группа атомов неуглеродного характера, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу.

По строению углеродного скелета делятся на три больших группы:

- Алициклические (алифатические) соединения, имеющие открытую углеродную цепь как неразветвленную, так и разветвленную.
- Карбоциклические соединения, в которых углеродная цепь замкнута в цикл (кольцо).
- Гетероциклические соединения, содержащие в цикле не только атомы углерода, но и атомы других элементов, чаще всего азота, кислорода или серы.

Родоначальными соединениями в органической химии признаны углеводороды, состоящие из атомов углерода и водорода. Разнообразные органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, полученные введением в них функциональных групп. Признаком, по которому органические соединения относятся к тому или иному классу, является природа функциональной группы.

Основные классы органических соединений:

- Галогенпроизводные
- Спирты, фенолы
- Простые эфиры
- Тиолы
- Альдегиды, кетоны
- Карбоновые кислоты
- Амины
- Нитросоединения

1.4. Механизмы органических реакций

Под механизмом органической реакции понимают путь, который приводит к разрыву старых химических связей и образованию новых.

Субстрат – органическое вещество, атом углерода, в котором подвергается атаке. Реагент – это вещество, которое взаимодействует с субстратом.

По типу разрыва связей в субстрате реакции делятся:

- Гомолитические (радикальные) – связи рвутся с образованием радикалов – незаряженных частиц, имеющих неспаренные электроны.

Характерны для малополярных соединений протекают под действием света, тепла, инициаторов.

- Гетеролитические (ионные) – реакции идут с гетеролитическим разрывом ковалентных полярных связей, когда оба электрона связи остаются с одним из партнеров по связи. В

результате такого разрыва получаются заряженные частицы – нуклеофильная и электрофильная.

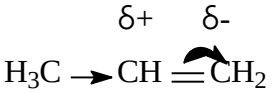
Нуклеофильная частица – это частица, предоставляющая пару электронов для связи с партнером (Nu^-).

Электрофильная частица – это частица, образующая новую ковалентную связь за счет пары электронов партнера (E^+).

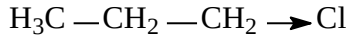
1.5. Электронные эффекты заместителей

Индуктивный эффект – смещение электронной плотности в молекуле, вызванное электроноакцепторным или электронодонорным заместителем, обозначается I.

Условно принято, что электроноакцепторные заместители проявляют отрицательный индуктивный эффект (-I-эффект), а электронодонорные – положительный (+I-эффект). Большинство функциональных групп – галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильна группы – проявляют -I-эффект, поскольку в их составе содержится более электроотрицательный атом, чем углерод. Положительный индуктивный эффект встречается довольно редко. Его проявляют алкильные группы, примыкающие к кратной связи или бензольному кольцу.



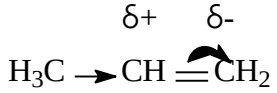
+I-эффект заместителя



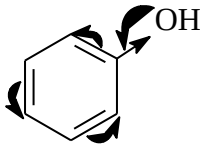
-I-эффект заместителя

Мезомерный эффект – влияние заместителя, передающееся по сопряжнной системе (эффект сопряжения).

Как и в случае проявления индуктивного эффекта, мезомерный эффект заместителя может быть положительным или отрицательным в зависимости от электронодонорного или электроноакцепторного характера заместителя.



-M-эффект заместителя



+M эффект заместителя

1.6. Предельные углеводороды – алканы

Алканами – называют такие соединения углерода и водорода, в которых атомы углерода связаны между собой только простой σ-сязью, причем все валентности не затраченные на соединение с другими атомами углерода насыщены атомами водорода.

Атомы углерода находятся в sp^3-гибридизации.

Простейший представитель CH_4 – метан.

1.6.1. Номенклатура и изомерия

Первые члены гомологического ряда имеют случайные названия, с пятого называют греческими числительными с добавлением окончания – ан.

Для алканов характерна структурная изомерия.

Структурная изомерия – это существование веществ с одинаковым составом, но различающихся строением углеродного скелета.

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ $H_3C-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ $H_3C-C(CH_3)_2-CH_3$

пентан 2-метилбутан 2,2-диметилпропан

Атомы углерода различаются по местоположению в цепи. Атомы углерода, находящиеся на концах цепи, связанные только с одним атомом углерода и называются первичными. Атом углерода, связанный с двумя атомами углерода, называется вторичным, с тремя – третичными, с четырьмя – четвертичными.

1.6.2. Получение алканов

- **Выделение из природных источников: нефти и газа.**

Природный газ содержит 95% метана и 5% пропана. Наибольшее значение имеет нефть – это сложная смесь углеводородов разного строения. В настоящее время существует несколько способов промышленной переработки нефти: перегонка (физический способ переработки) и каталитический крекинг (химический способ переработки).

Перегонка: углеводороды нефти различаются по молекулярным массам, а, следовательно, и температурам кипения. Поэтому путем перегонки нефть можно разделить на фракции. По такому способу получают автомобильный и авиационный бензин, керосин, реактивное топливо.

Каталитический крекинг заключается в расщепление высших алканов и получении более ценных низших углеводородов, составляющих, например, фракцию бензина.

- **Сочетание галогеналканов.**
- **Щелочное плавление солей карбоновых кислот.**

1.6.3. Химические свойства алканов.

В обычных условиях алканы химически инертны. Они устойчивы к действию многих реагентов, в том числе к действию окислителей. Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью σ-связей С-С и С-Н, а также неполярностью связей С-С и очень низкой полярностью связей С-Н.

Неполярные связи С-Н в алканах способны расщепляться гомолитически под действием свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны радикальные реакции (радикальное замещение S_R), в результате которых получаются соединения, в которых атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов.

- **Галогенирование**. При взаимодействии алканов с галогенами (хлором и бромом) под действием УФ-облучения или высокой температуры образуется смесь продуктов от моно- до полизамещенных алканов. Общая схема реакции показана на примере метана.

Реакция бромирования, в отличии от хлорирования идет избирательно: замещение происходит только по третичному атому углерода.

- **Нитрование** (реакция Коновалова). При действии на алканы разбавленной (10%) азотной кислотой при температуре 140˚С происходит замещение атома водорода при третичном атоме углерода на нитрогруппу.
- **Окисление**. В избытке кислорода алканы сгорают с выделением большого количества теплоты. Поэтому они широко используются в быту и технике в качестве высококалорийного топлива.

1.6.4. Применение.

- Топливо в двигателях внутреннего сгорания;
- Исходное сырье в химической промышленности;
- Обработка плодовых деревьев, растворители для приготовления эмульсий и растворов пестецидов.

Вопросы для самоконтроля

1) Какую валентность в органических соединениях проявляют углерод, водород, азот, фтор?
2) Покажите электронные эффекты в следующих соединениях: 2-бромо-3-метилбутан, бутен-1, 2-метилпентен-2.
3) Какие монохлорпроизводные могут быть получены при хлорировании: 2-метилбутана, изобутана?
4) При взаимодействии изобутана с 10%-ной азотной кислотой (при t 140^0C) получается исключительно третичное нитропроизвоное. Напишите схему этой реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Грандберг И.И.** Органическая химия. М.: Дрофа. 2010. - 323 с.
2. Сергеева И.В, Яковлева Е.В., Сердюкова Т.Н., Голубева Е.А., Гусакова Н.Н. Органическая химия: учебное пособие/ И.В. Сергеева, Е.В. Яковлева, Т.Н. Сердюкова, Е.А. Голубева, Н.Н. Гусакова. – Саратов: Амирит, 2015. – 190 с.

Дополнительная

1. **Артеменко А.И.** Органическая химия. М.: Высшая школа. 2010. - 431 с.
2. **Зубарян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Тюкавкина М.А.**Основы органической химии. М.: Дрофа. 2006. – 397 с.
3. **Березин Б.Д., Березин Д.В.** Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 1999. – 389 с.
4. Журналы: «Химия и жизнь», «Агрохимия», «Агрохимический вестник», «Экологический вестник России».

Лекция №2

СОЕДИНЕНИЯ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

2.1. Общие представления, номенклатура, изомерия, нахождение в природе

Алкенами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь. Общая формула C_nH_{2n}.

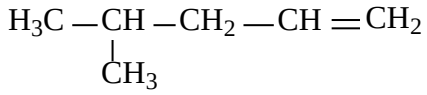
Алкинами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь. Общая формула C_nH_{2n-2}.

Номенклатура. Для первых представителей гомологического ряда алкенов и алкинов существуют исторически сложившиеся названия:

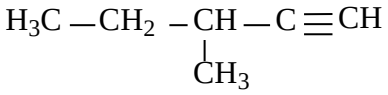
- этилен C_2H_4, пропилен C_3H_6, бутилен C_4H_8;
- простейший представитель алкинов – HC≡CH имеет тривиальное название «ацетилен», принятое номенклатурой ИЮПАК, поэтому алкины часто называют ацетиленовые углеводороды.

По номенклатуре ИЮПАК названия строятся по следующим правилам:

- углеродная цепь нумеруется с того конца к которому ближе кратная связь, положение двойной связи указывается наименьшим номером двоесвязанного атома углерода, а ее наличие – суффиксом –ен (для алкенов) или –ин (для алкинов) вместо –ан соответствующего алкана;
- углеводородные заместители обозначаются префиксами.



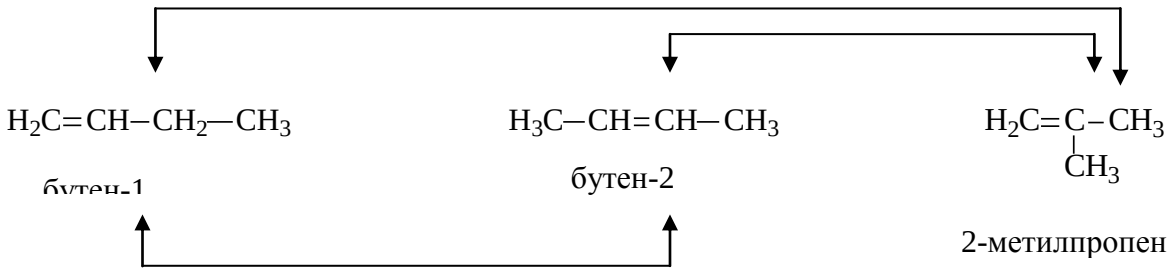
4-метилпентен-1



3-метилпропин-1

Для соединений этого класса характерна структурная изомерия, обусловленная строением углеродного скелета и положением кратной связи в цепи.

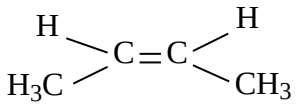
изомеры углеродной цепи



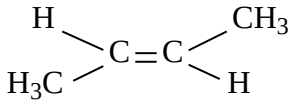
бутен-1 бутен-2 2-метилпропен

изомеры положения двойной связи

Для алкенов характерна пространственная изомерия, обусловленная наличием в молекуле двойной связи и различным положением заместителей относительно плоскости π-связи: цис- и трансположение.



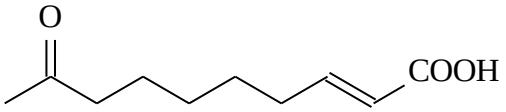
цис-бутен-2



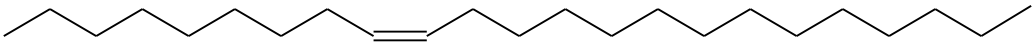
транс-бутен-2

Алкены, у которых хотя бы один атом углерода, связанный двойной связью, имеет два одинаковых атома или группы атомов не могут существовать в виде пространственных изомеров.

Алкенами являются многие природные соединения растительного и животного происхождения, играющие важную биологическую роль. Отметим некоторые из них. Например, в состав растительных жиров входят ненасыщенные и полиненасыщенные кислоты (подробнее об их составе мы будем говорить позже). Некоторые алкены обладают свойствами характерными для феромонов. Феромоны, или половые аттрактанты, - вещества, выделяемые насекомыми для привлечения особей противоположного пола того же или близкого вида, имеют в настоящее время большое практическое значение как экологически безвредные средства борьбы с вредными насекомыми в с/хозяйстве. Телергон (транс-9-кетодецен-2-овая кислота), выделяемый пчелиной маткой, препятствующая откладыванию яиц рабочими пчелами и выращиванию новых маток, регулируя, таким образом, численность пчелиной семьи.



Мускалур (цис-трикозен-9) является половым аттрактантом домашней мухи. С помощью феромонов, полученных синтетически, можно привлекать самцов, а затем их уничтожать.



2.2. Способы получения

- **Крекинг.** Крекинг углеводородов нефти – является важнейшим способом получения алкенов из высококипящих фракций нефти.
- **Карбидный метод получения ацетилена**
- **Реакции элименирования.**

Реакции элименирования – это отщепление двух атомов или групп от соседних атомов углерода с образованием между ними π-связи.

1. Дегидрогалогенирование галогенпроизводных углеводородов

Если исходное соединение несимметричное, то отщепление происходит по правилу Зайцева:

При отщеплении молекул типа H-X от несимметричных функциональных производных углеводородов, отщепление атома водорода происходит от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода.

Для получения алкинов берутся дигалогензамещенные углеводороды: 2,3-дибромобутан

2. Дегидратация спиртов

Дегидратация спиртов идет также по правилу Зайцева

3.Дегалогенирование дигалогеналканов

2.3. Особенности химических свойств

Химические свойства непредельных соединений определяются главным образом наличием в их молекулах кратной связи (двойной или тройной). Электронное облако π-связи подвергается

атаке электрофильными реагентами в результате чего происходит разрыв связи и присоединение молекулы реагента. Т.е. для соединений с кратными связями характерны реакции электрофильного присоединения (Ad_E).

$$H_2C{=}CH_2 \quad + \quad HX \longrightarrow H_3C{-}CH_2X$$

Характерной особенностью электронного облака π-связи является его подвижность. Под влиянием заместителя электронная плотность π-связи смещается к одному из атомов углерода, т.е. проявляется индуктивный эффект заместителя. π-Связь при этом становится полярной, и на атомах углерода, соединенных двойной связью, возникают частичные заряды, которые будут определять направление атаки заряженным реагентом.

2.3.1. Реакции электрофильного присоединения.

- **Гидрогалогенирование (присоединение галогенводородов)**.

Направление реакции определяется правилом Марковникова: при взаимодействии молекул типа H-X с несимметричными алкенами (алкинами) атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а атом или группа атомов X – к наиболее гидрогенизированному.

- **Галогенирование.** Присоединение молекулы галогена в полярном растворителе
- **Гидратация.** Присоединение молекулы воды (у алкенов реакция протекает в кислых условиях)

Реакция Кучерова – присоединение молекулы воды к алкину в присутствии солей ртути.

2.3.2. Кислотные свойства алкинов

Особенностью алкинов имеющих концевую тройную связь, состоит в их способности отщеплять катион водорода под действием сильных оснований, т.е. проявлять слабые кислотные свойства. Это свойство обусловлено значительной поляризацией σ-связи H-C≡. Причиной поляризации является высокая электроотрицательность атома углерода в sp-гибридизации.

2.3.3. Реакции окисления

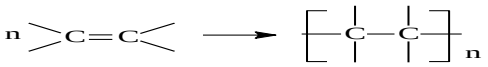
При действии на алкены разбавленных растворов перманганата калия в нейтральной или слабощелочной среде при низкой температуре (0 – 20˚С) происходит разрыв π-связи и присоединение гидроксильной группы к каждому атому углерода. В результате получаются двухатомные спирты (гликоли).

В более жестких условиях, а именно при окислении перманганатом калия в кислой среде или нейтральной при нагревании в алкенах происходит полный разрыв двойной связи с образованием карбоновых кислот.

Акины в отличии от алкенов легко окисляются и уже в мягких условиях происходит разрыв двойной связи с образованием карбоновых кислот.

2.3.4. Реакции полимеризации

Важнейший вид реакций – **реакция полимеризации** – это последовательное присоединение молекул ненасыщенного соединения (мономеров) друг к другу с образованием высокомолекулярного продукта – полимера.



2.4. Применение и значение.

- ацетилен применяется в качестве сварки, т.к. при его горении выделяется огромное количество теплоты;
- алкены используются в качестве исходных продуктов для получения самых разнообразных соединений: галогеналканов, спиртов, альдегидов и т.д.;
- алкины и алкены исходные соединения для получения полимеров, которые являются неотъемлемой частью современной жизни.

Вопросы для самоконтроля

1) Приведите строение структурных изомеров алкина состава C_5H_8 и назовите их. Укажите изомеры углеродного скелета и изомеры положения тройной связи.
2) Напишите пространственные изомеры гексена-2.
3) Напишите схему реакции дегидратации пентанола-2. Назовите полученное соединение.
4) Напишите схему реакции бутена-1 с хлороводородом. Назовите полученный продукт.
5) С помощью какой реакции можно доказать наличие тройной связи в пентине-1? Напишите схему этой реакции.
6) Напишите схему реакции гидратации бутина-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Грандберг И.И.** Органическая химия. М.: Дрофа. 2010. - 323 с.
2. Сергеева И.В, Яковлева Е.В., Сердюкова Т.Н., Голубева Е.А., Гусакова Н.Н. Органическая химия: учебное пособие/ И.В. Сергеева, Е.В. Яковлева, Т.Н. Сердюкова, Е.А. Голубева, Н.Н. Гусакова. – Саратов: Амирит, 2015. – 190 с.

Дополнительная

1.**Артеменко А.И.** Органическая химия. М.: Высшая школа. 2010. - 431 с.
2.**Зубарян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Тюкавкина М.А.**Основы органической химии. М.: Дрофа. 2006. – 397 с.
3.**Березин Б.Д., Березин Д.В.** Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 1999. – 389 с.
4.Журналы: «Химия и жизнь», «Агрохимия», «Агрохимический вестник», «Экологический вестник России».

Лекция №3

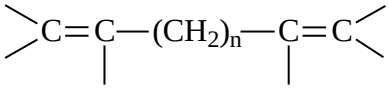
СОЕДИНЕНИЯ С ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМИ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Алкодиенами (или просто **диенами)** называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи. Общая формула диенов C_nH_{2n-2}.

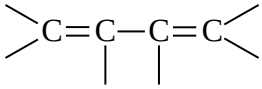
3.1. Номенклатура, изомерия

Изомерия диенов, как и алкенов, обусловлена строением углеродного скелета и положением двойных связей. Большое влияние на реакционную способность диенов оказывает взаимное расположение двойных связей в молекуле. По этому признаку можно выделить два основных типа диенов: изолированные и сопряженные.

В изолированных диенах двойные связи разделены одним или более sp^3-гибридизованными атомами углерода.

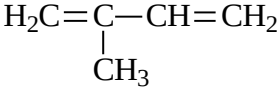


В сопряженных диенах двойные связи разделены только одной σ-связью.



Строение двойных связей в изолированных диенах практически не отличается от обычных алкенов. Сопряженные диены содержат делокализованное π-электронное облако. Строение которого можно рассмотреть на примере бутадиена-1,3. В молекуле бутадиена все четыре атома находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Они, а также все атомы водорода лежат в одной плоскости и составляют σ-скелет молекулы. Негибридизованные р-орбитали каждого атома углерода перпендикулярны плоскости σ-скелета и параллельны друг другу, что создает условия для их взаимного пнрекрывания, что и приводит к образованию единого π-электронного облака, т.е. к сопряжению двух двойных связей.

В номенклатуре диенов наличие двух двойных связей в молекуле диена отражается окончанием –диен. Для некоторых диенов продолжают использоваться тривиальные названия, например изопрен, дивинил.



$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$

3.2. Особенности получения диенов

- Промышленный способ получения из этанола открыт С.В. Лебедевым (1926 – 1928).

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[ZnO,\ Al_2O_3]{440^0C} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2O + H_2$$

- Селективное гидрирование винилацетилена.

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{Cu_2Cl+NH_4Cl} H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

3.3. Химические свойства

3.3.1. Реакции электрофильного присоединения

Для диенов характерны реакции **электрофильного присоединения**. Изолированные диены по химическому поведению принципиально не отличаются от алкенов. Однако аналогичные реакции в ряду сопряженных диенов имеют свои особенности, связанные с наличием в них делокализованного π-электронного облака.

Так в реакциях с равным молярным количеством реагента обычно получаются два продукта. Один из них образуется за счет участия только одной двойной связи – продукт 1,2-присоединения. Другой продукт получается в результате 1,4-присоединения, при этом молекула ведет себя как единая сопряженная система и присоединение идет по ее «концам».

3.3.2. Полимеризация

Большое промышленное значение имеет полимеризация сопряженных диенов.

Натуральный каучук (мономер – изопрен).

Синтетический каучук (мономер – бутадиен-1,3).

Хлоропреновый каучук (мономер – хлоропрен).

Получение и использование продуктов полимеризации имеет большие экологические последствия.

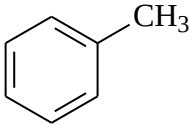
3.4. Арены. Основные понятия. Ароматичность

Название ароматические соединения исторически возникло для группы веществ которые были выделены из природных источников, в основном из приятно пахнущих растительных смол и бальзамов, еще а начале 19 века. В дальнейшем это название укрепилось за большим семейством органических соединений.

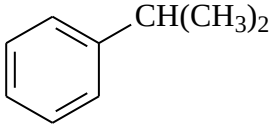
Среди ароматических соединений наибольшее значение имеют вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец. Углеводороды бензольного ряда носят общее название – арены.

Аренами – называются циклические соединения углерода, объединяемые понятием ароматичности, которое обуславливает особые признаки в строении и химических свойствах. Общая формула C_nH_{2n-6}.

Структурным родоначальником углеводородов бензольного ряда является бензол, от которого систематические названия гомологов. Алкильные заместители обозначаются в виде префиксов, а если их два и более, то указывают их положение в бензольном ядре.

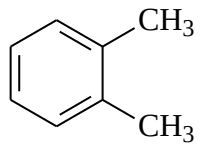


метилбензол (толуол)

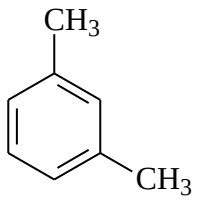


изопропилбензол (кумол)

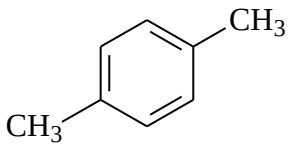
Структурная изомерия гомологов бензола обусловлена как строением углеродного скелета заместителя, так и взаимным расположением заместителей в ядре.



1,2-диметилбензол



1,3-диметилбензол



1,4-диметилбензол

3.5. Способы получения аренов

Многие арены имеют практически важное значение и производятся в промышленных масштабах.

- **Природные источники.** Природный источник аренов – нефть и уголь. Хотя основными компонентами нефти являются насыщенные углеводороды, многие сорта нефти содержат в значительном количестве и ароматические углеводороды. Однако этого количества недостаточно для промышленных потребностей и поэтому разработаны способы ароматизации нефти.

Химическая основа процесса ароматизации заключается в отщеплении водорода с одновременным замыканием цикла.

- **Получение из алкинов.** При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля происходит тримеризация алкина с замыканием цикла, в результате чего с невысоким выходом образуется бензол (1922г., Зелинский Н.Д., Казанский Б.А.)

