

Донецький національний університет економіки і торгівлі
імені Михайла Туган-Барановського

Ю.А. Горяйнова

ХАРЧОВА ХІМІЯ ТА БІОХІМІЯ
(1 частина)

Навчальний посібник

Кривий Ріг
2020

УДК 54-029:641+577(075)

Г 71

Рекомендовано до видання Вченою радою Донецького національного університету економіки та торгівлі імені Михайла Туган-Барановського (протокол № 2 від 29.10.2020 р.)

Рецензенти:

О.В. Куш, доктор хімічних наук, с.н.с., професор

С.В. Рябухін, доктор хімічних наук, доцент

В.А. Гніцевич, доктор технічних наук, професор

Горайнова Ю.А.

Г 71 Харчова хімія та біохімія [Текст]: навч. посіб. / Ю.А. Горайнова.
Кривий Ріг: ДонНУЕТ, 2020. 101 с.

Навчальний посібник підготовлено відповідно до робочої програми дисципліни «Харчова хімія та біохімія».

Навчальний посібник враховує специфіку кредитно-модульної системи організації навчального процесу.

Посібник містить у собі основні розділи курсу «Харчова хімія та біохімія», загальні вказівки, перелік тем, вибір індивідуальних завдань та порядок їх виконання, а також основні теоретичні положення та приклади розв'язання типових задач.

УДК 54-029:641+577(075)

© Ю.А. Горайнова, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Порядок виконання індивідуальних завдань.....	4
Перелік тем індивідуальних завдань.....	4
Вибір індивідуальних завдань.....	5
РОЗДІЛ 1 ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ. ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ. РОЗЧИНИ.....	6
1.1 Основні поняття та закони хімії.....	6
1.2 Будова атома. Мінеральні речовини. Макро- та мікроелементи.....	16
1.3 Хімічна кінетика та хімічна рівновага.....	35
1.4 Рідкі розчини. Загальні властивості.....	42
1.5 Окисно-відновні реакції.....	54
1.6 Комплексні сполуки.....	62
РОЗДІЛ 2 ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ II. ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ.	68
2.1 Якісний аналіз аніонів та катіонів харчових продуктів	68
2.2 Кількісний аналіз. Основи гравіметричного (вагового) аналізу.....	81
2.2.1 Методи виділення, відгонки та осадження.....	83
2.3 Основи титриметричного (об'ємного) аналізу.....	86
2.3.1 Методи кислотно-основного титрування (методи нейтралізації).....	90
2.3.2 Методи окисно-відновного титрування.....	92
2.3.3 Метод комплексонометрії.....	96
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	100

ВСТУП

Навчальний посібник підготовлений у відповідності з робочою програмою курсу «*Харчова хімія та біохімія*» та призначений для студентів очної форми навчання першого (бакалаврського) рівня вищої освіти.

Харчова хімія – це один з розділів хімічної науки. Це наука, яка вивчає хімічний склад харчових систем (а саме – сировини, напівпродуктів, готових харчових продуктів), його зміни в процесі технологічного процесу під впливом різних факторів (фізичних, хімічних, біохімічних тощо). Харчова хімія вивчає взаємозв'язок структури і властивостей харчових речовин.

Курс «*Харчова хімія та біохімія*» (1 частина) розглядає питання загальної, неорганічної та аналітичної хімії, складається з двох змістових модулів:

1. Основні поняття та закони хімії. Хімія елементів. Розчини.
2. Якісний та кількісний аналіз харчових продуктів.

Вивчаючи цю дисципліну, студент повинен навчитися користуватися навчальною, довідковою, спеціальною та періодичною літературою.

Мета даного навчального посібника полягає у наданні методичної допомоги студентам очної форми навчання в процесі самостійного вивчення курсу “Харчова хімія та біохімія” і виконання ними індивідуальних завдань.

Порядок виконання індивідуальних завдань

Після засвоєння теоретичного матеріалу студент повинен приступити до виконання індивідуальних завдань, а потім пройти за результатами їх виконання усну співбесіду з викладачем.

Розв'язання задач і відповіді на запитання необхідно обґрунтовувати з використанням основних теоретичних положень. При вирішенні числових задач необхідно наводити весь хід розв'язання і математичного перетворення.

Індивідуальні завдання виконуються студентом в окремому учнівському зошиті. Вони повинні бути акуратно оформлені. Номера і умови задач студент повинен переписати у тому порядку, який вказаний відповідно до умов пошуку індивідуальних завдань.