3.6. Свойства аренов

Свойства аренов обуславливает их строение. По современным представлениям молекула бензола представляет собой правильный плоский шесиугольник. Все атомы углерода находятся в sp^2-гибридизации, и каждый их них образует σ-связи с двумя атомами углерода и одним атомом водорода, лежащие в плоскости цикла. Валентные углы между тремя σ-связями равны 120˚. Лежащие в одной плоскости шесть атомов углерода образуют скелет молекулы. Каждый атом углерода также имеет одну не гибридизованную р-орбиталь, которые распологаются перпендикулярно σ-скелету и параллельно друг другу. При их взаимном перекрывании образуется единое π-електронное облако, т.е. образуется единая сопряженная система.

Совокупность специфических химических свойств, обусловленных особенностями электронного строения сопряженной системы, объединяются понятием ароматичности.

Правило Хюккеля (1831г.) – электронное кольцобудет представлять собой ароматическую систему только в том случае, если число электронов участвующих в круговом сопряжении, равно (4n+2)р π электронов, где n = 1, 2, 3….

Для бензола n=1, поэтому бензол и его многочисленные производные содержат 6р электронов.

Как видим арены относятся к высоко ненасыщенным соединениям, тем не менее, для них не характерны реакции присоединения, свойственные алкенам, алкинам и алкодиенам. Бензол не обесцвечивает бромную воду и не реагирует с перманганатом калия даже при нагревании. Причиной такого поведения является как раз наличие

сопряжения. Поэтому арены охотнее вступают в реакции замещения (S_E) атомов водородв, в результате чего сохраняется ароматическая система.

3.6.1. Реакции электрофильного замещения у аренов

- **Галогенирование.** Бензол не взаимодействует с Cl_2 или Br_2 при обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов.
- **Нитрование.** Нитрование происходит при действии на бензол концентрированной азотной кислоты в присутствии серной кислоты.

Сульфирование. В качестве сульфирующего реагента используется олеум.

- **Алкилирование.** Алкилирование – введение алкильной группы в ароматическое кольцо. Реакцию проводят в присутствии кислот Льюиса.

3.6.2. Реакции замещения у производных бензола

Заместители в бензольном кольце вызывают изменение в распределении π-електронной плотности. Это влияет на ориентацию заместителей, т.е на выбор места атаки электрофильным реагентом по отношению к имеющемуся в кольце заместителю.

В зависимости от проявляемого электронного эффекта (мезомерного и/или индуктивного) заместителем делятся на две группы: электронодонорные и электроноакцепторные. Электронодонорные заместители повышают электронную плотность π-облака бензольного кольца, электроноакцепторные – напротив, понижают ее. В связи с этим все заместители в ароматическом кольце делятся на две группы:

- I рода о- и п-ориентанты, обладают $+I_{эф}$ или $/+M_{эф}/>/- I_{эф}/$

$–NH_2$, –NHR, $–NR_2$, –OH, $–O^-$

$–CH_3$ и другие алкильные группы

–Cl, –Br, –I

- II рода м-ориентанты

–COH, –COOH, $–SO_3H$, $–NO_2$

3.6.3. Реакции присоединения

Реакции присоединения проходят только в жестких условиях. Примером таких реакций может служить гидрирование.

3.6.4. Галогенирование в условиях радикального замещения

3.7. Применение

- сырье химической промышленности, для синтеза различных практически значимых соединений;
- пестициды – фунгициды, бактерициды, фунгициды;
- используются в качестве растворителей.

Вопросы для самоконтроля

1) Напишите структурные формулы диенов состава C_6H_{10} с 1,3- и 1,4- и 2,4-расположением двойных связей.

2) Напишите структурные формулы гомологов бензола состава C_8H_{10} и назовите их.

3) Какие продукты получаются в результате взаимодействия 2-метилпентадиена-1,3 с хлороводородом? Назовите их.

4) Какие заместители в бензольном кольце проявляют $+M_{эф}$? В какие положения они ориентируют вновь вступающие группы?

5) Напишите схему реакции нитрования хлоробензола. Укажите взаимное расположение заместителей в полученном соединении.

6) Напишите схему реакции сульфирования толуола. Укажите взаимное расположение заместителей в полученном соединении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1 **Грандберг И.И.** Органическая химия. М.: Дрофа. 2010. - 323 с.

2. Сергеева И.В, Яковлева Е.В., Сердюкова Т.Н., Голубева Е.А., Гусакова Н.Н. Органическая химия: учебное пособие/ И.В. Сергеева, Е.В. Яковлева, Т.Н. Сердюкова, Е.А. Голубева, Н.Н. Гусакова. – Саратов: Амирит, 2015. – 190 с.

Дополнительная

1. **Артеменко А.И.** Органическая химия. М.: Высшая школа. 2010. - 431 с.

2. **Зубарян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Тюкавкина М.А.**Основы органической химии. М.: Дрофа. 2006. – 397 с.

3. **Березин Б.Д., Березин Д.В.** Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 1999. – 389 с.

4. Журналы: «Химия и жизнь», «Агрохимия», «Агрохимический вестник», «Экологический вестник России».

Лекция №4

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ. СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ

4.1. Классификация, изомерия галогенпроизводных

Галогенпроизводными называются производные **углеводородов**, в которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогена.

Галогенпроизводные очень разнообразны и существует несколько признаков по которым эти соединения можно классифицировать.

- фторо-, хлоро-, бромо-, йодопроизводные в зависимосит от характера галогена:

$CH_3—Cl$ $\qquad$ $CH_3—CH_2—Br$ $\qquad$ $CH_3—\underset{\underset{I}{|}}{CH}—CH_3$

хлористый метил $\qquad$ бромоэтан $\qquad$ 2- йодпропан

- моно-, ди-, полигалогенпроизводные по числу атомов галогена в малекуле:

CH_2Cl_2 $\qquad$ $CHCl_3$ $\qquad$ $Cl_3C—CCl_3$

хлористый метилен $\qquad$ хлороформ $\qquad$ перхлорэтан

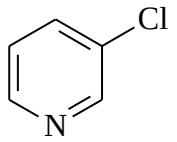
- первичные, вторичные, третичные по характеру атома углерода, с которым связан галоген:

$H_3C—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_2-Cl$ $\qquad$ $H_3C—\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}—CH_2-CH_3$

1-хлоро-2-метилпропан первичный $\qquad$ 2-хлоро-2-метилбутан третичный

- алифатические (предельные, этиленовые, ацетиленовые), ароматические, гетероциклические по характеру радикала

$CH_3—\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CH_2$



2-хлоропропен $\qquad$ 3-хлоропиридин

Для галогенпроизводных углеводородов характерна структурная изомерия, которая является следствием изомерии углеродного скелета и положением атома галогена.

Многие из галогенпроизводных очень токсичны, работа с ними требует строгого соблюдения правил техники безопасности.

4.2. Способы получения галогенпроизводных

Галогенпроизводные очень доступные соединения. В промышленности их получают из индивидуальных углеводородов или продуктов крекинга нефти или продуктов перегонки нефти действием галогенов или галогенводородов по схемам, рассмотренным в лекциях №1, 2, 3.

- **Галогенирование углеводородов.** Радикальное хлорирование алканов (Лекция №1) является промышленным способом получения галогеналканов и редко используются в лабораторных условиях.

- **Присоединение галогенводородов к ненасыщенным углеводородам.** Алкены и алкины взаимодействуют с галогенводородами по механизму электрофильного присоединения (Лекция №2). Из алкинов соответственно могут быть получены либо моногалогенпроизводные ненасыщенных углеводородов, либо дигалогензамещенные насыщенных углеводородов.

- **Присоединение галогенов к ненасыщенным углеводорода.** В результате присоединения галогенов к алкенам по двойной связи образуются дигалогенпроизводные, а к алкинам в результате присоединения двух молекул галогена образуются тетрагалогенпроизводные (Лекция №2).

- **Галогенирование производных бензола.** В результате реакции электрофильного замещения, в присутствии катализаторов, получают производные ароматических углеводородов.

4.3. Особенности химических свойств. Реакции нуклеофильного замещения

Реакционным центром галогенпроизводных является полярная связь С-Гал. В результате смещения электронной плотности этой связи в сторону более электроотрицательного галогена. В результате чего на атома углерода образуется большой частично положительный заряд, и поэтому атом углерода может подвергаться атаке отрицательно заряженной (нуклеофильной) частицы. Подобные реакции носят название нуклеофильного замещения.

Примеры нуклеофильных реакций:

4.3.1. Взаимодействие с водными растворами щелочей

Результатом замещения атома галогена на гидроксильную группу является образование спиртов. Эта реакция называется гидролизом.

$$\underset{\text{бромистый метил}}{CH_3—Br} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{метанол}}{H_3C—OH} + NaBr$$

4.3.2. Взаимодействие со спиртами

Взаимодействие со спиртами приводит к образованию простых эфиров.

$$\underset{\text{бромоэтан}}{H_3C—CH_2—Br} + \underset{\text{этанол}}{H_3C—CH_2—OH} \longrightarrow \underset{\text{диэтиловый эфир}}{CH_3—H_2C—O—CH_2—CH_3} + NaBr$$

4.3.3. Взаимодействие с солями карбоновых кислот

Взаимодействие с солями карбоновых кислот приводит к образованию сложных эфиров.

4.3.4. Взаимодействие с цианидами

Взаимодействие с цианидами приводит к образованию нитрилов карбоновых кислот.

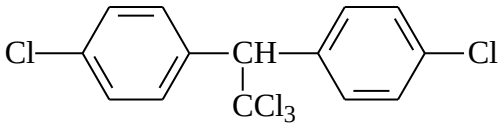
4.3.5. Реакционная способность ненасыщенных галогенпроизводных

Галогенпроизводные, в которых галоген находится при двойной связи не вступают в реакцию нуклеофильного замещения, т.к положительный мезомерный эффект проявляемый атомом галогена в сопряженной системе, уменьшает заряд на атоме углерода, связанного с галогеном, а также увеличивает энергию связи С-Гал и галоген теряет способность замещаться на нуклеофил.

4.4. Применение

- Галогенсодержащие пестециды.

Долгое время самым распространенным инсектицидом был ДДТ, изобретенный Мюллером в 1948 г. и получивший за него премию:



дихлородифенилтрихлороэтан

Какая будет у него реакционная способность? Как видим из его строения – это соединение не способно гидролизоваться в природных условиях, поэтому при попадании в почву, сточные воды оно не распадается а накапливается в неизменном виде.

Требование к современным пестицидам: малотоксичны и легко разлагающиеся в природных условиях.

- Антипирены (противопожарные средства): используется негорючесть полигалогензамещенных углеводородов.
- Растворители.

4.5. Спирты, фенолы

Спиртами называются производные углеводородов, в молекулах которых содержатся одна или несколько гидроксильных групп, связанных с насыщенными атомами углерода. Если гидроксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом – называются **фенолами.**

ОН- гидроксигруппа.

4.6. Классификация, нахождение в природе

- По числу гидроксильных групп спирты делятся на одноатомные и многоатомные.

- В зависимости от того, при каком атоме углерода находится ОН – группа, спирты подразделяются на первичные, вторичные и третичные.

Этиловый спирт в малой концентрации присутствует в воздухе, почвенном растворе как продукт спиртового брожения постоянно идущего в природе. Обычно этанол содержится и в крови, также в малых количествах (0.001%).

Ненасыщенные спирты являются составной частью многих душистых эфирных масел. Ненасыщенным природным спиртом является фитол – составная часть хлорофилла (зеленого фермента растений).

$$CH_3(\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_2)_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH$$

Глицерин в виде сложных эфиров высших карбоновых кислот входит в состав растительных и животных жиров и масел.

Одноатомные фенолы встречаются в природе, как в свободном виде, так и в виде производных. Сам фенол в качестве продукта нормального обмена веществ содержится в моче человека и животных. Из природных фенолов известны, например, тимол, входящий в состав масла душистого чабреца, тимьяна, карвакрол – составная часть тминового масла.

4.7. Способы получения

Исходными веществами для получения ненасыщенных спиртов служат ненасыщенные углеводороды, галогенпроизводные и карбонильные соединения, и полисахариды.

- **Гидратация алкенов.** Это один из наиболее важных промышленных способов получения низших спиртов (этанола, изопропилового спирта).
- **Гидролиз галогенпроизводных.** Этот способ используется для получения спиртов в лабораторной практике (см. Лекцию №4, пункт 4.3.1.)
- **Гидрирование карбонильных соединений.** При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, при восстановлении кетонов – вторичные.
- **Брожение углеводсодержащего сырья.** Путем брожения углеводсодержащего сырья получают этанол: этанол полученный брожением винограда, ягод, злаков и т.д. используется для приготовления алкогольных напитков и в медицине, а в для промышленных целей используют этанол полученный гидролизом и брожением древесины.

4.8. Особенности химических свойств

Следствием большой электроотрицательности атома кислорода в молекуле спирта является поляризация связей С-О и О-Н. На атоме водорода и атоме углерода связанных с атомом кислорода возникает частично положительный заряд. В результате чего связи С-О и О-Н склонны к гетеролитическому разрыву, поэтому для спиртов характерны реакции нуклеофильного замещения.

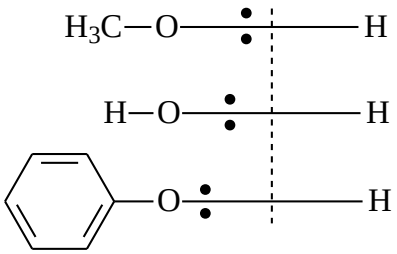
4.8.1. Кислотность и основность

В классическом смысле кислоты – вещества, которые в воде диссоциируют с образованием катиона водорода. Бренстед и Лоури дали более широкое определение и

для кислот и для оснований: кислоты – соединения способные отдавать протон, а основание – соединение способное связывать (принимать) протон.

$$\underset{\text{кислота}}{H_3C{-}O{-}H} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{основание}}{H_3C{-}O^-}$$

Рассмотрим некоторые вещества и расставим их в ряд по усилению кислотных свойств.



В метаноле в результате действия положительного индуктивного эффекта радикала метила электронная пара связи О-Н, находится ближе к атому водорода чем в молекуле воды, что затрудняет отрыв катиона водорода по сравнению с водой, поэтому кислые свойства у спиртов слабее чем у воды. У фенолов же из-за положительного мезомерного эффекта атома кислорода группы ОН, своя электронная пара втягивается в общее сопряжение ароматического кольца, что понижает электронную плотность на атоме кислорода. В результате чего атом кислорода начинает притягивать себе электронную плотность связи О-Н, что увеличивает поляризацию этой связи и облегчает отрыв катиона водорода и соответственно усиливает кислотные свойства.

При накоплении гидроксильных групп, кислые свойства спиртов увеличиваются, т.е диолы и триолы являются более сильными кислотами чем одноатомные спирты.

Так как одноатомные спирты являются слабыми кислотами, то они способны взаимодействовать с активными металлами, а с основаниями (щелочами) не способны.

Фенолы являются более сильными кислотами, что доказывает их способность взаимодействовать с основаниями активных металлов.

Многоатомные спирты взаимодействуют не только со щелочами, но и с основаниями тяжелых металлов (Взаимодействие с гидрооксидом меди является качественной реакцией на многоатомные спирты).

Такие комплексы не разрушаются ни кислотами, ни щелочами. В таком виде тяжелые металлы передвигаются от корней растений к листьям.

4.8.2. Образование простых эфиров

4.8.3. Образование сложных эфиров

4.8.4. Взаимодействие с галогеноводородами

Реакции замещения гидроксильной группы не возможны для фенолов, так как в результате действия положительного мезомерного эффекта атома кислорода оксигруппы электроны атома кислорода входят в общее сопряжение ароматической системы, поэтому укорачивается связь С-О и нуклеофильная частица не может подойти для атаки.

4.8.5. Реакции окисления

Первичные спирты сильными окислителями (Cr_2O_3) окисляются до альдегидов, а затем до карбоновых кислот, вторичные спирты – до кетонов, третичные спиты – сначала дегидратируются, далее рвется углерод углеродная связь.

4.9. Применение

- Спирты являются хорошими растворителями
- Диолы (этиленгликоль) используются в качестве антифризов

- Лекарственные препараты
- Исходные соединения для синтеза пестицидов.

Вопросы для самоконтроля

1) Какой электронный эффект проявляет атом галогена в галогеналканах? Покажите распределение электронной плотности в молекулах 2-фторопропана, 2-бромо-2-этилгексана.
2) Напишите схему реакции дегидробромирования 2-бромо -2-мнтилбутана. Покажите действие правила Зайцева.
3) Напишите схему реакции 1-хлоропропана с цианидом калия. Назовите продукт реакции.
4) Какое соединение образуется в результате взаимодействия пропанола-1 с бромоводородом?
5) Напишите схему межмолекулярной дегидратации пропанола-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Грандберг И.И.** Органическая химия. М.: Дрофа. 2010. - 323 с.
2. Сергеева И.В, Яковлева Е.В., Сердюкова Т.Н., Голубева Е.А., Гусакова Н.Н. Органическая химия: учебное пособие/ И.В. Сергеева, Е.В. Яковлева, Т.Н. Сердюкова, Е.А. Голубева, Н.Н. Гусакова. – Саратов: Амирит, 2015. – 190 с.

Дополнительная

1. **Артеменко А.И.** Органическая химия. М.: Высшая школа. 2010. - 431 с.
2. **Зубарян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Тюкавкина М.А.**Основы органической химии. М.: Дрофа. 2006. – 397 с.
3. **Березин Б.Д., Березин Д.В.** Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 1999. – 389 с.
4. Журналы: «Химия и жизнь», «Агрохимия», «Агрохимический вестник», «Экологический вестник России».

Лекция №5

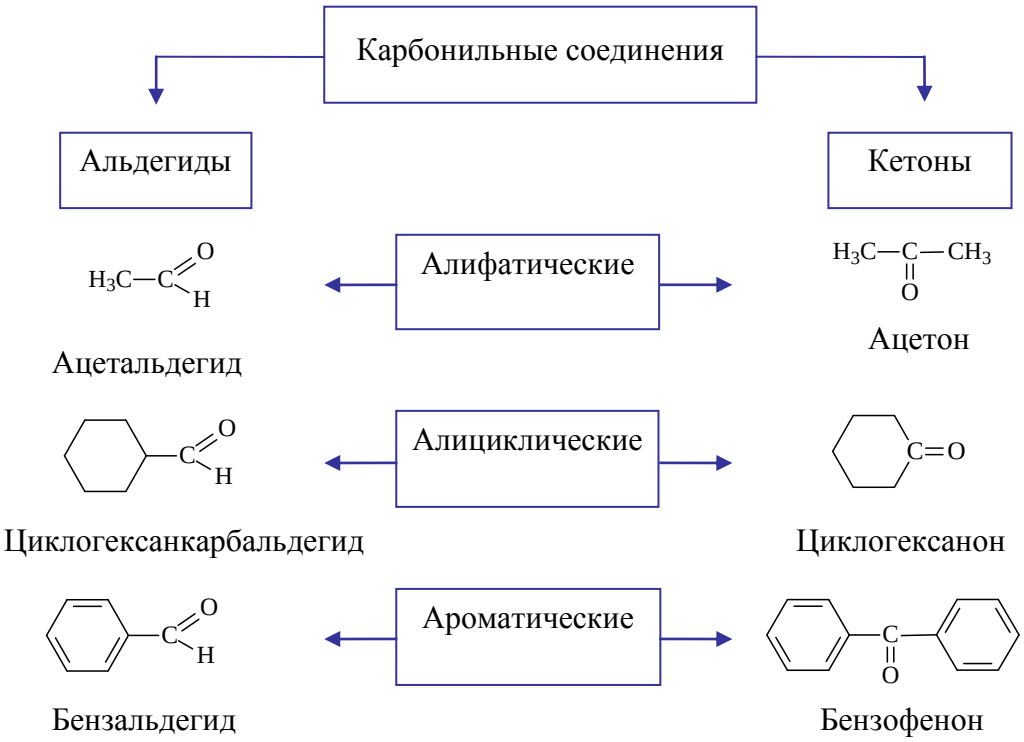
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

5.1. Карбонильные соединения. Классификация, номенклатура и изомерия

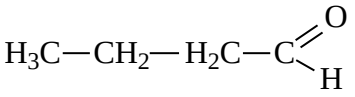
Альдегидами называют соединения, в которых карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода. Общая формула класса R-COH.

Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами. Общая формула класса $R\text{-}CO\text{-}R^1$.

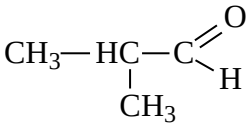
Для альдегидов и кетонов часто используется название оксосоединения, так как =C=O (кислород связанный двойной связью) называется оксогруппой.



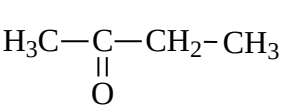
Для алифатических альдегидов характерна структурная изомерия, обусловленная изомерией углеводородного радикала. Для кетонов возможна как изомерия углеродной цепи, так и изомерия положения карбонильной группы. Так же для этих соединений характерна межклассовая изомерия.



бутаналь



2-метилпропаналь



бутанон-2

5.2. Способы получения

Альдегиды и кетоны по степени окисления занимают промежуточное положение между углеводородами и спиртами с одной стороны и карбоновыми кислотами и их производными – с другой. Поэтому для получения карбонильных соединений соответственно используют методы либо окисления, либо восстановления соединений названных выше классов.

5.2.1. Окисление алкенов

Одним из современных промышленных способов получения альдегидов и кетонов является окисление алкенов хлоридом палладия в присутствии хлорида меди и кислорода воздуха – Вакер-процесс.

5.2.2. Гидролиз гем-галогенпроизводных

В результате гидролиза гем- дигалогензамещенных образуются карбонильные соединения. Из первичных дигалогенпроизводных образуются альдегиды, из вторичных – кетоны.

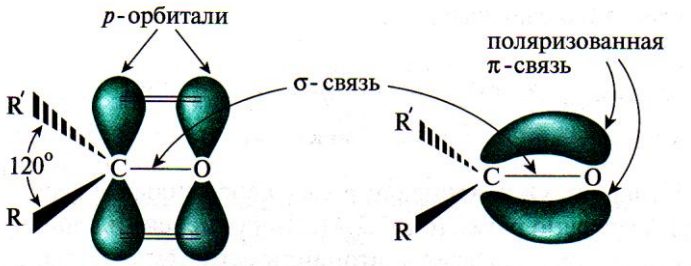
5.2.3. Окисление спиртов

Окисление спиртов в карбонильные соединения было рассмотрено ранее (см. лекцию № 4 пункт 4.8.5.). При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных спиртов – кетоны, в качестве окислителей используются соединения хрома (VI).

5.3. Химические свойства оксосоединений

Химия альдегидов и кетонов исключительно многообразна. Реакции, в которые они способны вступать, позволяют получать вещества многих классов.

Химические свойства оксосоединений определяются наличием карбонильной группы.



Атомы углерода и кислорода карбонильной группы находятся в состоянии sp^3-гибридизации и связаны σ и π-связями, составляющими двойную связь. Высокая электроотрицательность атома кислорода способствует сильной поляризации связи C=O. Атом углерода карбонильной группы несет частично положительный заряд. Наибольший вклад в поляризацию связи C=O вносит более подвижные электроны π-связи. В связи с этим оксосоединения могут подвергаться атаке нуклеофильных частиц. В зависимости от характера нуклеофильного реагента протекают реакции присоединения или замещения.

5.3.1. Взаимодействие со спиртами

Спирты обратимо присоединяются к альдегидам и кетонам с образованием полуацеталей. Полуацетали обычно не выделяют из-за их неустойчивости, при взаимодействии со второй молекулой спирта полуацетали превращаются в ацетали.

5.3.2. Присоединение синильной кислоты

В этой реакции оксосоединения взаимодействуют с углеродсодержащим нуклеофилом $^-C{\equiv}N$, в результате чего образуются гидроксинитрилы.

Гидроксинитрилы – соединения, содержащие в малекуле гидроксильную группу и цианогруппу.

В результате реакции происходит удлинение углеродной цепи. Гидроксинитрилы служат исходными соединениями для синтеза α-оксикарбоновых кислот.

5.3.3. Взаимодействие с гидразином и гидроксиламином

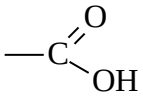
Гидразин и гидроксиламин являются сильными нуклеофильными реагентами, в отличие от выше рассмотренных реагентов, поэтому реакции протекают по механизму замещения. Особенностью этих реакций является то, что на первой стадии также происходит присоединение, но в данном случае реакция на этом не останавливается и происходит отщепление воды.

5.3.4. Реакции окисления

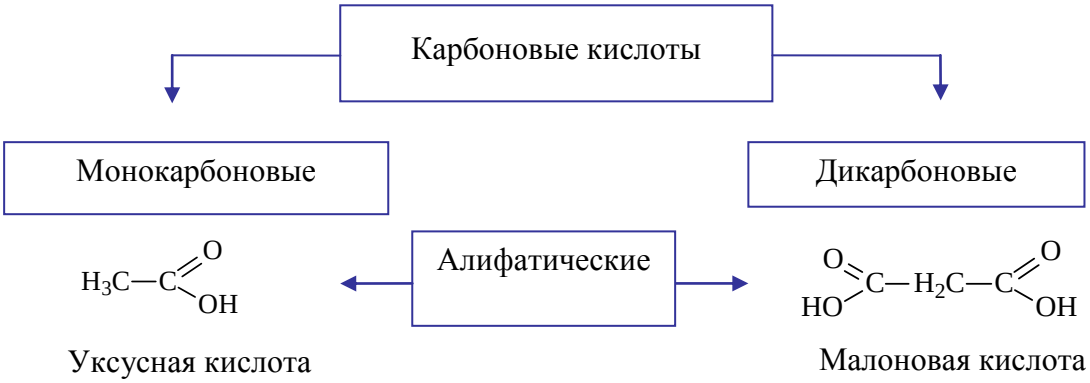
К действию окислителей альдегиды и кетоны относятся по-разному. Альдегиды легко окисляются различными окислителями, в том числе и кислородом воздуха, в карбоновые кислоты. Кетоны значительно более устойчивы к действию окислителей. В жестких условиях при их окислении происходит расщепление углеродного скелета и образуется набор карбоновых кислот с меньшим числом атомов углерода.

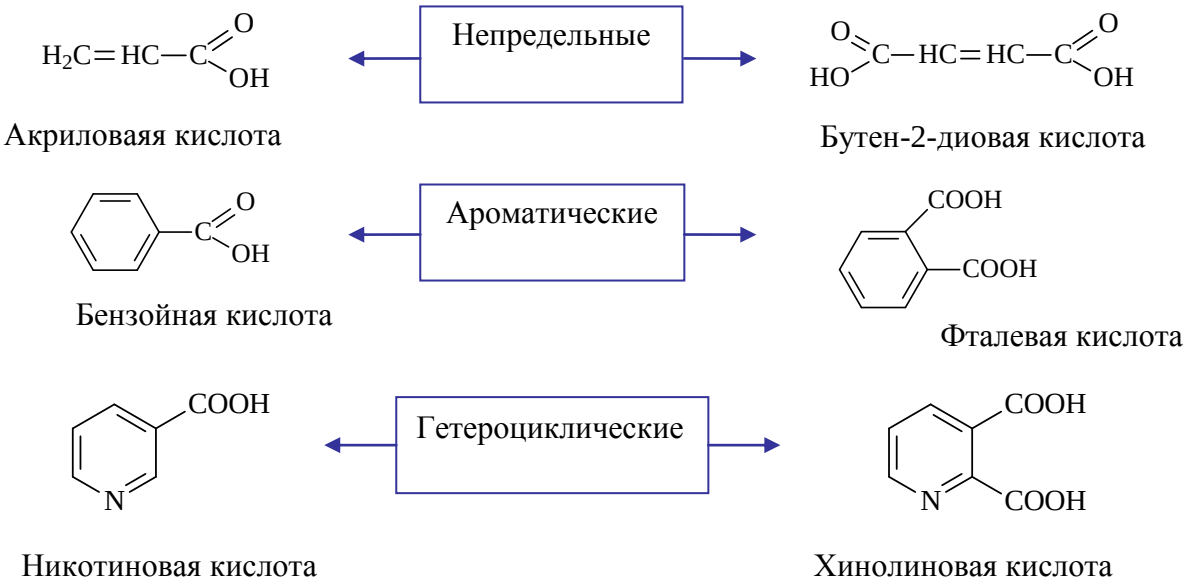
5.4. Карбоновые кислоты

Карбоновыми кислотами называются соединения, содержащие карбоксильную группу:



По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на монокарбоновы, или одноосновные (содержат одну карбоксильную группу), дикарбоновые, или двухосновные (содержат две карбоксильных группы), поликарбоновые или многоосновные (могут содержать три или более карбоксильных групп). В зависимости от строения углеводородного радикала карбоновые кислоты могут быть алифатические, непредельные, ароматические, гетероциклические.





5.5. Способы получения карбоновых кислот

Карбоновые кислоты – продукты многотонажного производства. Атом углерода в карбоксильной группе находится в более окисленном состоянии, чем в углеводородах, спиртах и оксосоединениях, поэтому для получения карбоновых кислот используют реакции окисления соединений перечисленных классов.

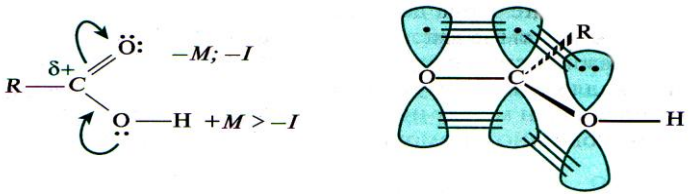
Отдельно стоящий способ получения карбоновых кислот – гидролиз нитрилов.

5.5.1. Гидролиз нитрилов

Алифатические и ароматические нитрилы гидролизуются в кислой среде с образованием карбоновых кислот. Исходные нитрилы получаются, например, из алкилгалогенидов.

5.6. Особенности химических свойств карбоновых кислот, получение производных

Химические свойства карбоновых кислот обусловлены наличием карбоксильной группы, в отличии от изученных ранее функциональных групп, имеет более сложное строение. Качественное отличие ее состоит в том, что внутри самой группы имеется сопряжение.



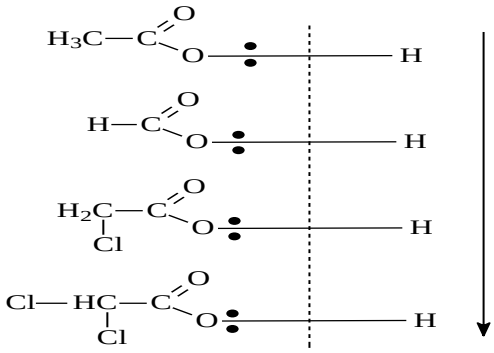
Сопряжение осуществляется за счет взаимодействия р-орбиталей атома кислорода группы –ОН с π-связью карбонильной группы. В результате происходит делокализация (обобществление) неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы и электронов π-связи карбонильной группы, т.е. р,π-сопряжение. Электронная плотность в р,π-сопряженой системе смещена в сторону электроотрицательного атома кислорода карбонильной группы.

При таком электронном строении связь О-Н оказывается сильно поляризованной, что обуславливает появление в карбоксильной группе кислотного центра. Кроме, того, в карбоксильной группе имеется электрофильный центр, им является атом углерода.

5.6.1. Кислотные свойства

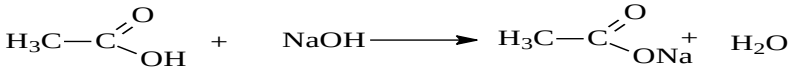
Кислотные свойства карбоновых кислот связаны со способностью атома водорода карбоксильной группы, отщепляться в виде протона.

Сравним по силе некоторые карбоновые кислоты: сила кислот будет зависеть от частично положительного заряда на атома углерода карбонильной группы, т.е. чем выше этот частично положительный заряд тем выше сила кислоты. А значит, сила кислот зависит от строения углеводородного радикала. Электронодонорные заместители уменьшают частично положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы и соответственно уменьшают силу кислоты, а электроноакцепторные заместители, наоборот увеличивают частично положительный заряд и соответственно увеличивают силу кислот (т.е. стрелка указывает увеличение кислотных свойст карбновых кислот).



Ненасыщенные алифатические и ароматические кислоты обладают несколько большей кислотностью, чем насыщенные алифатические кислоты.

Кислотные свойства проявляются при взаимодействии карбоновых кислот с сильными основаниями с образованием солей, т.е. реакции нейтрализации.



уксусная кислота ацетат натрия

5.6.2. Образование производных

- **Образование сложных эфиров.** При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами образуются сложные эфиры, а сама реакция называется реакцией этерификации. Катализируется данная реакция сильными кислотами (например, серная кислота)
- **Получение галогенангидридов.** Наибольшее значение среди галогенангидридов имеют хлорангидриды, которые образуются при действии на карбоновые кислоты хлорида фосфора (V).
- **Получение ангидридов кислот.** При нагревании карбоновых кислот с оксидом фосфора(V) образуются ангидриды кислот.
- **Получение амидов кислот.** При взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком получаются амиды. Вначале образуются аммониевые соли карбоновых кислот. При нагревании аммониевые соли теряют воду и превращаются в амиды.

5.7. Применение

- Одним из важных производных кислот является мочевина – амид угольной кислоты. Мочевина усиливает рост растений, но при хранении, или воздействии температур из мочевины образуется биурет – ингибитор роста растений.

- Производные карбоновых кислот используются в качестве пестицидов, жаропонижающих в медицине, душистых веществ.

Вопросы для самоконтроля

1) Почему для оксосоединений наиболее характерны реакции, протекающие по механизму нуклеофильного присоединения?
2) Напишите структурные формулы изомерных альдегидов и кетонов состава C_4H_6O и назовите их.
3) Напишите схему реакции образования полуацеталя из пропанона и пропанола.
4) Какие спирты нужно окислить чтобы получить следующие кислоты: 2-метилбутановую кислоту, 2,3-диметилпентановую кислоту?
5) Напишите уравнение реакции получения сложного эфира из метанола и пентановой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Грандберг И.И.** Органическая химия. М.: Дрофа. 2010. - 323 с.
2. Сергеева И.В, Яковлева Е.В., Сердюкова Т.Н., Голубева Е.А., Гусакова Н.Н. Органическая химия: учебное пособие/ И.В. Сергеева, Е.В. Яковлева, Т.Н. Сердюкова, Е.А. Голубева, Н.Н. Гусакова. – Саратов: Амирит, 2015. – 190 с.

Дополнительная

1. **Артеменко А.И.** Органическая химия. М.: Высшая школа. 2010. - 431 с.
2. **Зубарян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Тюкавкина М.А.**Основы органической химии. М.: Дрофа. 2006. – 397 с.
3. **Березин Б.Д., Березин Д.В.** Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 1999. – 389 с.

Лекция № 6

ОКСИКИСЛОТЫ. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

6.1. Общие представления, классификация

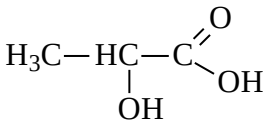
Окси- и оксокислоты – это полифункциональные соединения, являющиеся производными углеродов и содержащие кроме карбоксильной группы (-COOH), карбоксильную (-OH) или карбонильную (C=O).

Окси- и оксокислоты имеют колоссальное значение в биохимических процессах, связанных с превращением сахаров в живых организмах. Их превращение сопровождается выделением большого количества тепла, необходимого для жизнедеятельности организмов.

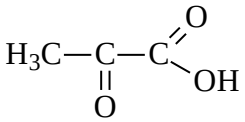
Они различаются по основности – количеству карбоксильных групп и атомности – общем количестве гидроксильных групп.

По взаимному расположению функциональных групп кислоты делятся на α,β,γ-кислоты.

α-кислоты

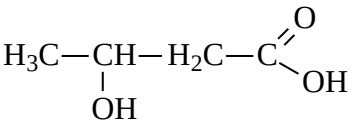


молочная кислота



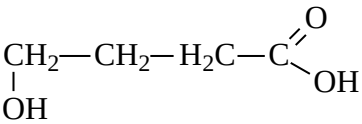
пировиноградная кислота

β-кислоты



β-оксимаслянная кислота

γ-кислоты



γ-оксимаслянная кислота

6.2. Оптическая изомерия

Исследователями был проведен эксперимент – через растворы различных веществ пропускали луч плоскополяризованного света. В результате было установлено, что при прохождении плоскополяризованного света через растворы одного и того же соединения происходило отклонение плоскости поляризации влево или вправо на тот же по величине угол α. Такие соединения получили название оптически активные, а значение угла α, приведенное к стандартным условиям, представляет собой константу оптически активного вещества и называется удельным вращением [α]. Левое вращение обозначается знаком (-), правое – знаком (+), а изомеры называются соответственно лево- и правовращающими.

В чем же причина? Было установлено, что оптическая активность связана с различиями в пространственном расположении атомов в молекулах веществ, имеющих одинаковый состав и строение. В виде оптических изомеров (энантиомеров) могут существовать только хиральные молекулы.

Хиральность – это свойство объекта быть не совместимым со своим зеркальным отображением.

Хиральными объектами являются левая и правая руки, ступни, такие предметы как перчатки, ботинки. Эти парные предметы представляют собой объект и его зеркальное отображение. Такие предметы не могут быть полностью совместимы друг с другом.

В то же время множество окружающих нас предметов совместимы со своим зеркальным отображением, т.е. являются ахиральными объектами. Например, тарелки ложки, столы и т.д.

Органические молекулы тоже делятся на хиральные и ахиральные.

В тетраэдрической молекуле метана атом углерода связан с одинаковыми заместителями (четыре атома углерода). Через каждую пару связей С-Н можно провести плоскость симметрии (рис. 1а) рассекающую молекулу на зеркально одинаковые половины.

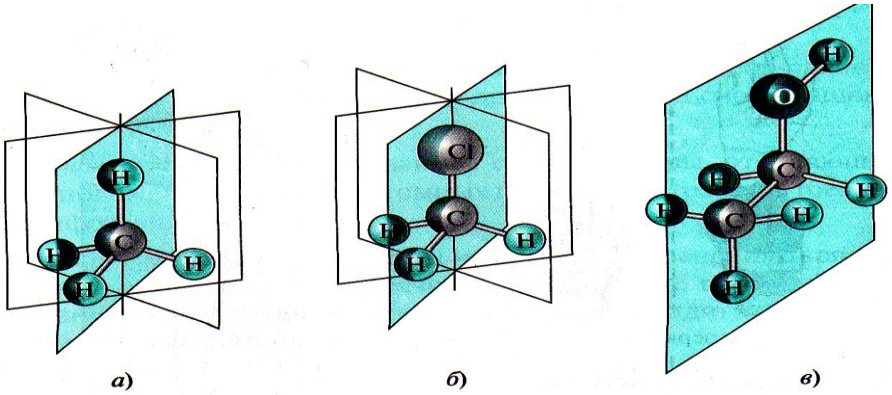


Рис. 6.1. Плоскости симметрии в ахиральных молекулах

Наличие плоскостей симметрии означает, что молекула метана ахиральна. По мере замены атомов водорода в метане разными заместителями число плоскостей симметрии будет уменьшаться. Так молекула хлористого метила (рис. 1б) имеет уже три плоскости симметрии, а молекула этанола (рис. 1в) всего одну.

Заменив в молекуле этанола еще один атом водорода на этильную группу, получим молекулу бутанола-2 (рис. 2), не имеющую плоскостей симметрии, т.е. молекула хиральна. И совместить энантиомеры невозможно.

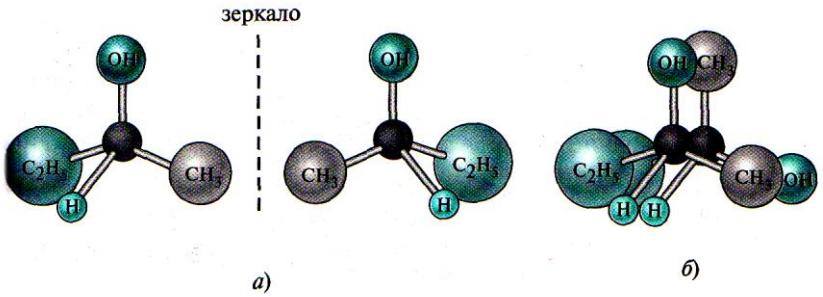


Рис. 6.2. Энантиомеры бутанола-2 и их несовместимость в пространстве

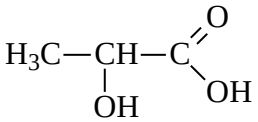
Энантиомеры – это стереоизомеры, относящиеся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное отображение.

Для хиральных молекул характерно наличие одного или более центра хиральности. В качестве центра хиральности выступает асимметрический атом углерода и обозначается «*» звездочкой.

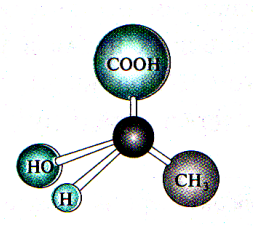
Асимметрическим называется атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями.

6.2.1. Проекционные формулы Фишера

Для изображения оптических изомеров на плоскости используют проекционные формулы Фишера.



молочная кислота

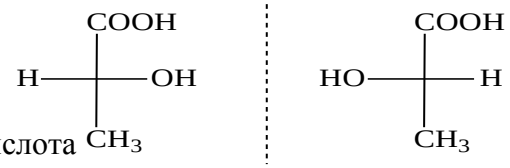


Молекулу располагают в пространстве так, чтобы цепь атомов углерода оказалась в вертикальном положении, а атом старшей функциональной группы оказался сверху. Связи с неуглеродными заместителями (H, OH) должны быть направлены к наблюдателю.

После этого осуществляют проецирование на плоскость. Символ асимметрического атома углерода в проекционной формуле опускается, под ним понимают точку пересечения вертикальной и горизонтальной линии.

Неукоснительно должно выполнятся требование: связи образующие на проекции горизонтальную линию, должны быть направлены в сторону наблюдателя, а вертикальные связи – в пространстве за плоскость чертежа.

Существует D,L-система обозначения конфигурации. Отнесение оптически активных соединений к D- или L-стехиометрическому ряду производится путем сравнения конфигурации их асимметрического атома с конфигурацией D- или L-глицеринового альдегида, который принят за стандарт для определения относительной конфигурации. Например, у одного из энантиомеров молочной кислоты (I) в проекционной формуле группа OH находится слева, как у L-глицеринового альдегида, поэтому энантиомер (I) относится к L-ряду. Из аналогичных соображений энантиомер (II) относится к D-ряду.



II D-молочная кислота

I L-молочная кислота

Важно отметить, что L-глицериновый альдегид имеет левое вращение, а L-молочная кислота – правое, и это не единичный случай. Знак вращения плоскости поляризации не связан с принадлежностью к стехиометрическому ряду.

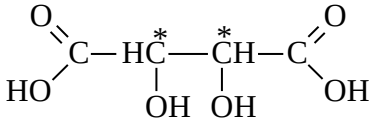
6.2.2. Стереоизомерия винных кислот

В молекулах многих органических веществ содержится два и более асиммет-рических атомов углерода. При этом возрастает число оптических изомеров, которое вычисляется по формуле Фишера:

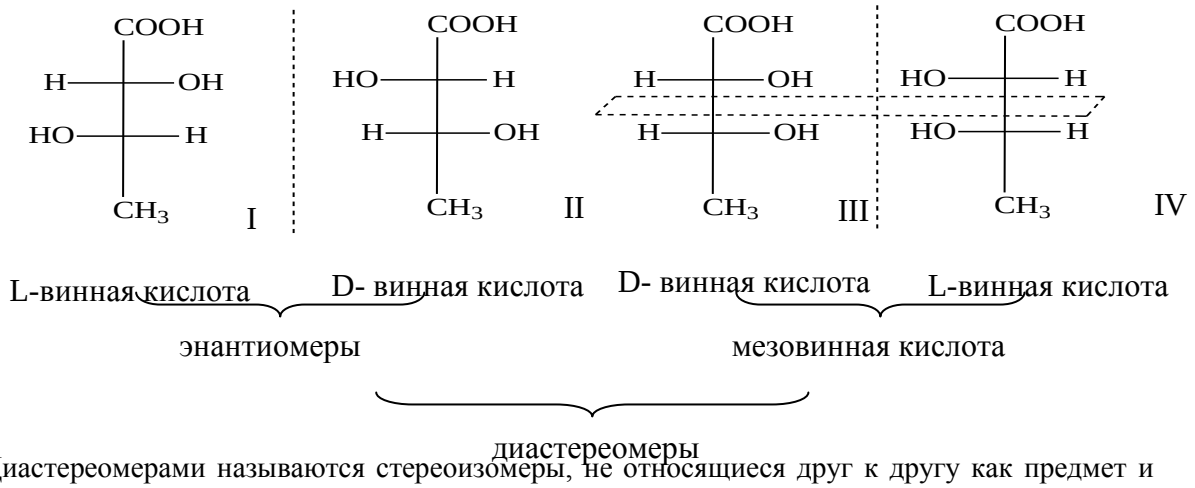
$$N = 2^n,$$

где n – число асимметрических атомов углерода.

Рассмотрим строение 2,3-диоксибутановой кислоты: имеет два асимметрических атома углерода и, следовательно, должна существовать в виде четырех (2^2) оптических изомеров.



зеркало зеркало



Диастереомерами называются стереоизомеры, не относящиеся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное отображение, т.е. не являющиеся энантиомерами.

Формулы III и IV не являются парой энантиомеров, это формулы одного и тогоже соединения – оптически не активной мезовинной кислоты. Плоскость симметрии делит молекулу на две зеркально-идентичные части. Отсутствие оптической активности у мезовинной кислоты упрощенно можно объяснить тем, что левое вращение одной части молекулы компенсируется правым вращением другой части.

6.3. Способы получение оксо- и оксикислот

Оксо- и окси кислоты получают, как правило, из таких соединений, которые уже содержат одну из двух функциональных групп – либо карбоксильную, либо гидроксильную (карбонильную).

6.3.1. Гидролиз галогенпроизводных карбоновых кислот

Исходные соединения уже имеют в молекуле карбоксильную группу. Гидроксильная группа вводится с помощью щелочного гидролиза.

6.3.2. Гидролиз α-гидроксинитрилов

Исходные соединения, образующиеся в результате нуклеофильного присоединения цианидов к альдегидам или кетонам, содержат при одном и том же атоме углерода гидроксильную и нитрильную группу. Нитрильная группа путем кислотного гидролиза превращается в карбоксильную.

6.3.3. Окисление оксикислот

Оксокарбоновые кислоты могут быть получены при окислении оксикислот.