Перелік тем індивідуальних завдань

1. Основні поняття та закони хімії.
2. Будова атома. Мінеральні речовини. Макро- та мікроелементи.
3. Хімічна кінетика та хімічна рівновага.
4. Рідкі розчини. Способи виразу концентрації розчинів. Розчини електролітів та гідроліз солей.
5. Окисно-відновні реакції.
6. Комплексні сполуки.
7. Якісний аналіз катіонів та аніонів харчових продуктів.
8. Основи гравіметричного (вагового) аналізу.
9. Методи виділення, відгонки та осадження.
10. Методи кислотно-основного титрування.
11. Методи окисно-відновного титрування.

12. Метод комплексонометричного титрування.

Вибір індивідуальних завдань

Вибір індивідуальних завдань визначається за першими п'ятьма літерами прізвища студента, першими чотирма літерами його імені і першими трьома літерами по батькові (таблиця 1).

Таблиця 1

Номера індивідуальних завдань

Літери абетки		Перші п'ять літер прізвища					Перші чотири літери імені				Перші три літери по батькові		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
А	Н	1	16	31	46	61	76	91	106	121	136	151	166
Б	О	2	17	32	47	62	77	92	107	122	137	152	167
В	П	3	18	33	48	63	78	93	108	123	138	153	168
Г	Р	4	19	34	49	64	79	94	109	124	139	154	169
Д	С	5	20	35	50	65	80	95	110	125	140	155	170
Е	Т	6	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171
Є	У	7	22	37	52	67	82	97	112	127	142	157	172
Ж	Ф	8	23	38	53	68	83	98	113	128	143	158	173
З	Х	9	24	39	54	69	84	99	114	129	144	159	174
И	Ц	10	25	40	55	70	85	100	115	130	145	160	175
І, Ії	Ч	11	26	41	56	71	86	101	116	131	146	161	176
Й	Ш, Щ	12	27	42	57	72	87	102	117	132	147	162	177
К	Ь	13	28	43	58	73	88	103	118	133	148	163	178
Л	Ю	14	29	44	59	74	89	104	119	134	149	164	179
М	Я	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180

Виходячи з перших п'яти літер прізвища підбирають відповідні літерам номери запитань колонок цифр №, № 1, 2, 3, 4, 5 таблиці 1. Потім з колонок №, № 6, 7, 8, 9 за першими чотирма літерами імені підбирають ще чотири запитання. Останні три запитання беруть з колонок №, № 10, 11, 12, виходячи з перших трьох літер по батькові.

Наприклад:

П а р а м о н о в а І р и н а С е р г і в н а
3, 16, 34, 46, 75, 86, 94, 115, 121 140, 156, 169

Якщо прізвище містить менше, ніж п'ять літер, то відповідні запитання слід підбирати за першими літерами імені.

Якщо ім'я містить менше, ніж чотири літери, то відповідні запитання слід підбирати за першими літерами по батькові.

РОЗДІЛ 1

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1.

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ.

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ. РОЗЧИНИ

1.1 Основні поняття та закони хімії

Усі речовини навколишнього світу поділяються на прості та складні. Вони побудовані з хімічних елементів, які в свою чергу складаються з атомів.

Хімічний елемент – сукупність атомів з однаковим позитивним зарядом ядра.

Прості речовини – речовини, що складаються з атомів одного елемента або з атомів одного виду. Наприклад: Cl₂, O₂, O₃, Zn та інші.

Складні речовини – речовини, що складаються з атомів різних елементів. Наприклад: HClO₃, MnO₂ та інші.

Атом – найменша хімічно неділима частинка хімічного елемента і простої речовини, що зберігає всі його хімічні властивості.

При хімічному сполученні атомів утворюються молекули.

Молекула – хімічна комбінація декількох атомів.

Молекула – найменша хімічно ділима частинка речовини, що зберігає всі її хімічні властивості.

Іон – атом (або молекула), що набули електричний заряд у результаті віддачі або приєднання електронів.

Al – 3e⁻ = Al³⁺ (катіон Алюмінію)

Cl + e⁻ = Cl⁻ (аніон Хлору)

Ступінь окиснення – формальний заряд на атомі в молекулі в припущенні, що всі зв'язки в ній іонного типу.

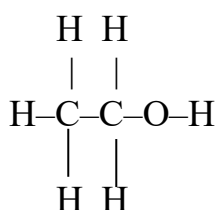
Молекула характеризується якісним і кількісним складом, хімічною будовою і масою. На письмі молекулу можна зобразити за допомогою молекулярної та структурної формул.