6.4. Особенности химических свойств оксо- и оксикислот

Оксо- и оксикарбоновые кислоты проявляют свойства, характерные как для карбоновых кислот, так и для спиртов и карбонильных соединений. Кроме того, у них появляется ряд специфических свойств.

6.4.1. Специфические свойства оксикислот

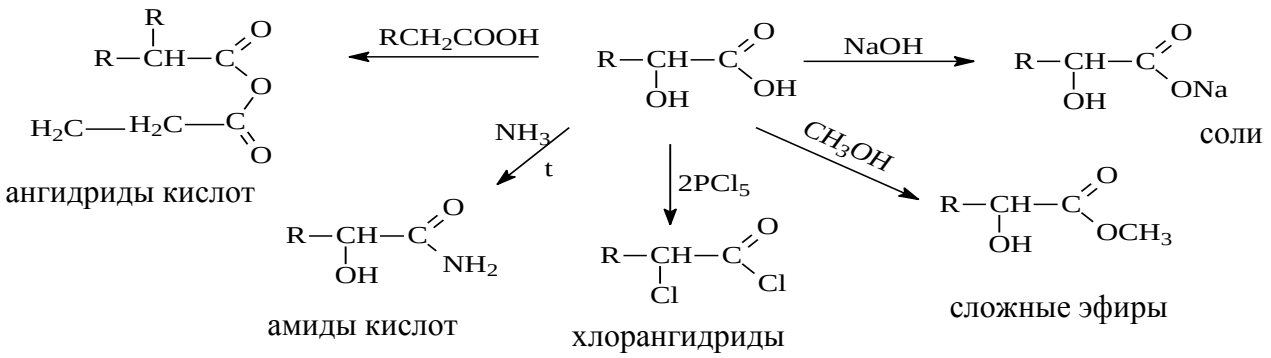
У оксикарбоновых кислот проявляются специфические свойства, обусловленные одновременным присутствием в молекуле двух разных функциональных групп. Химическое поведение кислот сильно зависит от взаимного расположения этих групп. Поэтому α-, β-, γ-оксикислоты при нагревании подвергаются разным превращениям.

α-Оксикислоты при нагревании вступают в реакцию этерификации, происходящую между двумя молекулами с образованием лактидов.

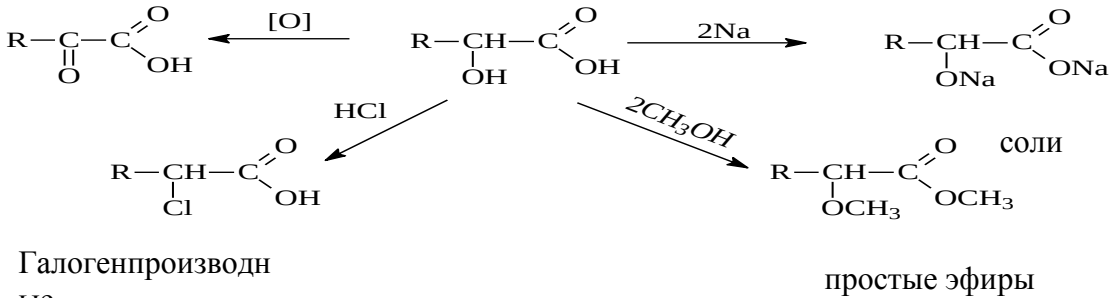
β-Оксикислоты при нагревании вступают в реакцию дегидратации с образованием α,β-ненасыщенных карбоновых кислот.

γ-Оксикислоты при нагревании вступают в реакцию этерификации с образованием циклических сложных эфиров – лактонов.

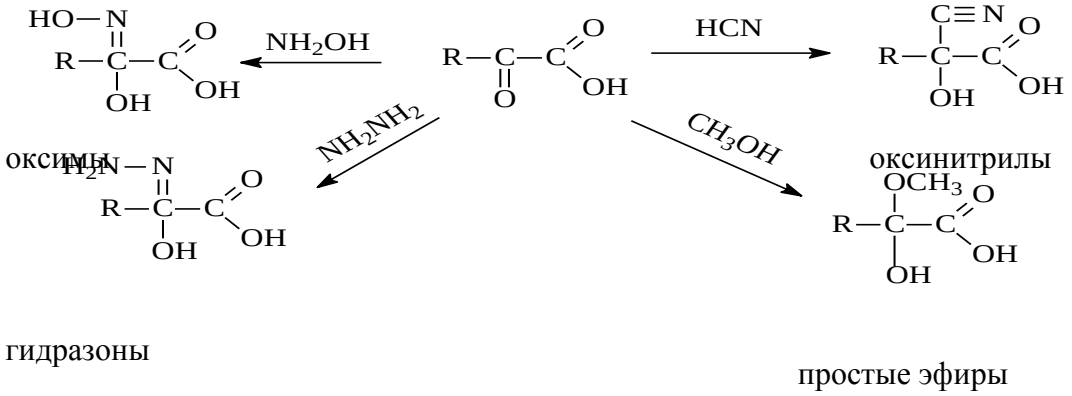
6.4.2. Реакции карбоксильной группы



6.4.3. Реакции по гидроксильной группе



6.4.4. Реакции по карбонильной группе



Вопросы для самоконтроля

1) Дайте определение понятия «стериоизомеры»

2) Дайте определение понятия «энантиомеры». Какой атом углерода называется асимметрическим?

3) Выберите соединения способные существовать в виде энантиомеров: а) 2-метилпропанол-1, б) пентанол-2, в) 2-хлоропропановая кислота, г) 2-аминопропановая кислота.

4) Постройте проекционные формулы Фишера энантиомеров 2-амино-3-оксипропановой кислоты, 2-хлоропропановой кислоты. Отнесите их D- или L-стериохимическим рядам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Грандберг И.И.** Органическая химия. М.: Дрофа. 2010. - 323 с.
2. Сергеева И.В, Яковлева Е.В., Сердюкова Т.Н., Голубева Е.А., Гусакова Н.Н. Органическая химия: учебное пособие/ И.В. Сергеева, Е.В. Яковлева, Т.Н. Сердюкова, Е.А. Голубева, Н.Н. Гусакова. – Саратов: Амирит, 2015. – 190 с.

Дополнительная

1. **Артеменко А.И.** Органическая химия. М.: Высшая школа. 2010. - 431 с.
2. **Зубарян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Тюкавкина М.А.**Основы органической химии. М.: Дрофа. 2006. – 397 с.
3. **Березин Б.Д., Березин Д.В.** Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 1999. – 389 с.
4. Журналы: «Химия и жизнь», «Агрохимия», «Агрохимический вестник», «Экологический вестник России».

Лекция № 7

САХАРА

7.1. Общие сведенья, классификация сахаров

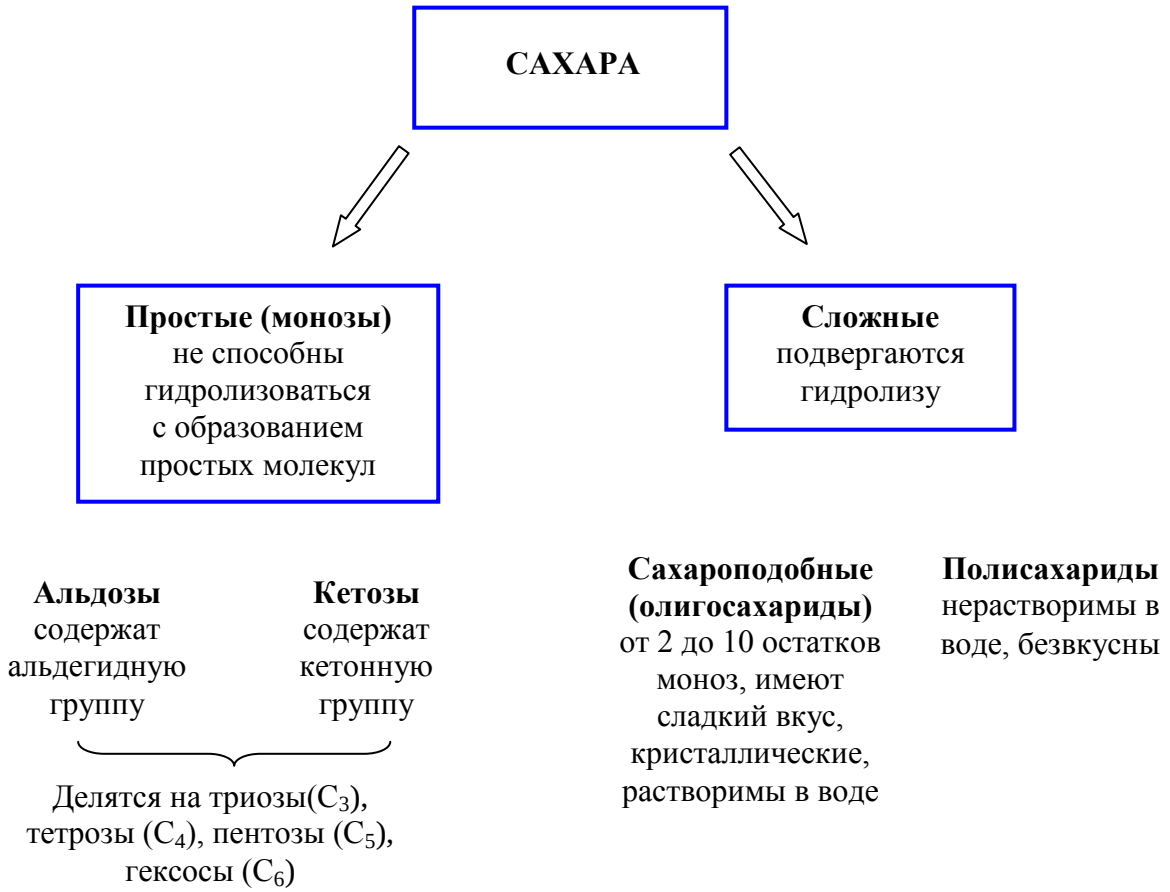
Сахара очень распространены в природе: до 90% массы сухого вещества растений и от 2 до 20% в животных организмах. Раньше их называли углеводы, так как состав многих отвечает формуле $C_n(H_2O)_m$, где n – больше или равно четырем, например глюкоза $C_6H_{12}O_6$ или сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$. Они очень многообразны: глюкоза, сахар, крахмал – запасы питательных веществ; клетчатка – опорный материал растительных клеток.

Остатки сахаров содержат сложные белки – глюкопротеиды, танины – дубильные вещества, нуклеиновые кислоты. Все это жизненно необходимые вещества.

Синтезируются сахара только в растительных клетках, в результате фотосинтеза, осуществляемого за счет солнечной энергии и участия хлорофилла – зеленого фермента растений.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{хлорофил}]{h\nu/2844\ \text{кДж/моль}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow$$

Впервые синтез воспроизвел А.М. Бутлеров. Не было бы фотосинтеза не было бы и жизни на Земле.



7.2. Моносахариды

Моносахаридами называются гетерофункциональные соединения, содержащие оксогруппу и несколько гидроксильных групп, т.е. полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны.

7.2.1. Стереоизомерия открытых форм. Генетические ряды.

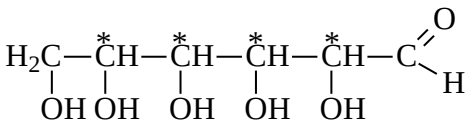
Первые моносахариды, глюкоза и фруктоза, были выделены в индивидуальном виде в конце 18 века. Однако правильную формулу глюкозы, шестиатомного альдоспирта, предложили Р.Фитинг и А.Байер только в 1870-1871 гг., хотя оставалось неясным, почему моносахариды идентичного состава имеют разные физико-химические свойства. Это противоречие впервые объяснил Э.Фишер, который определил относительные конфигурации ряда моносахаридов (глюкозы, фруктозы, арабинозы).

Структуры моносахаридов записывают в виде проекционных формул Фишера, располагая так, чтобы наверху находился атом углерода старшей группы.

Отнесение моносахаридов к D- или L-стехиометрическому ряду проводят по конфигурации последнего асимметрического атома углерода.

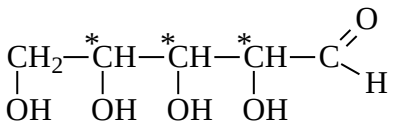
Все соединения конфигурация которых может быть выведена из D-глицеринового альдегида относятся к D-ряду, из L-глицеринового альдегида к L-стехиометрическому ряду – эти ряды называются генетическими рядами.

Альдогексоза:



$N = 2^n = 2^4 = 16$, т.е. у альдогесозы существует 16 оптических изомеров: 8 пар антиподов, каждая пара получила свое название – глюкоза, манноза, галактоза и т.д.

Альдопентоза:



$N = 2^n = 2^3 = 8$, т.е. у альдогесозы существует 8 оптических изомеров: 4 пары антиподов.

Наиболее важные из альдопентоз: D-ксилоза D-рибоза (РНК) D-дезоксирибоза (ДНК)

7.2.2. Цикло-цепная таутомерия

При изучении свойств сахаров ученые столкнулись с противоречием: в одних реакциях проявляются свойства карбонильной группы, в других реакциях, они ведут себя как многоатомные спирты. Причем одна оксигруппа более активна, чем остальные. Было установлено, что моносахариды в открытой форме (как мы их с вами рассматриваем) существуют в незначительных количествах только в растворе. Для них характерна цикло-цепная таутомерия, т.е. изомерия когда изомеры находятся в состоянии динамического равновесия.

Изомеры образуются при нуклеофильном взаимодействии удаленных друг от друга карбонильной группы и гидроксильной группы (в пентозах из четвертого положения, в гексозах из пятого), в пространстве они наиболее сближены.

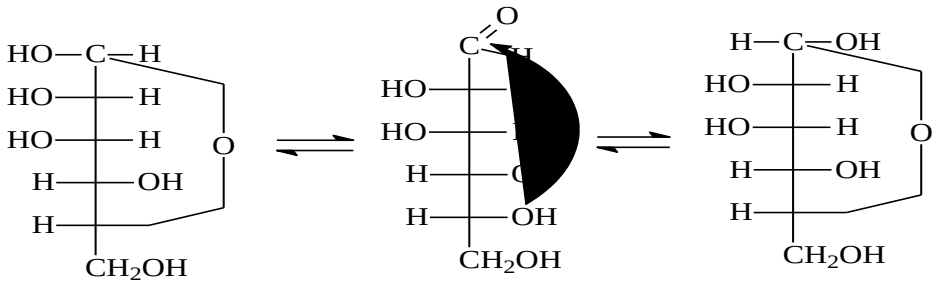
7.2.3. Формулы Хеуорса

Недостатки проекционных формул Фишера очевидны и связаны, во-первых, с неестественным изображением связи, образуемой атомом кислорода в цикле; во-вторых, с далеким от наглядности и действительной геометрии изображением циклической формулы моносахаридов. Для более наглядного изображения молекул сахаров существуют перспективные формулы Хеуорса.

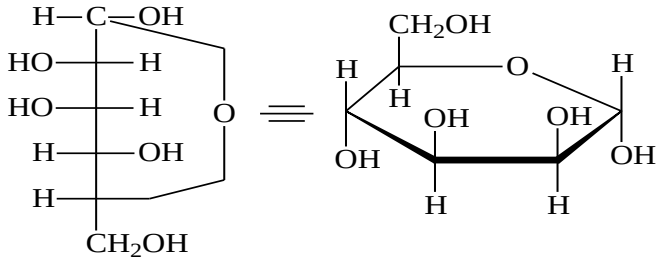
Алгоритм построения формул Хеуорса следующий:

1. Определиться с формой цикла: шестичленный или пятичленный. Цикл располагают перпендикулярно плоскости листа.
2. Заместители располагают перпендикулярно циклу, т.е. в плоскости листа.
3. Заместители, находящиеся справа от углеродной цепи в проекционной формуле Фишера, располагают снизу от плоскости цикла, находящиеся слева – сверху от плоскости цикла.
4. Исключение составляют заместители при асимметрическом атоме углерода, гидроксил которого образует цикл: у такого углерода заместители, находящиеся справа от углеродной цепи в проекционной формуле Фишера, располагают, наоборот, сверху от плоскости цикла, а слева, соответственно, - снизу от плоскости цикла.

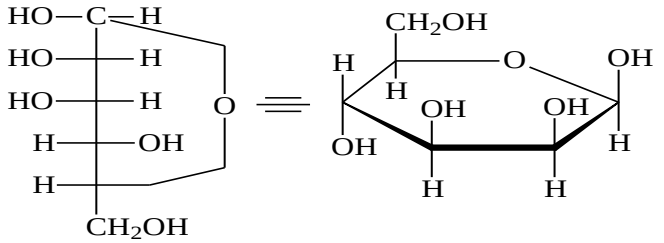
Рассмотрим на примере маннозы: напишем формулы Фишера для цикло-цепных таутомеров маннозы.



Изобразим теперь формулы Хеуорса:



α-D-манноза



β-D-манноза

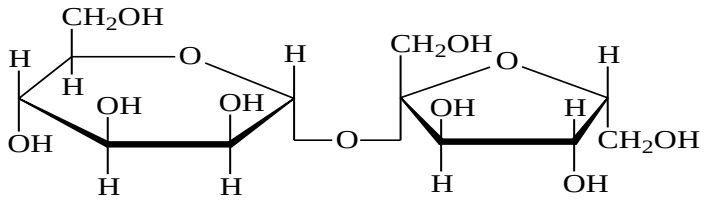
7.3. Дисахариды

Дисахариды – простейшие сахароподобные вещества, при гидролизе распадаются на две молекулы моносахарида.

Дисахариды делятся на два вида: восстанавливающие и невосстанавливающие.

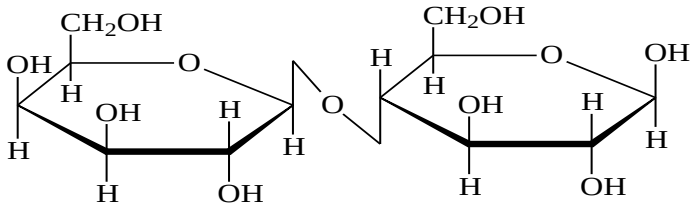
Если один из концевых фрагментов моносахарида содержит полуацетальный (гликозидный) гидроксил, то такой дисахарид называют восстанавливающим, поскольку в этом случае возможно окисление (реакция «серебряного зеркала») до карбоновой кислоты, если нет – невосстанавливающим.

Сахароза – невосстанавливающий дисахарид, при гидролизе распадается на одну молекулу α-D-глюкозы и β-D-фруктозы:



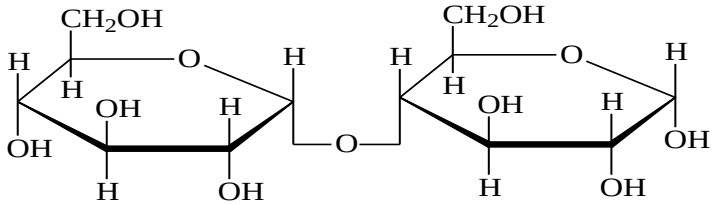
Сахароза важнейший продукт питания, получаемый из сахарной свеклы (до 20%) и сахарного тростника (14-26%).

Лактоза – молочный сахар – восстанавливающий дисахарид, при гидролизе распадается на одну молекулу β-D-галактозы и D-глюкозы:

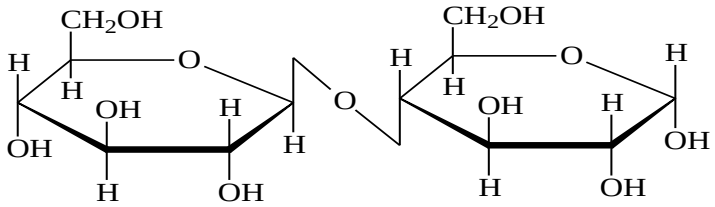


Лактоза – единственный сахар в молоке млекопитающих.

Мальтоза – солодовый сахар – восстанавливающий дисахарид, образуется при частичном гидролизе крахмала, при полном гидролизе образуются две молекулы α-D-глюкозы:



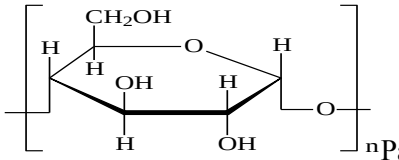
Целлобиоза – восстанавливающий дисахарид, образуется при кислотном гидролизе клетчатки, при полном гидролизе образуются две молекулы β-D-глюкозы:



7.4. Полисахариды

Полисахариды продукты поликонденсации большого числа (до сотен тысяч) молекул моносахаридов.

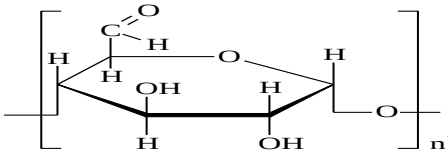
Крахмал – резервный полисахарид, главный компонент зерна, картофеля. Состоит из двух полимеров амилозы и амилопектина. И амилоза и амилопектин состоят из остатков глюкозы, только амилоза линейный полимер, а амилопектин – разветвленный.



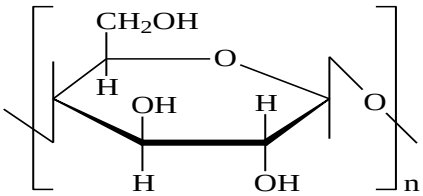
Разные виды крахмала различны по соотношению амилозы и амилопектина. Чем амилозы больше, тем лучше вкус.

Гликоген – животный крахмал, важный энергетический запасный материал. Похож на амилопектин, но еще более разветвлен и состоит из остатков глюкозы.

Пектиновые вещества – застудневающие вещества, состоящие из остатков α-D-галактуроновой кислоты.



Клетчатка (целлюлоза) – это основной компонент и опорный материал клеточных стенок растений. Молекулы целлюлозы состоят из остатков β-D-глюкозы.



Наибольшее количество клетчатки в хлопке (90%), в льне, конопле (до 50-70%), в древесине (40-50%).

Вопросы для самоконтроля

1) Какие функциональные группы входят в состав моносахаридов? Как классифицируются моносахариды?
2) Чем обусловлено явление таутомерии моносахаридов? Напишите схему таутомерных превращений D-ксилозы в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Грандберг И.И.** Органическая химия. М.: Дрофа. 2010. - 323 с.
2. Сергеева И.В, Яковлева Е.В., Сердюкова Т.Н., Голубева Е.А., Гусакова Н.Н. Органическая химия: учебное пособие/ И.В. Сергеева, Е.В. Яковлева, Т.Н. Сердюкова, Е.А. Голубева, Н.Н. Гусакова. – Саратов: Амирит, 2015. – 190 с.

Дополнительная

1. **Артеменко А.И.** Органическая химия. М.: Высшая школа. 2010. - 431 с.
2. **Зубарян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Тюкавкина М.А.**Основы органической химии. М.: Дрофа. 2006. – 397 с.

Лекция №8

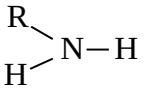
АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

8.1. Классификация, изомерия аминов

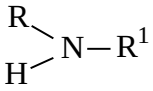
Аминами называются производные аммиака, в которых один, два или три атома водорода заменены углеводородными радикалами.

В зависимости от числа углеводородных радикалов амины делятся на:

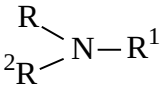
- первичные



- вторичные



- третичные

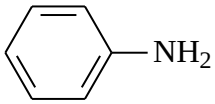


В зависимости от природы углеводородных радикалов амины делятся на:

- алифатические

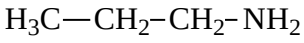
этиламин

- ароматические

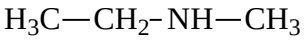


анилин

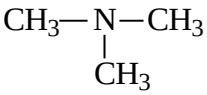
Для аминов характерна структурная изомерия, обусловленная изомерией углеродного скелета. Также для этого класса соединений характерна метамерия, связанная с положением атома азота в углеродной цепи:



пропанамин



метилэтиламин



триэтиламин

8.2. Способы получения аминов

Многие способы получения аминов основаны на процессах восстановления азотсодержащих соединений других классов.

8.2.1. Восстановление нитросоединений

Важнейшим методом получения аминов является восстановление нитросоединений – органических веществ, содержащих в молекуле нитрогруппу – NO_2. При этом образуются первичные амины. Эта реакция была открыта (1842 г) русским химиком Н.Н. Зининым и называется реакцией Зинина.

8.2.2. Восстановление нитрилов

При восстановлении нитрилов – соединений, содержащих в молекуле цианогруппу –C≡N, – получаются первичные амины.

8.2.3. Декарбоксилирование аминокислот

В природе амины образуются при разложении аминокислот.

8.3. Особенности химических свойств аминов

Атом азота обладает большей электроотрицательностью , чем атомы углерода. Вследствие чего в молекулах аминов связи C–N и N–H поляризованы. Однако полярность этих связей не так сильно выражена как например связей C–O и O–H в спиртах, поэтому связи C–N и N–H в аминах менее склонны к гетеролитическому разрыву. Как результат для аминов не характерны реакции нуклеофильного замещения аминогруппы, и амины не склонны отщеплять протон, т.е. проявлять свойства кислот.

8.3.1. Основные свойства кислот

Амины, как и аммиак, проявляют ярко выраженные свойства оснований, что связано с наличием в молекуле аминов атома азота, имеющего неподеленную пару электронов:

$$\underset{\text{этиламин}}{H_3C{-}CH_2{-}\ddot{N}H_2} + H{-}Cl \rightleftharpoons \underset{\text{хлорид этиламмония}}{H_3C{-}CH_2{-}\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}} \xrightarrow[\text{-NaCl, -}H_2O]{NaOH} \underset{\text{этиламин}}{H_3C{-}CH_2{-}NH_2}$$

При взаимодействии с кислотами амины превращаются в аммониевые соли, которые могут быть выделены как индивидуальные вещества. Под действием более сильного основания аммониевые соли разрушаются с высвобождением исходного амина. Соли аминов с хлороводородной кислотой иногда называют гидрохлоридами.

8.3.2. Алкилирование аминов

Алкилирование осуществляется под действием на амины галогеналканов. Эта реакция была открыта (1850 г) Немецким химиком А.В. Гофманом и носит его имя. В результате алкилирования первичные амины превращаются во вторичные, а вторичные – в третичные. Третичные амины также способны подвергаться алкилированию за счет наличия неподеленной пары электронов у атома азота, превращаясь при этом в четвертичные аммониевые соли. Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения, в качестве нуклеофила выступают амины.

8.3.3. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой

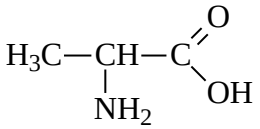
Реакция аминов с азотистой кислотой одна из важнейших для этого класса соединений. Направление и характер продуктов реакции зависят от того, является ли амин первичным, вторичным или третичным.

8.4. Аминокислоты, общие представления

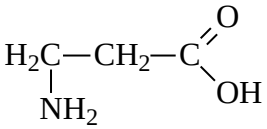
Аминокислоты – это соединения, которые содержат в молекуле одновременно аминогруппу и карбонильную группу.

В зависимости от взаимного расположения функциональных групп аминокислоты делятся:

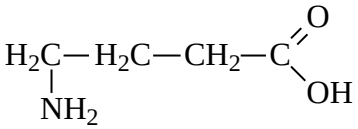
α-Аминокислоты **β-Аминокислоты** **γ-Аминокислоты**



аланин



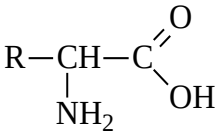
2-аминопропановая кислота



4-аминобутановая кислота

В настоящее время известно свыше 100 природных α-аминокислот, из которых только 25 обнаружено в белках, а 20 из них входят практически во всех белковых молекулах.

α-Аминокислоты имеют общую формулу:



В состав белков всех живых организмов входят α-аминокислоты

8.5. Получение аминокислот

Исходными соединениями для получения аминокислот часто служат карбоновые кислоты, в молекулы которых вводится амногруппа. Многие способы получения аминокислот имеют определенное сходство со способами получения гидроксокислот.

Природным источником аминокислот служат белки.

8.5.1. Аммонолиз галогензамещенных кислот

При взаимодействии галогензамещенных кислот с аммиаком галоген замещается на аминогруппу.

Из галогензамещенных кислот наиболее доступны α-замещенные кислоты, поэтому этот способ используется для получения α-аминокислот.

8.5.2. Гидролиз аминонитрилов

Сначала из альдегида, синильной кислоты и аммиака получают α-аминонитрил, который затем гидролизуется до аминокислоты. Этим способом также получают аминокислоты.

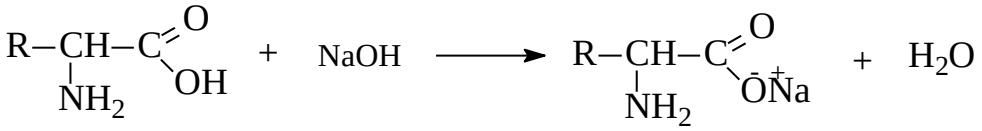
8.6. Химические свойства аминокислот

Аминокислоты это гетерофункциональные соединения им присущи реакции карбоновых кислот и аминов, но ряд этих реакций имеет свои особенности.

8.6.1. Кислотно-основные свойства

Аминокислоты являются амфотерными соединения, поскольку в молекуле содержится основная ($-NH_2$) и кислотная (-COOH) группы. Поэтому в зависимости от кислотности среды аминокислоты могут существовать в виде катионов и анионов.

С сильными щелочами аминокислоты образуют соли по карбоксильной группе:

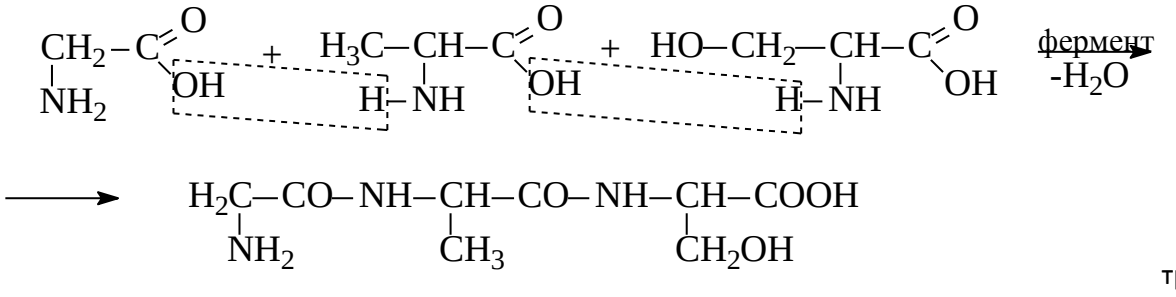


соль

8.6.2. Биохимические реакции аминокислот

Аминокислоты активно участвуют в обменных процессах в живых организмах. При избытке аминокислот в организме они разрушаются под действием ферментов в результате дезаминирования, переаминирования и декарбоксилирования.

- **Окислительное дезаминиролвание.** В условиях окислительного режима в живой клетке молекулы аминокислот могут отщеплять аммиак (NH_3).
- **Декарбоксилирование.** Под действием ферментов и некоторых микроорганизмов в аминокислотах может происходить отщепление молекулы CO_2.
- **Переаминирование.** Под действием ферментов, между присутствующими амино- и кетокислотами может протекать процесс обмена функциональными группами с образованием новых амино- и кетокислот.
- **Образование пептидов** (простых белков).



тр

ипептид – глицилаланилсерин

Фрагмент молекулы [-CO-NH-] называют пептидной связью.

8.7. Белки

Белки – это высокомолекулярные азотсодержащие соединения, состоящие из аминокислот, связанных между собой пептидными связями.

Различают белки простые и сложные.

Простые белки образованы только из остатков α-аминокислот и называются протеины.

Сложные белки называют протеидами. В состав протеидов кроме аминокислот входят остатки других соединений.

Фосфопротеиды – содержат остатки фосфорной кислоты; нуклеопротеиды – содержат остатки нуклеиновых кислот; гликопротеиды – содержат остатки сахаров; липопротеиды – содержат остатки жиров.

Высокая молекулярная масса белков предопределяет различный уровень организации структуры их молекул, а именно – первичный, вторичный, третичный, четвертичный.

Под первичной структурой подразумевают определенную последовательность остатков аминокислот в полипептидной цепи.

Под вторичной структурой белка понимают способ укладки полипептидной цепи в упорядоченную структуру. По конфигурации выделяют следующие элементы вторичной структуры: α-спирали и β-скаладчатый слой.

Третичная структура белка – это способ укладки полипептидной цепи в пространстве.

Структура, состоящая из определенного числа полипептидных цепей, занимающих строго фиксированное положение относительно друг друга, называется четвертичной структурой белка.

Вопросы для самоконтроля

1) Напишите формулы всех изомерных аминов состава C_3H_9N и назовите их.
2) Из какого амина можно в одну стадию получить метилэтиламин?
3) Напишите схему реакции изопропил амина с серной кислотой.
4) Охарактеризуйте принцип построения пептидной цепи.
5) Приведите строение трипептида аланилсерилглицин. Укажите в трипептиде N- и C-концы, пептидные связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Грандберг И.И.** Органическая химия. М.: Дрофа. 2010. - 323 с.
2. **Сергеева И.В, Яковлева Е.В., Сердюкова Т.Н., Голубева Е.А., Гусакова Н.Н.** Органическая химия: учебное пособие/ И.В. Сергеева, Е.В. Яковлева, Т.Н. Сердюкова, Е.А. Голубева, Н.Н. Гусакова. – Саратов: Амирит, 2015. – 190 с.

Дополнительная

1. **Артеменко А.И.** Органическая химия. М.: Высшая школа. 2010. - 431 с.
2. **Зубарян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Тюкавкина М.А.**Основы органической химии. М.: Дрофа. 2006. – 397 с.
3. **Березин Б.Д., Березин Д.В.** Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 1999. – 389 с
4. Журналы: «Химия и жизнь», «Агрохимия», «Агрохимический вестник», «Экологический вестник России».

Лекция № 9

ГЕТЕРОЦИКЛЫ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

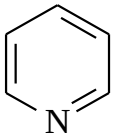
Гетероциклическими называют соединения циклического строения, содержащие в цикле не только атомы углерода, но и гетероатомы, то есть атомы других элементов, чаще всего азота, кислорода или серы.

9.1. Классификация и нахождение в природе гетероциклических соединений

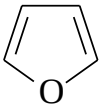
- По характеру гетероатома гетероциклические соединения можно разделить:

азотсодержащие кислородсодержащие серусодержащие

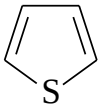
пиррол



пиридин



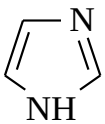
фуран



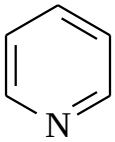
тиофен

- По размеру цикла гетероциклические соединения можно разделить:

пятичленные шестичленные



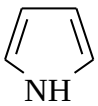
имидазол



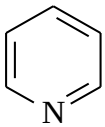
пиридин

- По количеству гетероатомов гетероциклические соединения можно разделить:

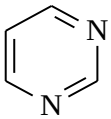
один гетероатом два гетероатома несколько гетероатомов



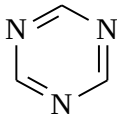
пиррол



пиридин



пиримидин



триазол

Гетероциклические соединения играют важную биологическую роль, поскольку входят в состав таких биологически активных веществ, как витамины, нуклеиновые кислоты, стимуляторы роста, фитогормоны.

Среди гетероциклических систем наибольшее значение имеют соединения, обладающие ароматическим характером, то есть подчиняющиеся правилу Хюккеля: ненасыщенная циклическая система называется ароматической, если она содержит $(4n+2)p\pi$ электронов принадлежащих всем атомам цикла.

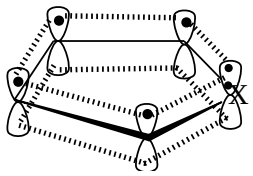
9.2. Пятичленные ароматические гетероциклы

Наиболее распространенные пятичленные гетероциклы:

фуран тиофен пиррол имидазол

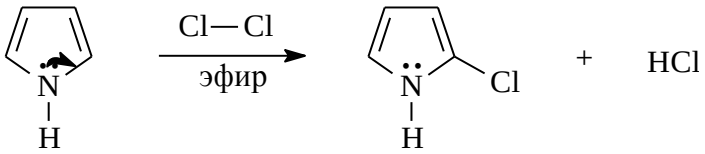
Особенности химических свойств.

- **Ароматичность. Реакции электрофильного замещения.**



X = NH, O, S

Четыре атома углерода находятся в sp^2- гибридном состоянии, и р-орбиталь каждого участвует в π-связывании с соседними атомами цикла, в атоме азота неподеленная электронная пара находится на негибридизованной орбитали и принимает участие в сопряжении с р-электронами атомов углерода, образуя ароматический секстет. Такие системы (на пяти атомах распределены шесть электронов) называются сверхароматичными, в следствии этого реакции электрофильного замещения, характерные для ароматических систем, идут намного легче чем в бензоле. Например, в реакции галогенирования достаточно полярного растворителя и нет необходимости в использовании катализатора.



пиррол α-хлоропиррол

- **Реакции присоединения.** В более жестких условиях, чем непредельные соединения пятичленные гетероциклы вступают в реакции присоединения.
- **Кислотные свойства пиррола.** Атом азота, связанный с атомом водорода, может служить центром кислотности. Пиррол ведет себя как слабая NH-кислота. Поэтому протон будет отщепляться только при действии сильных оснований, таких как гидроксид калия. Образующиеся соли легко расщепляются водой (гидролизуются).

9.3. Шестичленные ароматические гетероциклы

Наиболее распространенные шестичленные гетероциклы:

Особенности химических свойств.

- **Ароматичность. Реакции электрофильного замещения.**

В молекуле пиридина атом азота находится также в sp^2- гибридном состоянии. Однако в отличии от пятичленных гетероциклов атом азота вносит в π-систему один электрон, находящийся на негибридизованной орбитали, образующий с пятью р-электронами пяти атомов углерода ароматический секстет. Кроме того, одна из sp^2- гибридных орбиталей азота занята неподеленной парой электронов, которая находится в узловой плоскости π-системы, не участвующей в сопряжении.

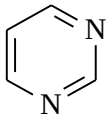
В сравнении с бензолом электронная плотность в кольце пиридина распределена менее равномерно из-за большей электроотрицательности атома азота, чем углерода. Поэтому электронная плотность на всех атомах углерода понижена и пиридин называют π-недостаточной системой. В следствии этого активность пиридина в реакциях электрофильного замещения значительно снижена. Электрофильный реагент может атаковать только положения 3 и 5.

- **Основные свойства пиридина.** Пиридин обладает основными свойствами, обусловленными наличием неподеленной пары электронов атома азота. По сравнению с алифатическими аминами основные свойства пиридина выражены значительно слабее. Тем не менее, при взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются пиридиниевые соли.

9.4. Органические основания входящие в состав нуклеиновых кислот

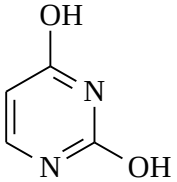
Алкалоиды (органические основания) широко распространены в природе и обычно обладают высокой физиологической активностью, часто являются сильными ядами.

9.4.1. Производные пиримидина

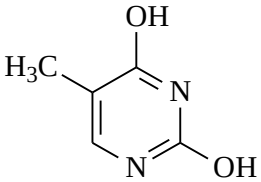


Оба гетероатома **пиримидина**, являются атомами азота пиридинового типа, поэтому эта система является ароматической системой. Наличие двух электроноакцепторных атомов азота в кольце еще больше понижает электронную плотность на атомах углерода, что приводит к сильному снижению активности в реакциях электрофильного замещения. Основность пиримидина значительно ниже, чем пиридина, так как второй атом азота выступает в роли электроноакцептора по отношению к первому.

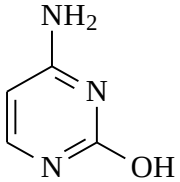
Среди производных пиримидина наиболее важными соединения являются урацил, тимин, цитозин (пиримидиновые основания), так как они являются структурными компонентами нуклеиновых кислот.



Урацил
2,4-дигидрокси пиримидин

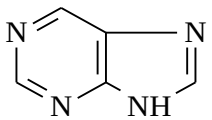


Тимин
2,4-дигидрокси-5-метил пиримидин



Цитозин
4-амино-2-гидрокси пиримидин

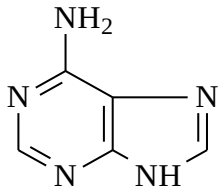
9.4.2. Производные пурина



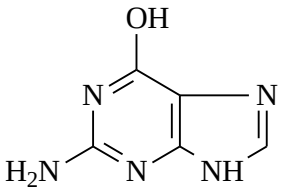
Важнейшая конденсированная гетероциклическая система **пурин** состоит из двух сочлененных колец – имидазола и пиримидина. По всем критериям пурин относится к ароматическим соединениям.

Пурин амфотерен благодаря имидазольному циклу. Он образует соли с сильными кислотами за счет пиримидиновых атомов азота и с основаниями – за счет NH-кислотного центра.

Пуриновая система входит в состав многих биологически важных соединений – нуклеиновых кислот, витаминов и т.д. К наиболее значимым относятся аденин и гуанин (пуриновые основания).



Аденин
6-аминопурин



Гуанин
2-амино-6-гидроксипурин

9.5. Нуклеиновые кислоты

Важнейшими природными соединениями, содержащими гетероциклы, несомненно являются нуклеиновые кислоты. Биологическая роль нуклеиновых кислот, заключающаяся в хранении, реализации и передаче наследственных свойств организмов, обеспечении в клетках очень ответственной функции биосинтеза белков.

Нуклеиновые кислоты – это высокомолекулярные водорастворимые биополимеры, которые при гидролизе образуют эквимолекулярную смесь гетероциклических оснований, пентоз и фосфорной кислоты.

Нуклеиновые кислоты делятся на два класса:

- рибонуклеиновые кислоты (РНК, содержат фрагмент β-Д-рибозы);
- дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК, содержат фрагмент β-Д-рибозы).

В организме нуклеиновые кислоты выполняют все свои функции в комплексе с белками (нуклеопротеиды), которые существуют длительное время, например, хроматин, рибосомы, вирусные частицы.

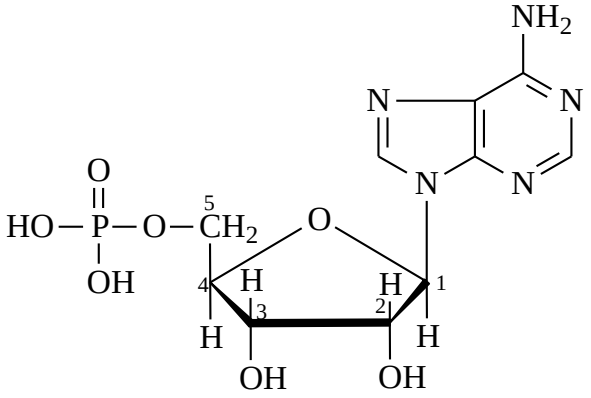
Гидролиз нуклеопротеидов осуществляется в следующей последовательности:

НУКLEОПРОТЕИДЫ
↓
нуклеиновая кислота + белок
↓
нуклеотиды
↓
нуклеозиды + фосфорная кислота
↓
гетероциклические основания + пентоза

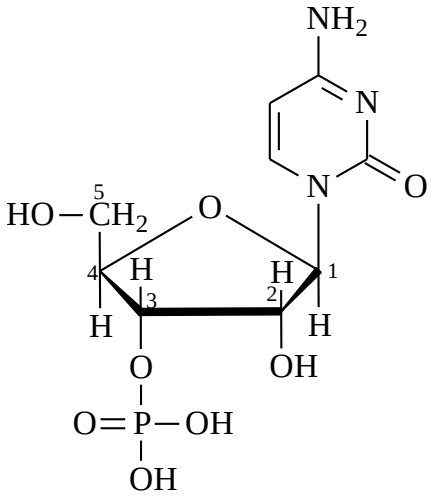
Нуклеозиды представляют собой соединения пентозы и гетероциклического основания (урацил, тимин, цитозин, аденин, гуанин).

Нуклеотиды имеют в своем составе нуклеозид связанный с остатком фосфорной кислоты обычно через C_3 или C_5 атом пентозы.

Нуклеотид РНК – адениловая кислота (5-аденилмонофосфат):



Нуклеотид ДНК – 3-цитидиндезоксирибофосфорная кислота:



Вопросы для самоконтроля

1) По каким критериям имидазол и триазол относятся к ароматическим соединениям?
2) Какой центр обуславливает кислотные свойства пиррол и имидазола? Обладают ли эти соединения основными свойствами?
3) Какими свойствами кислотными или основными обладают пиридин и пиримидин?
4) Докажите соответствие пурина критериям ароматичности.
5) Напишите схему образования 3-тимидиновой кислоты.
6) Напишите схему гидролиза 5-аденозиндезоксирибофосфорной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Грандберг И.И.** Органическая химия. М.: Дрофа. 2010. - 323 с.
2. Сергеева И.В, Яковлева Е.В., Сердюкова Т.Н., Голубева Е.А., Гусакова Н.Н. Органическая химия: учебное пособие/ И.В. Сергеева, Е.В. Яковлева, Т.Н. Сердюкова, Е.А. Голубева, Н.Н. Гусакова. – Саратов: Амирит, 2015. – 190 с.

Дополнительная

1. **Артеменко А.И.** Органическая химия. М.: Высшая школа. 2010. - 431 с.
2. **Зубарян С.Э., Кост А.А., Лузин А.П., Тюкавкина М.А.**Основы органической химии. М.: Дрофа. 2006. – 397 с.
3. **Березин Б.Д., Березин Д.В.** Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 1999. – 389 с

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ким, А.М. Органическая химия. Учебное пособие/А.М. Ким. - Новосибирск: Сиб.унив. изд-во, 2010. – 844 с. ISBN 5-94087-156-9
2. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник для студ. вузов, обучающихся по агроном. спец. / И.И. Грандберг. - М.: Дрофа, 2010. - 672 с. ISBN 5-7107-8771-X
3. Зубарян, С.Э. Основы органической химии/ А.А. Кой, А.П. Лузин, М.А. Тюкавкина. - М.: Дрофа. 2006. – 397 с. ISBN 5-7107-9407-4
4. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии/Б.Д. Березин, Д.В. Березин. - М.: Высшая школа. 1999. – 389 с.

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

краткий курс лекций

для студентов I курса

Направление подготовки
35.03.04 Агрономия

Профили подготовки

Агрономия

Плодоовощеводство и виноградарство

Защита растений

Саратов 2015

УДК 543
ББК 24.4

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры «Аналитическая химия и химическая экология», ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского»
Е.Г.Кулапина
доктор технических наук, профессор кафедры «Биотехнология и химия» ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ им. Н.И.Вавилова»
Л.А.Фоменко

Аналитическая химия: краткий курс лекций для студентов I курса направления подготовки 35.03.04 «Агрономия» / Сост.: Н.Н.Гусакова. – ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ». – Саратов, 2015. – 46 с.

Краткий курс лекций по дисциплине «Аналитическая химия» составлен в соответствие с рабочей программой дисциплины и предназначен для студентов направления подготовки 35.03.04 «Агрономия». Курс лекций содержит материал по качественному и количественному химическому анализу. Курс направлен на формирование у студентов знаний об основных аналитических методах, с целью применения их в профессиональной деятельности для повышения плодородия почв и продуктивности агрофитоценозов.

УДК 543
ББК 24.4

© Гусакова Н.Н.2015
© ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ», 2015

Введение

Аналитическая химия – раздел химической науки о методах определения состава вещества. Предметом аналитической химии является теория и практика химического анализа. Химический анализ обеспечивает контроль технологических процессов и качества продукции во многих отраслях промышленности: металлургии, нефтепереработке, химической, пищевой, фармацевтической промышленности. Химический анализ необходим в клинической диагностике, при разведке полезных ископаемых, в мониторинге окружающей среды. Достижения аналитической химии используются в криминалистике, археологии, космических исследованиях.

Знание теоретических основ аналитической химии и владение химическими методами анализа необходимо и специалистам сельского хозяйства для проведения агрохимических исследований. В агрохимической практике анализу подвергаются почвы, растения, удобрения, средства защиты. Определение кислотности почвы и содержания в ней питательных веществ позволяет применять способы ее обработки с целью повышения плодородия, создания оптимальных условий выращивания сельскохозяйственных культур и повышения урожая. Определение питательных веществ в удобрениях необходимо для расчета их оптимальных доз. Контроль содержания пестицидов в почве, водах и сельскохозяйственной продукции позволяет решать вопросы экологического состояния окружающей среды и здоровья потребителя.

Лекция 1

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

1.1. Основные понятия аналитической химии

Аналитическая химия - наука о методах определения состава вещества.

Объектом исследования аналитической химии являются любые элементы окружающей нас среды – горные породы и минералы, воздух, почва, воды природные и промышленные, сточные, металлы и сплавы – продукция металлургии, продукция химической промышленности: лекарственные препараты, удобрения и пестициды, красители, взрывчатые вещества, продукция сельского хозяйства, продукты питания и многое-многое другое вплоть до объектов космоса и живой клетки.

Аналитическая химия позволяет решать проблемы экологии, геологии, медицины, криминалистики, контроля качества продукции и многие другие.

Различают качественный и количественный анализ. Задача **качественного анализа** – обнаружение компонентов, входящих в состав исследуемого объекта. Т.е. другими словами, ставится задача определить **какие** компоненты входят в его состав. Задача **количественного анализа** – определение количественного содержания этих компонентов. Другими словами – **сколько** их содержится в исследуемом объекте.

Проведение любого анализа связано с получением **аналитического сигнала –** это отклик определяемого компонента на оказанное воздействие. Это любой показатель, который можно наблюдать или измерить и который может быть использован для качественного и количественного определения. Аналитическим сигналом может служить какой-либо внешний эффект – изменение окраски раствора, выпадение осадка, выделение газа или он может быть представлен цифрами или кривыми на приборе.

Следует различать принцип анализа, метод анализа, методику анализа.

Принцип анализа – это некоторое явление природы, которое может предоставить исследователю интересующую его информацию.

Метод анализа основывается на принципе, положенном в его основу. Например, явление поглощения света веществом (принцип анализа) лежит в основе метода анализа фотометрия; различие в сорбционной способности веществ лежит в основе хроматографии.

Методика анализа – это описание проведения анализа, инструкция по его выполнению.

Различают**: элементный анализ,** направленный на установление элементного состава объекта (независимо от того, в составе каких соединений эти элементы содержатся), и **вещественный,** цель которого – определение индивидуальных химических соединений. **Структурный анализ** позволяет установить пространственное строение молекул и структуру твердых тел. **Функциональный анализ** – содержание функциональных групп. Отдельное направление анализа – **изучение поведения вещества во времени**: контроль технологических потоков в ходе производственного процесса (производственный анализ), контроль воздушных потоков и природных вод при экологическом мониторинге окружающей среды, контроль изменения состава веществ при хранении (например, при хранении пищевых продуктов, лекарственных препаратов, пестицидов).

1.2. Этапы анализа

Схема **процесса анализа** начинается с превращения задачи в форме, поставленной потребителем в собственно аналитическую задачу. Затем из объекта исследования отбирают пробу. После этого следует стадия пробоподготовки, затем измерения. Завершает процесс анализа обработка результатов, их сведение воедино, представление в форме отчета и передача потребителю.

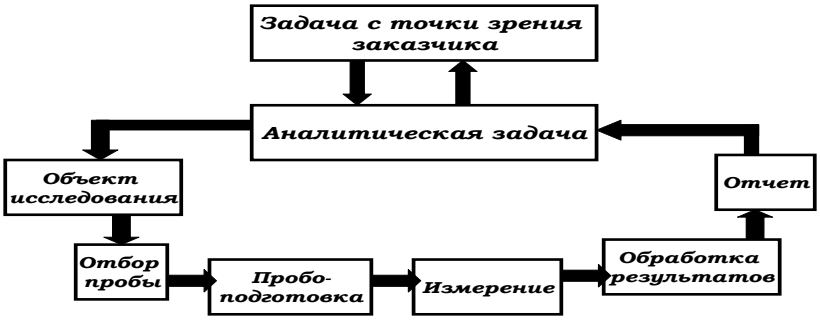


Рисунок 1. Схема процесса анализа

Итак, **Этапы анализа:**

I. Пробоотбор
II. Пробоподготовка
III. Измерение
IV. Обработка результатов

1.2.1. Пробоотбор

Отбор пробы – операция, имеющая существенное значение при проведении анализа. При неправильно отобранной пробе даже самый точный анализ теряет смысл. **Средняя проба** – часть материала, средний состав которой во всех отношениях идентичен среднему составу исследуемого объекта. Необходимо, чтобы проба была **представительная,** т.е. действительно отражала средний состав исследуемого материала. Первоначальная большая проба, называемая **генеральной пробой** составляется из нескольких **частичных проб**, отбираемых в различных местах партии материала. Генеральную пробу сокращают до **лабораторной пробы**, из которой берут **аналитические пробы** непосредственно для анализа.

Техника пробоотбора зависит от агрегатного состояния материала, степени его неоднородности и других свойств. Для каждого типа анализируемого материала существуют специальные методики взятия пробы. Укажем лишь общие правила пробоотбора.

Места отбора проб распределяют так, чтобы в средней пробе был равномерно представлен весь исследуемый материал. Например, при отборе проб почвы с прямоугольного участка точки отбора проб часто располагают «конвертом» - по углам и в середине; на узком вытянутом участке – вдоль него; на больших площадях – на взаимно пересекающихся диагоналях или осевых линиях.

При отборе проб следует обращать внимание на неоднородность материала. Так, состав одной партии горной породы может быть различным в разных кусках и даже крупинках. С целью увеличения однородности твердого материала, его измельчают и перемешивают.

Распространенным способом сокращения пробы до лабораторной является **квартование.** Материал насыпают на стол, придают форму плоского круга или квадрата, который делят на четыре части (квартуют). Два диагонально расположенных сектора отбрасывают, два оставшихся соединяют вместе и перемешивают. Снова повторяют квартование до получения массы лабораторной пробы.

Рисунок 2. Схема квартования пробы

Материал, не подвергающий дроблению, например металлы и сплавы, пробу отбирают сверлением и распиливанием.

Отбор жидких проб различается для однородных и неоднородных жидкостей. Если, например, природные воды содержат взвешенные твердые частицы, то для достижения однородности необходимо перемешивание или проба отбирается несколькими порциями на разной глубине. Для взятия проб применяют специальные пробоотборники.

Газы, в отличие от твердых материалов, характеризуются однородностью. Пробы газов обычно отбирают в герметичные сосуды, из которых вытесняют воздух длительным пропусканием через них газа. Кроме этого, применяют специальные адсорбирующие патроны, в которых происходит поглощение газов активной поверхностью адсорбента.

При анализе промышленных газов и вод пробы нередко отбираются из технологических потоков – непрерывно или периодически. В современных условиях возможно автоматическое проведение отбора проб и анализа, что позволяет осуществлять контроль технологических процессов. Этот же принцип применяется при проведении экологических исследований (мониторинг окружающей среды).

1.2.2. Пробоподготовка

Прежде чем непосредственно перейти к анализу, нужно перевести пробу в удобную для проведения измерений форму (этот этап работы называется **пробоподготовка**). Для этого используются различные приемы:

Физические – высушивание (удаление влаги), измельчение, обработка поверхности (при анализе металлов).

Растворение твердых проб в подходящем растворителе. Удобнее всего работать с водными растворами, но если проба в воде нерастворима, то растворяют в кислотах, в органических растворителях.

Разложение (вскрытие) пробы: различают «мокрый» и «сухой» способы. Первый заключается в обработке жидкими реагентами - концентрированными кислотами (HNO_3, смесь HNO_3 и H_2SO_4), нередко с добавлением окислителей (хлората, перманганата). К «сухим» способам разложения пробы относится, например,

сплавление пробы в тигле со специальным реагентом – плавнем, например, Na_2CO_3 (щелочное сплавление), пиросульфат калия $K_2S_2O_7$ (кислотное), Na_2O_2 (окислительное). После охлаждения расплав растворяют в воде или разбавленных кислотах.

Разделение и концентрирование. Разделение служит для отделения определяемого компонента от мешающих компонентов или от матрицы образца. Концентрированием называется процесс, при котором возрастает концентрация или доля определяемого компонента по отношению к другим компонентам по сравнению с исходной пробой. Для достижения этих целей применяются: отгонка летучих компонентов, осаждение, электролиз, экстракция, ионный обмен, хроматография.

1.2.3. Измерение

Подготовленную соответствующим образом пробу подвергают измерительному процессу в соответствии с принципом, положенным в основу выбранного метода анализа.

Классификация методов анализа:

1. **Химические** – основаны на химических реакциях. Сам факт протекания реакции (и наблюдаемый при этом эффект) используют для качественного анализа. Измерение количества вещества, вступившего в реакцию, позволяет получить информацию о его количественном содержании.
2. **Физико-химические** – основаны на зависимости состава исследуемого объекта от физического показателя, изменяющегося в результате химической реакции.
3. **Физические** – основаны на физических явлениях, зависящих от состава анализируемого объекта.
4. **Биологические** – методы, основанные на отклике живых организмов на изменения в окружающей их среде. Эти методы нашли применение для оценки экологического состояния окружающей среды (биоиндикация). В роли индикаторных организмов могут выступать водоросли, растения, инфузории, рачки (дафнии). Аналитическим сигналом служат интенсивность роста, выживаемость.

1.2.4. Обработка результатов

Обработка результатов измерения направлена на преобразование их в аналитическую информацию, касающуюся качественного и количественного состава исследуемого объекта. В современных приборах значительную часть этой работы выполняет компьютер.

1.3. Обеспечение качества анализа

Результаты аналитических измерений неизбежно содержат некоторые погрешности, как бы тщательно не выполнялись все операции. Оценка ошибок анализа имеет прямое значение для оценки правильности полученных результатов.

Результаты, получаемые при проведении количественного анализа, должны быть правильными и воспроизводимыми.

Правильность – это соответствие результата анализа истинному значению содержания определяемого компонента в анализируемом образце.

Разность между полученным результатом и истинным (или наиболее достоверным) называется абсолютной ошибкой. $D_{абс.} = |x_i - \mu|$

Отношение абсолютной ошибки к истинному значению называется относительной ошибкой. Обычно выражают в процентах: $D_{отн.} = \frac{|x_i - \mu|}{\mu} \cdot 100\%$

Различают следующие виды ошибок:

Систематические ошибки - зависят от определенных причин и повторяются при выполнении параллельных измерений. Они имеют постоянный знак, т.е. влияют на результат либо только в сторону его увеличения, либо только уменьшения. Среди систематических ошибок выделяют:

1. инструментальные ошибки – зависящие от точности изготовления приборов, например, точности калибрования разновесок или мерной посуды;
2. методические ошибки – зависящие от особенностей применяемого метода анализа, например, индикаторная ошибка при титриметрическом анализе, растворимость осадка при промывании в гравиметрии, неустойчивость фотометрируемых растворов во времени;
3. ошибки, определяющиеся чистотой применяемых реактивов – возникающие из-за присутствия в них определяемых веществ или веществ, мешающих определению;

Способы обнаружения систематических ошибок:

1. Выполнение анализа другим методом (в т.ч. другим измерительным прибором, с другими реактивами и в другой лаборатории);
2. Проведение холостого опыта. Если есть вероятность того, что применяемые реактивы содержат определяемый компонент, то необходимо провести анализ без исследуемого образца, только с используемыми реактивами. Полученное содержание компонента в реактивах потом вычитают из результата анализа исследуемого образца.
3. Анализ стандартных образцов. Это образцы материалов, содержание компонентов в которых известно с высокой точностью, что позволяет применять их для контроля правильности анализа.

Влияние систематических ошибок можно устранить или ввести на них поправку.

Случайные ошибки – возникают случайным образом, в силу неопределенных причин и при повторных измерениях имеют разные значения и знаки.

Учесть и исключить такие ошибки невозможно, но они могут быть уменьшены при увеличении числа параллельных определений с последующей обработкой полученных результатов методами математической статистики.

Грубые ошибки (промахи) – результаты, вызванные грубыми ошибками при проведении анализа: ошибки при снятии показаний с приборов, потери части раствора из-за проливания, случайный обмен колбами с другим аналитиком и др. Такие результаты обращают на себя внимание в ряду результатов параллельных измерений, т.к. заметно превышают их или наоборот, заметно ниже. Грубые промахи отбрасываются. Промахи могут быть даже у самого опытного аналитика. А чтобы не принять промах за правильный результат, определение должно проводится не один раз, а как несколько параллельных определений.

Воспроизводимость характеризует повторяемость результатов измерений, близость их друг к другу. Разброс результатов оценивается по отношению к истинному значению или среднему результату измерений. Воспроизводимость сама по себе не может служить доказательством правильность анализа. Если мы выполняем измерения

на неправильно отрегулированном приборе, то не смотря на воспроизводимые результаты, правильным анализ не будет.

Вопросы для самоконтроля

1) Что изучает аналитическая химия, и какие задачи она решает? В чем вы видите применение знания аналитической химии для своей специальности?

2) В результате анализа установлено, что исследуемый сплав является бронзой. Кроме этого выяснено, что он содержит 90% меди и 10% олова. Какой из установленных фактов является результатом качественного, а какой – количественного анализа?

3) Аналитический сигнал, способы его регистрации.

4) Основные этапы проведения анализа, их краткая характеристика.

5) Классификация ошибок анализа. Способы их устранения или сведения к минимуму.

6) Правильность и воспроизводимость анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В**. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.

2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.

3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.

2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.

4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.

5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

6. Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.

Лекция 2

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

2.1. Аналитические реакции

В основе химического качественного анализа лежит **аналитическая или качественная реакция.** Это химическая реакция между определяемым элементом и определенным веществом, называемым **реагентом** или **реактивом.** Причем, для аналитических целей применимы лишь те реакции, которые сопровождаются внешним эффектом – **аналитическим сигналом.** Аналитическим сигналом может служить изменение окраски раствора, выпадение осадка, выделение газа.

В основном аналитические реакции проводятся в растворах (так называемый «анализ мокрым путем»). Поэтому в случае растворов электролитов (солей, кислот, оснований) анализ сводится к обнаружению ионов – катионов и анионов. Например, качественная реакция на сульфат-анион – реакция с хлоридом бария:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl.$$

$BaCl_2$ – реагент на сульфат-анион, аналитическим сигналом является выпадение белого осадка сульфата бария.

Для обнаружения (или говорят «открытия») карбонат-аниона используют реакцию с раствором соляной кислоты, сопровождающуюся в качестве аналитического сигнала выделением пузырьков углекислого газа: $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$.

2.2. Классификация аналитических реакций по способу выполнения

Реакции в растворах по способу их выполнения делят на пробирочные, микрокристаллоскопические и капельные. **Пробирочные реакции**, как ясно из названия выполняют в пробирках. **Капельные реакции** проводят, нанося капли реактивов на полоску фильтровальной бумаги, а также на предметное стекло, часовое стекло или на специальную капельная пластинка с углублениями, и наблюдают образование цветного пятна. В капельном анализе распространены **реактивные бумаги**: на такую бумагу уже нанесен реагент и анализ сводится к нанесению на нее анализируемого раствора и наблюдению окраски. **Микрокристаллоскопические реакции** проводятся на предметном стекле. О наличии обнаруживаемого элемента судят по форме и цвету образовавшихся кристаллов, рассматривая их под микроскопом.

Аналитические реакции могут быть выполнены и «сухим путем». К числу таких реакций относятся, например, реакции **окрашивания пламени** солями некоторых металлов. Так соли натрия при внесении их на платиновой проволоке в пламя газовой горелки окрашивают его в желтый цвет, соли калия – в фиолетовый, бария – в желто-зеленый, стронция – в карминово-красный.

Другой прием анализа «сухим путем» – образование **окрашенных перлов (стекол)** тетрабората натрия (буры) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или «фосфорной соли» – гидрофосфата натрия и аммония $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ при сплавлении их с солями некоторых металлов. Обычно реакцию проводят в ушке платиновой проволоки. Так, например, при сплавлении с бурой получается окрашенная капля борного стекла («перл буры») синего цвета для кобальта и зеленого для хрома. Реакции сухим путем

применяются в качественном анализе как вспомогательные и главным образом при предварительных испытаниях образца.

2.3. Характеристики аналитической реакции

Важной характеристикой аналитической реакции является ее **чувствительность.** Чувствительность определяется минимальным содержанием определяемого вещества, при котором возможно его обнаружение с помощью данной реакции. Чем меньшее количество вещества позволяет открыть данная реакции, тем она более чувствительна.

С количественной стороны чувствительность характеризуется показателями:

1. **Открываемый минимум** – это минимальная масса вещества или иона, которая может быть открыта с помощью данной реакции при определенных условиях проведения. Выражают в мкг (1 мкг = 10^{-6} г).
2. **Предел обнаружения или предельная концентрация** – это наименьшее содержание определяемого вещества в г/мл, при котором по данной реакции можно обнаружить его присутствие.
3. **Предельное разбавление** – величина, обратная пределу обнаружения. Она выражается в мл/г и показывает, в каком объеме воды содержится 1 г определяемого вещества. Предельное разбавление представляют также в виде отношения 1 : V, где V – объем воды в мл, приходящийся на 1 г открываемого вещества. (Например, для Cu^{2+} с аммиаком 250 000 мл/г или 1 : 250 000).

Чем меньше предел обнаружения и чем больше предельное разбавление, тем чувствительнее реакция.

Другая характеристика аналитической реакции – **селективность (избирательность).** Она определяется числом ионов, при взаимодействии с которыми реактив дает сходный эффект. Чем меньше число таких ионов, тем выше селективность. Например, если подействовать раствором гидроксида натрия на раствор смеси указанных ниже солей, то выпадут осадки их гидроксидов:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl,$$

бурый осадок

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4,$$

белый осадок

Гидроксид натрия в этом случае действует как неизбирательный реагент. Реагенты, которые дают характерные реакции с целой группой ионов называются **групповыми.** Они находят применение в качественном анализе, когда необходимо разделить сложную смесь ионов на более мелкие группы, тем самым упрощая анализ.

Аналитические реакции, позволяющие обнаружить только один ион в присутствии других ионов, называются **специфическими.** Такие реакции очень важны для анализа, однако их очень немного. Например, специфична реакция открытия катиона аммония действием щелочи при нагревании: $NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + H_2O + NaCl$, т.к. узнаваемый по запаху аммиак выделяется только из солей аммония. Специфическими являются реакции обнаружения йода с крахмалом, нитрит-иона с реактивом Грисса.

Но чаще аналитические реагенты дают сходный аналитический сигнал с некоторым числом ионов и являются в той или иной степени селективными. Селективность можно повысить, создавая определенные условия проведения реакции, при которых реагент взаимодействует с ионами более избирательно. Для этого,

например, регулируют кислотность раствора или маскируют мешающие ионы. **Маскировка** сводится к связыванию мешающего иона в прочное соединение, что не дает ему возможность взаимодействовать с реагентом. Чаще всего используются реакции комплексообразования, например, мешающее действие катиона Fe^{3+} устраняют, связывая его в комплекс $[FeF_6]^{3-}$ действием фторида натрия.

2.4. Дробный и систематический анализ

Для обнаружения ионов при совместном присутствии применяют дробный и систематический методы анализа.

Дробный анализ представляет собой обнаружение ионов в отдельных порциях раствора с помощью специфических реакций, а также селективных, проводимых в специфических условиях. Последовательность открытия ионов при этом не имеет значения. Этот метод прост в выполнении, но применяется ограниченно, так как число специфических реакций невелико.

Систематический анализ – это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, в ходе которой сложную смесь ионов разделяют на группы действием групповых реагентов, а затем проводят обнаружение ионов внутри каждой группы. Последовательность выполнения операций при систематическом анализе должна строго соблюдаться. Этот метод трудоемок, но универсален. Дробный и систематический методы анализа дополняют друг друга.

2.5. Классификация ионов в качественном анализе

В основу классификации ионов положено различие в растворимости образуемых ими соединений. Для катионов одной из применяемых является сульфидно-карбонатная классификация. Все катионы в ней подразделяются на пять аналитических групп.

Таблица 1 – Сульфидно-карбонатная классификация катионов

1 группа	2 группа	3 группа	4 группа	5 группа
Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}	Hg^{2+}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}
Группового реагента нет	Групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$ в среде $NH_4OH – NH_4Cl$	Групповой реагент $(NH_4)_2S$ в среде $NH_4OH – NH_4Cl$	Групповой реагент H_2S в присутствии HCl	Групповой реагент Na_2S
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты не растворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды не растворимы в разбавленных кислотах	
Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды не растворимы в воде		

В отличие от классификации катионов, классификация анионов не является строго установленной. Наиболее распространенной является классификация, исходящая из различной растворимости солей бария и серебра.

Таблица 2 – Классификация анионов

№ группы	Анионы	Групповой реагент
1	SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}	$BaCl_2$
2	Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}	$AgNO_3$
3	NO_2^-, NO_3^-	Группового реагента нет

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов, анионы часто не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них открывают дробным методом из отдельных порций испытуемого раствора. Лишь в отдельных случаях прибегают к систематическому ходу анализа, например, при анализе анионов второй группы.

Вопросы для самоконтроля

1) Основные понятия теории качественного анализа: аналитическая реакция, аналитический сигнал.

2) Приведите примеры качественных реакций, применяемых для обнаружения важнейших катионов и анионов. Укажите аналитический сигнал.

3) Характеристики аналитической реакции: чувствительность и селективность.

4) Аналитические реагенты: групповые, селективные, специфические. Примеры.

5) Дробный анализ, условия его применения.

6) Классификация ионов в качественном анализе и схема проведения систематического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Сергеева И.В. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.

2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.

3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.

2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.

4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.

Лекция 3

ГРАВИМЕТРИЯ

3.1. Основы метода

Гравиметрический анализ (гравиметрия) основан на измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в виде малорастворимого соединения.

Метод заключается в том, что навеску пробы растворяют в воде или другом растворителе, определяемый элемент осаждают подходящим осадителем, осадок отделяют от раствора фильтрованием, промывают, высушивают или прокаливают до постоянной массы, взвешивают и по результатам взвешивания рассчитывают содержание компонента.

Обычно осадки представляют собой малорастворимые карбонаты, фосфаты, сульфиды, гидроксиды. Например, катионы железа (III) осаждают в виде гидроксида: $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$, катионы бария – в виде сульфата: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$.

Соединение, в виде которого определяемый компонент выделяется в виде осадка, называется **осаждаемая форма**. В рассмотренном примере это вещества: $Fe(OH)_3$ и $BaSO_4$.

Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:

1) Осадок должен обладать минимальной растворимостью. В противном случае часть определяемого компонента останется в растворе, и осаждение будет неполным.

2) Структура осадка должна быть такой, чтобы позволяла легко отфильтровывать его и промывать от примесей. В этом отношении удобны крупнокристаллические осадки. Но приходится работать и с мелкокристаллическими осадками, такими как $BaSO_4$, и с аморфными гидроксидами – $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$. При фильтровании мелкокристаллических осадков есть опасность прохождения их частиц через поры фильтра. Аморфные фильтруются медленно, они склонны к пептизации (переходу в раствор) и, кроме того, такие осадки легко адсорбируют примеси. Поэтому нужно соблюдать правильные условия выполнения эксперимента.

Соединение, в виде которого производится взвешивание, называется **весовая форма**. Весовая форма образуется в результате высушивания и прокаливания осаждаемой формы. При этом осаждаемая форма может претерпевать химическое превращение, например: $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$. Здесь Fe_2O_3 – весовая форма. В случае термически устойчивых соединений, осаждаемая и весовая формы совпадают (например, в случае осадка $BaSO_4$).

Требования, предъявляемые к весовой форме:

1) Точное соответствие состава весовой формы ее химической формуле. Без этого невозможно вычисление результатов анализа.

2) Химическая устойчивость. Весовая форма должна оставаться устойчивой при хранении: не должна впитывать из воздуха водяные пары, углекислый газ и другие компоненты, не должна окисляться, разлагаться и т.д.

3) Желательно, чтобы весовая имела большую молекулярную массу при небольшом содержании определяемого компонента. Это снижает погрешность результатов анализа.

3.2. Произведение растворимости

Не существует абсолютно нерастворимых осадков. Любая реакция осаждения в некоторой степени обратима. Рассмотрим равновесие в системе осадок – раствор на примере осадка сульфата бария: $BaSO_4 = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$.

Константа равновесия: $K = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$.

Концентрация твердого вещества постоянна, ее можно включить в константу. Полученная таким образом константа называется **произведение растворимости**:

$$ПР = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}].$$

Таблица 3 – Произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений

Формула вещества	ПР
AgCl	$1{,}78 \cdot 10^{-10}$
AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$
Ag_2SO_4	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
CaC_2O_4	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$

Чем меньше произведение растворимости, тем менее растворим осадок. В гравиметрии используются осаждаемые формы, для которых **ПР< 10^{-8}.**

3.3. Метод отгонки

Метод отгонки представляет собой вариант гравиметрического анализа, при котором определяемое вещество отгоняется в виде летучего соединения. Распространенным анализом по методу отгонки является определение кристаллизационной воды в кристаллогидратах, которая удаляется из образца пробы при нагревании: $BaSO_4 \cdot 2H_2O = BaSO_4 + 2H_2O\uparrow$. Аналогично определяется влажность почвы и сыпучих пищевых продуктов: муки, сахарного песка и др. Содержание влаги определяют по убыли массы вещества.

Метод отгонки применяют при анализе карбонатов, нитратов, силикатов, которые при химических реакциях образуют летучие соединения. Так CO_2 выделяют их карбонатов действием соляной кислоты. Для определения SiO_2 используют реакцию с плавиковой кислотой, в результате которой выделяется летучий SiF_4:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O.$$

Летучий продукт реакции поглощается подходящим поглотителем, содержание определяемого вещества определяется по увеличению массы поглотителя.

3.4. Применение гравиметрии

Гравиметрический анализ находит широкое применение для определения большого числа элементов в различных объектах. Отметим наиболее классические примеры его применения. Кроме определения содержания воды, гравиметрическим методом определяют кальций, магний, фосфаты, силикаты в горных породах и минералах, железо и алюминий в сплавах.

Таблица 4 – Примеры гравиметрических определений

Элемент	Осаждаемая форма	Весовая форма

Ca	CaC_2O_4	CaO
Mg, P	$MgNH_4PO_4$	$Mg_2P_2O_7$
Al	$Al(OH)_3$	Al_2O_3
Fe	$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3
Ba, S	$BaSO_4$	$BaSO_4$

Гравиметрический метод очень трудоемок. В настоящее время его применяют в тех случаях, когда требуется определить содержание основного компонента с высокой точностью, например при анализе стандартных образцов.

Вопросы для самоконтроля

1) Сущность гравиметрического метода анализа, примеры определений.

2) Осаждаемая форма. Требования, предъявляемые к осаждаемой форме.

3) Весовая форма. Требования, предъявляемые к весовой форме.

4) Произведение растворимости. Выбор осаждаемой формы по величине произведения растворимости. Пользуясь данными таблицы 3, предложите осаждаемую форму для гравиметрического определения кальция.

5) Сущность метода отгонки, его отличие от метода осаждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Сергеева И.В. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.

2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.

3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.

2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.

4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.

5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

6 Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.

Лекция 4

СТАДИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

4.1. Осаждение

Осаждение – стадия гравиметрического анализа, цель которой – перевод определяемого компонента из раствора в малорастворимое соединение.

Условия осаждения различаются в случае образования кристаллических и аморфных осадков. Для первых необходимо создавать условия, чтобы осадок получился достаточно крупнокристаллическим. Это уменьшает возможность потери осадка при прохождении через поры фильтра. Вообще, с такими осадками удобно работать во всех отношениях: они легко фильтруются и промываются.

Для получения крупнокристаллического осадка необходимо низкое пересыщение раствора в процессе осаждения и небольшая скорость образования осадка. Для достижения этой цели используют следующие приемы:

1) Осаждение проводят из разбавленных растворов.

2) Осадитель прибавляют медленно, по каплям.

3) Осаждение проводят при постоянном перемешивании для предотвращения сильных местных пересыщений.

4) Осаждение ведут из горячего раствора, т.к. растворимость большинства осадков увеличивается с повышением температуры.

5) Осаждение ведут при наименьшем значении pH, при котором возможно осаждение. Многие осадки растворимы в относительно более кислой среде, поэтому скорость образования осадка ниже.

6) Образовавшемуся осадку дают определенное время постоят для созревания или старения. При этом происходит рост более крупных кристаллов за счет мелких, являющихся более растворимыми. За счет их растворения и перекристаллизации на более крупные кристаллы происходит также совершенствование кристаллической структуры. При этом происходит частичное освобождение осадка от примесей, осадок получается более чистый.

Для аморфных осадков следует создавать условия, препятствующие их пептизации – переходу в коллоидный раствор. Кроме того, обладая развитой поверхностью, объемистые аморфные осадки сильно адсорбируют примеси. Условия образования аморфных осадков во многом противоположны тем, которые требуются для получения кристаллических осадков:

1) Осаждение проводят в присутствие электролита-коагулятора.

2) Осаждение проводят из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя, который следует прибавлять быстро. В этих условиях аморфные осадки образуется не столь рыхлыми, лучше оседают на дно, легче отмываются от примесей.

3) Аморфным осадкам после осаждения не дают стоять, и сразу подвергают дальнейшим операциям – фильтрованию и промыванию. При стоянии такой осадок легко загрязняется примесями.

Выбирая осадитель, предпочтение отдают летучим веществам. В этом случае его остаток, не удаленный при промывании, улетучиться при прокаливании. Поэтому, например, Fe^{3+} осаждают действием NH_4OH, а не NaOH или KOH; Ba^{2+} осаждают действием H_2SO_4, а не Na_2SO_4 или K_2SO_4.

Осадитель обычно берут в некотором избытке по сравнению со стехиометрическим количеством (обычно в полуторократном). Это необходимо для достижения полноты осаждения. Так растворимость осадка хлорида серебра подавляется добавлением избытка нитрата серебра, т.к. равновесие реакции: $AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ при увеличении концентрации Ag^+ смещается влево.

Однако слишком большой избыток осадителя использовать нельзя, т.к. в этом случае возможно наоборот увеличение растворимости осадка вследствие протекания реакций образования комплексных соединений, кислых солей, растворимости амфотерных соединений. Так при избытке NH_4OH при осаждении алюминия в виде $Al(OH)_3$ возможно образование растворимого алюмината вследствие амфотерности гидроксида алюминия: $Al(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$. При осаждении свинца в виде сульфата серной кислотой, в избытке осадителя возможно образование растворимого гидросульфата: $PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$.

4.2. Фильтрование и промывание осадка

Фильтрование – стадия гравиметрического анализа, цель которой – отделение образовавшегося осадка от раствора.

Для фильтрования применяют так называемые беззольные фильтры, которые изготавливаются из специально обработанной фильтровальной бумаги. При сгорании таких фильтров образуется очень мало золы (масса золы указывается на упаковке фильтров). Масса золы настолько мала, что ею можно пренебречь. Однако, если она сопоставима с массой осадка, то ее вычитают из массы осадка. Фильтры бывают различной плотности. Плотность фильтра обозначается цветом бумажной ленты на упаковке. Фильтры с красной (или черной) лентой крупнопористые, они применяются для студенистых аморфных осадков. Для фильтрования большинства осадков берут фильтры средней плотности (белая лента). Фильтры с синей лентой («баритовые») наиболее плотные, применяются для мелкокристаллических осадков (например, $BaSO_4$). Фильтр вкладывают в стеклянную воронку, которую вставляют в кольцо штатива, под воронку подставляют химический стакан.

Применяются также специальные фильтрующие воронки из стекла и впаянной пористой стеклянной пластинкой, которая является фильтрующим слоем. Фильтрование проводят, используя водоструйный или вакуум-насос.

Цель **промывания осадка –** удаление с него адсорбированных примесей. Редко промывают осадок на фильтре. Чаще осадок промывают **декантацией**, т.е. в воронку с фильтром осторожно сливают жидкость, находящуюся над осадком, стараясь его не взмучивать. Жидкость следует сливать по стеклянной палочке, ее конец следует держать ближе к трехслойной части фильтра, но не касаясь его. В стакан с осадком прибавляют промывную жидкость, перемешивают, дают частицам осадка осесть и снова сливают жидкость на фильтр. Промывание проводят несколько раз небольшими порциями промывной жидкости. Последнюю порцию промывной жидкости анализируют на содержание следов примеси.

После этого осадок количественно (т.е. без потерь) переносят на фильтр, взмутив его с порцией промывной жидкости. Стакан и палочку обмывают из промывалки промывной жидкостью. Последние частицы снимают кусочком беззольного фильтра, который также помещают на фильтр.

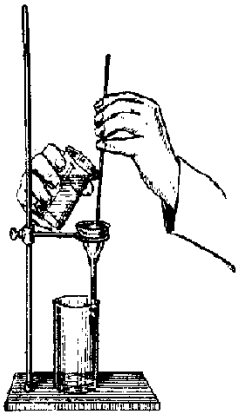


Рисунок 3. Фильтрование осадка

При промывании осадка следует исключить потери за счет растворения. При выборе промывной жидкости руководствуются следующим:

1) Промывание дистиллированной водой применимо лишь в случае практически нерастворимых осадков, не склонных к гидролизу, пептизации. Например, дистиллированной водой промывают осадок $BaSO_4$.

2) Обычно осадок промывают разбавленным раствором осадителя. Введение осаждающего иона подавляет растворимость осадка. Так, осадок CaC_2O_4, заметно растворимый в воде, промывают разбавленным раствором осадителя $(NH_4)_2C_2O_4$.

3) Склонные к пептизации осадки промывают разбавленным раствором электролита-коагулятора. Например, аморфный осадок $Fe(OH)_3$ промывают разбавленным раствором NH_4NO_3.

4.3. Высушивание и прокаливание осадка

В результате этой стадии осаждаемая форма переходит в весовую.

Высушивание проводят, помещая воронку с фильтром и осадком в сушильный шкаф ($t = 90\text{-}105^0C$).

Высушивание может быть использовано как анализ на содержание в образце влаги. Проба образца обычно высушивается в стеклянном бюксе.

Высушивают также осадки, полученные при реакциях с органическими веществами.

Для прокаливания фильтр с осадком помещают в фарфоровый или платиновый тигель. При прокаливании сгорает фильтр и удаляются летучие компоненты. Прокаливать можно на газовой горелке, поместив тигель в специальный фарфоровый треугольник или в муфельной печи (температура зависит от типа печи и составляет обычно от 800 до 1200^0C).

Горячий тигель помещают остывать в эксикатор – сосуд с пришлифованной крышкой, в нижней части которого находится водоотнимающее средство (например, прокаленный $CaCl_2$). Эксикатор защищает осадок от влаги воздуха.

4.4. Взвешивание

После охлаждения осадок взвешивают. Взвешивание проводится на аналитических весах с точностью до четырех цифр после запятой.

Взвешивание и прокаливание тигля с осадком проводят до постоянной массы. Т.е. снова прокаливают, охлаждают и взвешивают до тех пор, пока различия в результатах составит не более 0,0002 г.

4.5. Вычисления в гравиметрии

Формула расчета результата гравиметрического анализа выводится из пропорции: $M_{вес.ф.}$ – $M_{опред.\ в\text{-}ва}$ и $m_{вес.ф.}$ – $m_{опред.\ в\text{-}ва}$

$$m_{опред.\ в\text{-}ва} = m_{вес.ф.} \frac{M_{опредв-ва}}{M_{вес.ф.}}$$

Отношение молекулярной массы определяемого вещества к молярной массе весовой формы называется **фактор пересчета или гравиметрический фактор**:

$$F = \frac{M_{опредв-ва}}{M_{вес.ф.}}$$

Таблица 5 – Примеры вычислений некоторых факторов пересчета

Определяемое вещество	Весовая форма	Фактор пересчета
Si	SiO_2	$F = \frac{Si}{SiO_2}$
Mg	$Mg_2P_2O_7$	$F = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7}$
K	$KClO_4$	$F = \frac{K}{KClO_4}$
K_2O	$KClO_4$	$F = \frac{K_2O}{2KClO_4}$
Fe	Fe_2O_3	$F = \frac{2Fe}{Fe_2O_3}$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$F = \frac{2Fe_3O_4}{3Fe_2O_3}$

Факторы пересчета приведены в справочниках.

Для вычисления результата анализа нужно умножить соответствующий фактор пересчета на массу полученной весовой формы: $m_{опред.\ в\text{-}ва} = m_{вес.ф.} \cdot F$.

Вопросы для самоконтроля

1) Какие условия необходимо соблюдать при осаждении кристаллических и аморфных осадков?

2) Выбор осадителя. Какое из предложенных веществ: NaCl, KCl, HCl – вы выберете для осаждения ионов серебра в виде AgCl?

3) Фильтрование и промывание осадка. Что такое декантация?

4) Объясните смысл понятия «прокаливание до постоянной массы».

5) Фактор пересчета. Задача: Вычислите факторы пересчета при определении: а) Ca по массе CaO, б) $CaCO_3$ по массе CaO, в) $Ca_3(PO_4)_2$ по массе CaO.

6) Задача: Из навески типографского сплава массой 3,2485 г при гравиметрическом определении свинца в виде сульфата получено 3,5655 г $PbSO_4$. Найти процентное содержание свинца в сплаве.

7) Задача: Из навески удобрения - суперфосфата массой 0,4533 г при гравиметрическом определении фосфора получили 0,3240 г $Mg_2P_2O_7$. Сколько процентов фосфора содержит суперфосфат?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В**. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.
4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.
5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.
6. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.

Лекция 5

ТИТРИМЕТРИЯ

5.1. Основы метода

Титриметрический анализ (титриметрия) основан на измерении объема раствора вещества, вступившего в реакцию с раствором другого вещества, концентрация которого известна.

Таким образом проводится реакция между растворами двух веществ: один раствор с известной концентрацией, второй раствор является исследуемым, его концентрация определяется.

При анализе один из растворов помещают в измерительный сосуд – бюретку, а другой в коническую колбу. Раствор из бюретки по каплям прибавляют к раствору, помещенному в коническую колбу до тех пор, когда количество одного из реагирующих веществ станет эквивалентно количеству другого в соответствии с уравнением химической реакции. Процесс называется **титрование.** Определив по результатам титрования количество одного из веществ, вступившее в химическую реакцию, рассчитывают количество определяемого вещества.

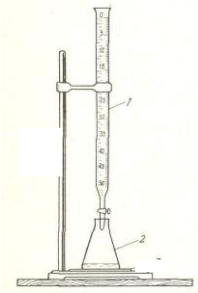


Рисунок 4. Оборудование титриметрического анализа: 1 – бюретка, 2 – коническая колба.

Раствор в бюретке, которым титруют, называется **титрант** или **рабочий раствор**. Раствор в конической колбе, который подвергается титрованию, называется **титруемый раствор**. Момент, когда количество титранта эквивалентно количеству титруемого вещества называется **точка эквивалентности**. В этот момент титрование заканчивают, т.е. титруют до точки эквивалентности. Для установления точки эквивалентности используют **индикаторы.** Это вещества, которые в момент точки эквивалентности претерпевают какое-либо видимое изменение, обычно – изменение окраски.

5.2. Классификация методов титриметрического анализа

Методы титриметрии классифицируют по типу химических реакций, лежащих в основе определения.

1. **Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации).** В его основе лежит реакция взаимодействия кислоты с основанием: $H^+ + OH^- = H_2O$.

2. **Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)** основывается на окислительно-восстановительных реакциях. Здесь различают несколько методов, среди которых наиболее распространены:

а) Перманганатометрия – применяется реакция окисления веществ раствором перманганата калия $KMnO_4$;

б) Йодометрия – окислителем служит раствор йода;

в) Дихроматометрия – окисление раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

3. **Осадительное титрование.** Основано на использовании реакций образования малорастворимых соединений. Примером может служить аргентометрия – вариант тириметрического анализа, основанный на реакции осаждения галогенидов серебра:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow.$$

4. **Методы комплексообразования**. Наиболее распространенный вариант здесь – комплексонометрия. Этот метод основан на реакции между органическими веществами – комплексонами и катионами металлов с образованием прочных металлоорганических комплексов.

5.3. Способы выполнения титрования

Прямое титрование – представляет собой непосредственное титрование одного раствора другим.

Обратное титрование – заключается в том, что к исследуемому раствору добавляют заведомо избыточное количество реагента, и его непрореагировавший остаток титруют подходящим рабочим раствором. Например, к раствору хлорида прибавляют избыток нитрата серебра $AgNO_3$. Его не вступивший в реакции избыток титруют раствором роданида аммония : $Ag^+ + SCNl^- = AgSCN\downarrow$.

Заместительное титрование – заключается в том, что к исследуемому раствору добавляют реагент, вступающий с ним в реакцию, и продукт взаимодействия титруют подходящим титрантом. Например, при йодометрическом определении меди (II) к анализируемому раствору добавляют йодид калия. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

5.4. Рабочие растворы в титриметрии

Растворы для проведения титриметрического анализа могут готовиться разными способами. По способу приготовления различают стандартные (приготовленные) растворы и стандартизированные (установленные) растворы.

Стандартные растворы готовят из точной навески вещества растворением ее в мерной колбе. Этот способ применим не к любым веществам, а лишь к тем, которые удовлетворяют требованиям:

1. Вещество должно быть химически чистым;
2. Его состав должен строго соответствовать химической формуле;
3. Вещество должно быть устойчиво при хранении.

Этим требованиям удовлетворяют: карбонат натрия Na_2CO_3, тетраборат натрия (бура) $Na_2B_4O_7$, оксалат натрия $Na_2C_2O_4$, щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Стандартные растворы нередко готовят из **фиксаналов.** Это стеклянные запаянные ампулы, содержащие точно отмеренные количества вещества. Для приготовления раствора содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу.

Стандартизированные растворы готовят приблизительно нужной концентрации с последующим установлением ее точного значения путем титрования соответствующим стандартным раствором. К растворам, требующим стандартизации

относятся растворы: гидроксиды натрия и калия (стандартизируются по щавелевой кислоте), серная и соляная кислоты (стандартизируются по тетраборату натрия).

5.5. Концентрации растворов, применяемые в титриметрии

1**. Молярная концентрация C_M,** моль/л – показывает число моль растворенного вещества в 1 л раствора и представляет собой отношение количества растворенного вещества к объему раствора. $C_M = \frac{m}{MV}$

2. **Молярная концентрация эквивалента C_H** – показывает число моль эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора. $C_H = \frac{m}{M_{экв}V}$

3. **Титр Т**, г/мл – показывает число г растворенного вещества в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m}{V}$$

5.6. Вычисления в титриметрии

В основе вычислений лежит положение: при титровании вещества реагируют в эквивалентных количествах. Основная формула при титриметрических расчетах:

$$C_{H1}V_1 = C_{H2}V_2,$$

где C_H – молярные концентрации эквивалента, V – объемы двух реагирующих веществ, отмеченных индексами 1 и 2.

Например, если на титрование 10 мл раствора NaOH израсходовано 12,4 мл 0,1 н раствора $H_2C_2O_4$, то молярная концентрация эквивалента раствора гидроксида натрия составит: $C_H(NaOH) \cdot V(NaOH) = C_H(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)$;

$$C_H(NaOH) = \frac{C_H(H_2C_2O_4)V(H_2C_2O_4)}{V(NaOH)} = \frac{0{,}1 \cdot 12{,}4}{10} = 0{,}12 \text{ н.}$$

Вопросы для самоконтроля

1) В чем заключается сущность титриметрического метода анализа?

2) Основные понятия титриметрии: титрант, титруемое вещество, точка эквивалентности, индикатор.

3) Оборудование титриметрического анализа.

4) Какие реакции применяются в титриметрии, как называются основанные на них титриметрические методы?

5) Стандартные и стандартизированные растворы, способы их приготовления.

6) Вычисления в титриметрии. Задача: Какова молярная концентрация эквивалента раствора серной кислоты, если на титрование 10 мл его расходуется 9,5 мл 0,0952 н раствора NaOH?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В**. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.

2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.

3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.

2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.

4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.

5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

Лекция 6

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

6.1. Кислоты и щелочи как рабочие растворы метода

В основе **метода нейтрализации или кислотно-основного титрования** лежит реакция взаимодействия катионов H^+ с анионами OH^-: $H^+ + OH^- = H_2O$ (реакция нейтрализации).

По этому методу определяют вещества щелочного характера, титруя их кислотами **(ацидиметрия)** или вещества кислотного характера, титруя их щелочами **(алкалиметрия).**

Рабочими растворами метода являются растворы сильных кислот (обычно HCl, H_2SO_4) и щелочей (NaOH, KOH). Эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стандартным растворам, поэтому их растворы нельзя приготовить по точной навеске. Для установления точной концентрации кислот обычно применяют тетраборат натрия (буру) $Na_2B_4O_7$, карбонат натрия (соду) Na_2CO_3, а для растворов щелочей – щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, янтарную кислоту.

Для приготовления рабочих растворов пользуются также фиксаналами. Это позволяет сразу получить титрованный раствор. Но следует помнить, при долгом хранении фиксаналов возможно взаимодействие щелочей со стеклом ампулы. Кроме этого, при хранении растворов щелочей, они поглощают углекислый газ из воздуха. Растворы кислот, напротив, устойчивы при хранении.

6.2. Кислотно-основные индикаторы

В качестве индикаторов в методе нейтрализации применяются вещества, изменяющие окраску при смене кислотности среды. Наиболее распространенными среди них являются метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Кислотно-основные индикаторы представляют собой органические вещества, существующие в виде таутомерных форм, находящихся в равновесии друг с другом и имеющим разную окраску. Изменение окраски индикатора происходит в результате обратимой внутримолекулярной перегруппировки – таутомерного превращения, происходящего под действием кислотности среды. Окраска кислотно-основного индикатора обусловлена таутомерной формой, преобладающей в растворе при данном значении pH.

Глаз человека имеет ограниченную способность к восприятию окраски и перестает замечать присутствие одной из окрашенных форм в присутствие с другой, если ее концентрация примерно в 10 раз меньше. Поэтому окраска индикатора изменяется не при определенном значении pH, а в пределах интервала значений pH.

Интервал pH, в пределах которого индикатор меняет свою окраску, называется **интервалом перехода индикатора.** Для метилового оранжевого его значение 3,1-4,4. При pH 3,1 и меньше глаз человека видит красную окраску, при значении 4,4 и выше – желтую. Индикатор фенолфталеин имеет интервал перехода 8,0-10,0. При этом окраска меняется из бесцветной в малиновую. Метиловый красный меняет окраску из красной в желтую в интервале pH 4,2-6,2. Бромтимоловый синий – в интервале 6,0-7,6 (желтая – синяя).

6.3. Кривая титрования

Графическая зависимость, выражающая изменение pH титруемого раствора при изменении объема прибавленного титранта, называется **кривой титрования.** Эту кривую можно рассчитать теоретически, используя формулы расчета pH или построить экспериментально, измеряя pH в ходе титрования.

Построим кривую титрования сильной кислоты раствором сильного основания. Пусть титруется 10 мл 0,1 н раствора HCl 0,1 н раствором NaOH:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

От начала титрования и до точки эквивалентности pH определяется концентрацией в растворе сильной кислоты – HCl. В точке эквивалентности в растворе присутствуют соль NaCl и вода, pH раствора нейтральный. После точки эквивалентности, когда вся кислота оттитрована, pH определяется концентрацией добавленной щелочи NaOH. Результаты вычислений представлены в таблице 3 (для упрощения расчетов разбавление растворов при титровании не учитывается).

Таблица 6 – Расчет pH при титровании 0,1 н раствора HCl 0,1 н раствором NaOH

Объем добавленной щелочи, мл	Объем оставшейся кислоты, мл	Концентрация вещества, определяющего pH	$[H]^+$	pH
1	2	3	4	5
0	10	C(HCl) = 0,1	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,1	1
1	9	C(HCl) == 0,09	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,09	1,05
2	8	C(HCl) == 0,08	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,08	1,1
3	7	C(HCl) == 0,07	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,07	1,15
4	6	C(HCl) == 0,06	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,06	1,2
5	5	C(HCl) == 0,05	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,05	1,3
6	4	C(HCl) == 0,04	[H]+ = C(HCl) = 0,04	1,4

Вид полученной кривой титрования представлен на рисунке 5.

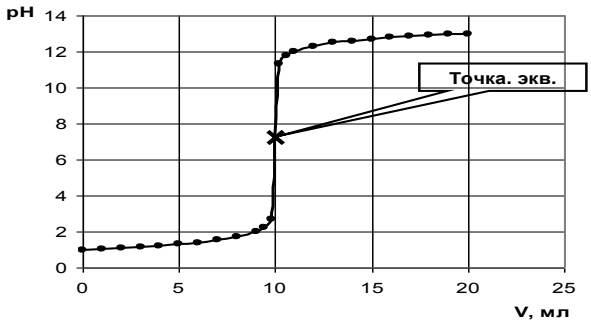


Рисунок 5. Кривая титрования 0,1 н HCl (10 мл) 0,1 н раствором NaOH

Сначала pH изменяется медленно: когда оттитрована половина содержащейся в растворе кислоты, изменение pH произошло только на 0,3 единицы по сравнению с первоначальным. Когда оттитровано 90%, изменение pH составляет лишь единицу. Заметное изменение pH наблюдается после того, как оттитровано более 99% кислоты. Такое же изменение pH наблюдается при введении 0,1% избытка щелочи. Резкое изменение pH в области точки эквивалентности называется **скачок титрования.** Точка на кривой, соответствующая объему титранта 10 мл, когда кислота полностью оттитрована щелочью – точка эквивалентности (в данном случае при pH 7).

6.4. Выбор индикатора

Построение кривой титрования позволяет решить проблему выбора индикатора. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить до наступления точки эквивалентности или после нее. Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования.

Графический способ выбора индикатора представлен на рисунке 6. На кривую титрования наносят интервал перехода индикатора. Для данного титрования применим тот индикатор, интервал перехода которого лежит в пределах скачка титрования.

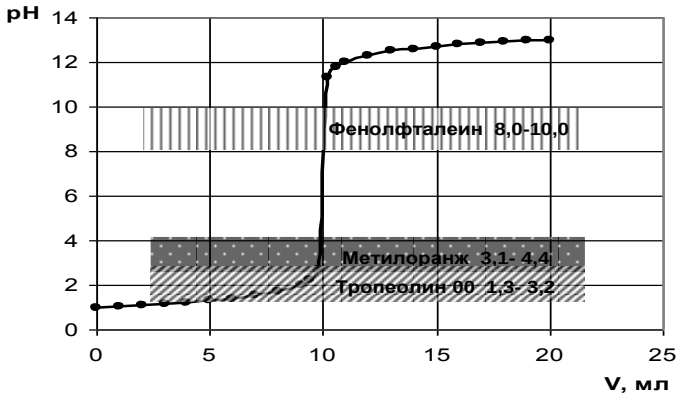


Рисунок 6. Выбор индикатора по кривой титрования

Среди индикаторов, представленных на рис. 6, для титрования можно использовать фенолфталеин и метиловый оранжевый. Это несмотря на то, что интервалы их перехода не совпадают с точкой эквивалентности при pH 7. Так при титровании с метиловым оранжевым pH 4 достигается в тот момент, когда оттитровано 9,99 мл раствора кислоты, поэтому индикаторная ошибка титрования будет незначительная. Индикатор тропеолин 00 не подходит для данного титрования, интервал его перехода находится за пределами скачка титрования.

6.5. Применение метода нейтрализации

Метод применим для определения кислот, щелочей, а также солей, имеющих кислую или щелочную реакцию среды вследствие гидролиза, например солей аммония, карбонатов. Примерами титрования по методу нейтрализации могут служить: определение временной жесткости воды, определение кислотности пищевых продуктов (молока, кефира, творога, хлеба), кислотности фруктов, кислотности и щелочности почвы.

Вопросы для самоконтроля

1) Сущность кислотно-основного титрования, область применения.

2) Рабочие растворы метода нейтрализации, их приготовлении, установление концентрации.

3) Кислотно-основные индикаторы, механизм смены окраски. Интервал перехода индикатора.

4) Кривые титрования. Выбор индикатора по кривой титрования.

5) Задача: Некоторое количество образца калийной щелочи растворили в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 20 мл полученного раствора расходуется 21,8 мл 0,2078 мл раствора HCl. Сколько г КОН содержал образец?

6) Задача: Сколько % HNO_3 содержит концентрированная азотная кислота, если после растворения 9,7770 г ее в мерной колбе на 1 л на титрование 25 мл 0,1040 н раствора NaOH израсходовано 25,4 мл полученного раствора HNO_3?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В**. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.
2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.
4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.
5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

Лекция 7

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

7.1. Окислительные свойства перманганата калия

Перманганатометрия – метод титриметрического анализа, основанный на применении реакции окисления веществ раствором перманганата калия $KMnO_4$.

Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, щелочной и нейтральной средах.

В кислой среде Mn^{+7}, входящий в состав перманганат-иона MnO_4^-, восстанавливается до Mn^{+2}. Например, если в качестве восстановителя выступает $FeSO_4$, то окисление протекает по уравнению:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

В результате реакции наблюдается обесцвечивание малиновой окраски перманганата. При этом перманганат-ион принимает 5 электронов: $Mn^{+7} + 5e = Mn^{+2}$.

Молярная масса эквивалента $KMnO_4$ в этом случае равна:

$$M_{экв.}(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61.$$

В нейтральной среде Mn^{+7}восстанавливается до Mn^{+4}, входящего в состав бурого осадка оксида MnO_2, например: $2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$.

Марганец (+7) принимает 3 электрона: $Mn^{+7} + 3e = Mn^{+4}$. Молярная масса эквивалента $KMnO_4$ в этом случае равна: $M_{экв.}(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{3} = \frac{158,03}{3} = 52,68.$

В щелочной среде происходит восстановление перманганат-иона MnO_4^- до манганат-иона MnO_4^{-2}, окрашенного в зеленый цвет:

$$2KMnO_4 + NaNO_2 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + NaNO_3 + H_2O.$$

В реакции восстановления участвует 1 электрон: $Mn^{+7} + e = Mn^{+6}$.

Молярная масса эквивалента $KMnO_4$ в этом случае равна:

$$M_{экв.}(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{1} = 158,03.$$

В пермаганатометрическом титровании преимущественно используется реакция окисления раствором $KMnO_4$ в кислой среде, которая создается раствором серной кислоты.

7.2. $KMnO_4$ как рабочий раствор и индикатор метода

Раствор $KMnO_4$ нельзя приготовить по точной навеске. После приготовления раствора в нем начинают протекать реакции окисления примесей, вследствие чего в первое время его концентрация несколько меняется. Поэтому точную концентрацию раствора устанавливают не ранее чем через 7-10 дней после приготовления. В это время его рекомендуется выдерживать в темноте (в шкафу), т.к. свет способствует разложению $KMnO_4$. По этой же причине хранят раствор перманганата в склянках из темного стекла.

Стандартизацию раствора $KMnO_4$ проводят по щавелевой кислоте. Реакция протекает по уравнению: $2KMnO_4+5H_2C_2O_4+3H_2SO_4=2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$.

Раствор $KMnO_4$ всегда помещается в бюретку, т.е. он всегда является титрантом. Особенностью перманганатометрии является то, что метод не требует применения

специального индикатора. Его роль выполняет раствор $KMnO_4$, который в ходе титрования меняет окраску. При титровании раствором $KMnO_4$ происходит обесцвечивание капель титранта. После достижения точки эквивалентности лишняя капля перманганата окрашивает раствор в бледно-розовый цвет. Это является сигналом конца титрования.

Вопросы для самоконтроля

1) Перманганатометрия, сущность метода, применение.

2) Как вычисляется молярная масса эквивалента для веществ-участников окислительно-восстановительных реакций? Определите молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя в реакции: $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$.

3) Условия приготовления рабочего раствора $KMnO_4$.

4) Стандартизация рабочего раствора $KMnO_4$.

5) Почему перманганатометрию относят к безиндикаторным методам титриметрического анализа?

6) Задача: Определите нормальность и титр раствора $KMnO_4$, если на титрование 10 мл 0,02н раствора щавелевой кислоты израсходовалось 13,2 мл раствора перманганата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Сергеева И.В. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.

2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.

3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.

2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.

4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.

Лекция 8

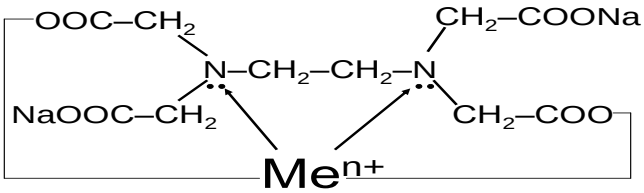
КОМПЛЕКСОНОМЕРИЯ

8.1. Понятие о комплексонах

Комплексонометрия – метод титриметрического анализа, в основе которого лежит реакция образования внутрикомплексных соединений с органическими веществами, называемыми комплексонами.

Среди этих веществ в титровании наибольшее распространение получил так называемый комплексон III – двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (кратко ЭДТА), известный также под торговым названием трилон Б.

ЭДТА образует прочные растворимые внутрикомплексные соединения со многими катионами металлов. При этом металл замещает атомы водорода карбоксильных групп, а также связывается с атомами азота посредством координационной связи:



Раствор ЭДТА всегда является титрантом, т.е. помещается в бюретку.

На протекание реакции существенно влияет кислотность среды. Так, при определении катионов Mg^{2+}, Ca^{2+} титрование проводится в щелочной среде, которая создается аммиачным буферным раствором (смесь NH_4OH + NH_4Cl). Катионы Fe^{3+} титруются в кислом растворе.

8.2. Индикаторы в комплексонометрии

Комплексонометрическое титрование проводится в присутствие специальных индикаторов – органических красителей. Их называют металлоиндикаторами, т.к. они образуют интенсивно окрашенные комплексные соединения с металлами. Наиболее распространенные из них: эриохром черный Т и мурексид.

При добавлении индикатора эриохрома черного Т к анализируемому раствору, например раствору соли кальция в щелочной среде, образуется металлоиндикаторный комплекс винно-красного цвета. При титровании раствором ЭДТА металлоиндикаторный комплекс разрушается и образуется более прочный комплекс металла с комплексоном. Индикатор, выделяясь в свободном виде, сообщает раствору синюю окраску.

Индикатор мурексид также образует окрашенные комплексы с металлами. Так с катионами Ca^{2+} образуется соединение красного цвета, с катионами Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} - желтого. Окраска индикатора в точке эквивалентности фиолетовая (щелочная среда).

8.3. Рабочий раствор комплексонометрии

Рабочий раствор ЭДТА готовят растворением $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2{\cdot}2H_2O$ в воде. Точную концентрацию раствора устанавливают по раствору сульфата магния из фиксанала или хлорида цинка, полученного растворением точной навески

металлического цинка в соляной кислоте. Часто растворы ЭДТА готовят из фиксанала. Растворы устойчивы при хранении.

8.4. Применение комплексонометрии

Поскольку комплексоны образуют координационные соединения почти со всеми катионами, комплексонометрия применима для определения большого числа катионов металлов. Классическим примером комплексонометрического анализа служит нахождение общей жесткости воды (сумма Ca^{2+} и Mg^{2+}) с индикатором эриохромом черным Т. Кальций и магний определяют в почве, минеральных водах, молоке, при анализе минералов (известняк, доломит, магнезит). При раздельном определении этих элементов кальций титруется в щелочной среде с мурексидом, а содержание магния рассчитывают по разности. Кроме этого прямым титрование раствором ЭДТА определяются Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+} и др.

Вопросы для самоконтроля

1) Какие вещества называются комплексонами? В чем сущность реакции взаимодействии комплексона III с катионами металлов?

2) Что такое металлоиндикаторы? Принцип их работы при комплексонометрическом титровании.

3) Применение комплексонометрии для определения общей жесткости воды.

4) Задача: рассчитайте жесткость воды, если на титрование 100 мл её в присутствие эриохрома черного Т затрачено 9,5 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В**. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.

2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.

3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.

2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.

4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.

Лекция 9

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ПРИРОДЫ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

9.1. Применение гравиметрии

Гравиметрия находит широкое применение в анализе руд, горных пород и минералов. Например, при определении фосфора в природных фосфатах (фосфоритах, апатитах) фосфаты осаждают магнезиальной смесью в виде магний-аммоний фосфата $MgNH_4PO_4$ в присутствии лимоннокислого аммония, препятствующего осаждению Al, Fe, Ni и Ca. При последующем прокаливании образуется пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$. Эти же реакции используются при гравиметрическом определении фосфора в фосфорных удобрениях. Гравиметрически определяют кальций и магний при анализе известняка, доломита. При этом кальций осаждают первым в виде оксалата CaC_2O_4 (при прокаливании переходит в CaO), затем магний в виде $MgNH_4PO_4$, т.к. и кальций и магний образуют нерастворимые фосфаты.

Метод отгонки применяют для определения влаги в различных образцах. Так в агрохимических исследованиях проводят определение гигроскопической влаги в почве, для чего навески почвы высушивают в открытых бюксах в сушильном шкафу. По уменьшению массы за счет испарившейся влаги рассчитывают гигроскопическую влажность в процентах от массы сухой почвы. В пищевой промышленности применительно к продуктам питания этот показатель называется «массовая доля влаги» и служит одним из показателей их качества.

9.2. Применение кислотно-основного титрования

Кислотно-основное титрование применяется для определения кислотности и щелочности самых разных объектов: воды, почвы, продукции сельского хозяйства.

Титруемая кислотность пищевых продуктов является важным показателем их качества. Кислотность молока и кисломолочных продуктов определяется титрованием пробы продукта раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина до появления розовой окраски. Кислотность выражают в градусах Тернера (^{0}Т). Один градус Тернера (^{0}Т) соответствует объему (мл) 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование 100 мл исследуемого продукта. Норма для кислотности молока составляет 17-18^{0}Т, для кефира 85-120^{0}Т.

Подобный метод применяется и для определения кислотности хлебобулочных и мучных кондитерских изделий. Под градусом кислотности понимают объем 0,1 н раствора гидроксида натрия, необходимый для нейтрализации кислот, содержащихся в 100 г изделиия. Измельченный образец смешивают с дистиллированной водой, растирают до однородного состояния, выдерживают определенное время, периодически встряхивая, затем фильтруют через марлю и полученный фильтрат подвергают титриметрическому анализу.

Кислотность фруктовых соков также определяется методом титрованием всех содержащихся в пробе фруктовых кислот 0,1 н раствором гидроксида натрия с применением индикатора фенолфталеина. Кислотность выражают в процентах с пересчетом на ту кислоту, которая преобладает в исследуемом продукте. Для соков из семечковых и косточковых плодов пересчет ведут на яблочную кислоту, для ягодных

соков – на лимонную, для винограда – на винную. Метод применим для светлоокрашенных соков. Для титрования красных соков используют лакмусовую бумагу. По ходу титрования на нее наносят капли жидкости стеклянной палочкой. Ттитрование заканчивают, когда лакмусовая бумажка от нанесенной капли перестанет краснеть. Тот же метод используется для определения кислотности плодов. Различие лишь в пробоподготовке, которая требует измельчение образца, смешивание с дистиллированной водой, выдерживание при нагревании на водяной бане и отфильтровывание жидкой фазы, аликвота которой и подвергается титрованию.

В агрохимических исследованиях метод кислотно-основного титрования используется, например, для определения гидролитической кислотности почвы. Это форма потенциальной кислотности, которая проявляется при обработке почвы раствором гидролитически щелочной соли – ацетата натрия. Метод основан на том, что при взаимодействии раствора CH_3COONa с почвой образуется уксусная кислота (в результате реакции: ППК-H^+ + CH_3COONa = ППК-Na^+ + CH_3COOH), которая оттитровывается щелочью. При проведении анализа почву смешивают с 1 н раствором CH_3COONa, выдерживают для протекания обменной реакции, отфильтровывают жидкую фазу и титруют аликвоту фильтрата 0,1 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. По результатам титрования рассчитывают гидролитическую кислотность в мг-экв/100 г почвы.

Другим примером применения кислотно-основного титрования в анализе почв является определение щелочности почвы (общей, карбонатной и бикарбонатной). Метод заключается в последовательном титровании водной вытяжки из почвы 0,02 н раствором серной кислоты сначала до pH 8,3 (индикатор фенолфталеин), а затем до pH 4,4 (индикатор – метиловый оранжевый). Карбонатная щелочность вызвана наличием в почве карбоната натрия и обнаруживается в водных вытяжках солончаков и солонцов, имеющих содовое засоление. Бикарбонатная щелочность обусловлена содержанием гидрокабонатов. Титрование в присутствии фенолфталеина проводят до исчезновения розовой окраски. Это соответствует моменту, когда карбонат переходит в гидрокарбонат, т.е. оттитровывается наполовину:

$$2Na_2CO_3 + H_2SO_4 = 2NaHCO_3 + Na_2SO_4.$$

Поэтому при вычислении объем затраченной на титрование кислоты нужно умножить на 2. Содержания ионов CO_3^{2-} выражают в мг-экв/100 г почвы.

Дальнейшее титрование проводят, прибавив индикатор метиловый оранжевый, до смены окраски из желтой в розовую. При этом происходит нейтрализация гидрокарбонат-ионов: $2NaHCO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + 2CO_2$.

Объем кислоты, затраченный на титрование гидрокарбонатов, определяют по разности титрований с метиловым оранжевым и фенолфталеином. Эту величину используют при расчете содержания HCO_3^- в анализируемой почве (бикарбонатная щелочность, мг-экв/100 г почвы).

Общую щелочность рассчитывают, используя суммарный объем серной кислоты, затраченный на оба титрования.

9.3. Применение комплексонометрии

Метод комплексонометрического титрования наиболее известен как метод определения общей жесткости воды (сумма Ca^{2+} и Mg^{2+}, мг-экв/л). По этому методу пробу воды титруют раствором ЭДТА в щелочной среде, создаваемой аммиачным буферным раствором, с индикатором эриохромом черным Т до перехода окраски из

винно-красной в синюю. Обнаружение кальция проводят в сильнощелочной среде, создаваемой раствором NaOH, в присутствии индикатора мурексида, меняющего окраску из красного в фиолетовую. Содержание магния рассчитывают по результатам разности объемов ЭДТА, затраченного на титрование суммы кальция и магния (с индикатором эриорхромом черным Т) и титрования кальция (с индикатором мурексидом).

Обнаружение этих элементов как в сумме, так и раздельно, проводят также в почвенной водной вытяжке. При анализе минералов (известняка, доломита, магнезита) комплексонометрическое определение кальция и магния выполняют после отделения кремниевой кислоты и полуторных оксидов.

Вопросы для самоконтроля

1) Какое применение находит гравиметрия в анализе горных пород и минералов, почвы, удобрений?

2) Приведите примеры титриметрических определений, основанных на реакции нейтрализации.

3) Каково основное применение комплексонометрического титрования?

4) Предложите метод определения: а) титруемой кислотности пива; б) карбонатной жесткости воды; в) P_2O_5 в суперфосфате; г) $MgCO_3$ в доломите; д) сульфатов в водной почвенной вытяжке; е) кислотности муки; ж) серы в каменном угле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. **Сергеева И.В**. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.

2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.

3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.

2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

3. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для студентов агрономических специальностей / ред. Г.Е. Рязанова. – Саратов: Изд-во СГАУ, 2003. – 163 с.

4. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 616 с.

5. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Сергеева И.В. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.

2. Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим специальностям / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.

3. Золотов, Ю. А. История и методология аналитической химии / Ю.А. Золотов, В.И. Вершинин. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 464 с.

4. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1989. – 448 с.

5. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / **ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.**

6. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

7. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

8. Цитович, И. К. Курс аналитической химии: учебник / И.К. Цитович. – СПб.: Лань, 2004. – 495 с.