Молекулярна формула – хімічна формула, що вказує дійсну кількість атомів кожного сорту в молекулі. Наприклад, формула C₂H₆O показує, що наведена молекула складається з двох атомів Карбону, шести атомів Гідрогену і одного атома Оксигену.

Структурна формула – молекулярна формула, що враховує взаємне розташування атомів у молекулі і їхню валентність.

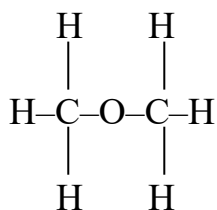
В таких формулах за допомогою рисочок позначають одинарний хімічний зв'язок між атомами.

Наприклад, молекула C₂H₆O може мати таку структурну формулу:



Ця будова відповідає речовині – етиловий спирт з певними властивостями.

Наведеній молекулярній формулі C_2H_6O може відповідати і інша структурна формула, яка показує, що існують інші варіанти сполучення атомів між собою (зі збереженням тих же валентностей атомів):



Це означає, що існує інша речовина, диметиловий етер, з таким же складом, як і етиловий спирт, але з іншою просторовою будовою і з іншими властивостями.

Емпірична (найпростіша) формула – хімічна формула, що вказує типи атомів у молекулі і їх кількісне співвідношення.

Так, речовина глюкоза має молекулярну формулу $C_6H_{12}O_6$, але їй відповідає емпірична формула CH_2O , яка показує, що в цій сполученні елементи Карбон, Гідроген і Оксиген знаходяться в співвідношенні 1:2:1.

Хімічне рівняння – відображення реакції у вигляді рівняння, в якому в обох частинах знаходиться однакова кількість атомів кожного елемента. Якщо в рівнянні присутні іони, то суми зарядів у лівій і правій частинах однакові.

Атоми, молекули, іони дуже маленькі частинки, їх абсолютними масами незручно користуватися, тому вводять поняття відносних мас. Маси атомів і молекул вимірюють відносно атомної одиниці маси.

Атомна одиниця маси (а.о.м.) – $1/12$ частина маси атома Карбону ^{12}C , що дорівнює $1,66 \cdot 10^{-24}$ г.

$$1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Атомна маса – середня маса атомів елемента нормального ізотопного складу, що виражається в а.о.м. Більш повне визначення формулюється так:

Відносна атомна маса елемента або просто атомна маса елемента $A_r(X)$ – це відношення середньої маси атомів природної суміші ізотопів певного елемента до $1/12$ частини маси атома Карбону ^{12}C .

Відносна атомна маса показує, у скільки разів маса атома даного елемента більше $1/12$ маси атома Карбону. Відносна атомна маса – це безрозмірна величина. $A_r(H) = 1,01$ тому, що маса атома Гідрогену приблизно дорівнює масі $1/12$ частини атома Карбону. $A_r(Fe) = 55,85$. Це означає, що атом Феруму майже у 56 разів важче за $1/12$ частину атома Карбону і у 56 разів важче атома Гідрогену.

Формульна маса – маса сукупності атомів у хімічній формулі, виражена в а.о.м. Якщо хімічна формула – молекулярна, то формульна маса збігається з відносною молекулярною масою.

Відносна молекулярна маса – маса молекули речовини, що виражена в а.о.м.

Відносна молекулярна маса $M_r(A_xB_y)$ – це відношення маси молекули A_xB_y до $1/12$ частини маси атома Карбону ^{12}C .

Відносна молекулярна маса складається з відносних мас атомів, що входять до складу молекули.

$$Mr(A_xB_y) = Ar(A) \cdot x + Ar(B) \cdot y$$

Наприклад, відносна молекулярна маса фосфатної кислоти дорівнює:

$$Mr(H_3PO_4) = Ar(H) \cdot 3 + Ar(P) + Ar(O) \cdot 4 = 3 + 31 + 16 \cdot 4 = 98.$$

Це означає, що молекула фосфатної кислоти у 98 раз важче, ніж $\frac{1}{12}$ частина атома Карбону.

Зверніть увагу на те, що молекулярна маса подвійних солей або кристалогідратів складається з молекулярних мас їх складових, як в прикладі із сіллю Мора. Маса усіх елементів такої складної сполуки складаються, а не перемножуються. Не треба крапки в цих формулах вважати знаком множення. Молекулярна маса солі Мора:

$$\begin{aligned} Mr((NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 5H_2O) &= Mr((NH_4)_2SO_4) + M(FeSO_4) + M(H_2O) \cdot 5 = \\ &= 14 \cdot 2 + 8 + 32 + 16 \cdot 4 + 56 + 32 + 16 \cdot 4 + 18 \cdot 5 = 374 \end{aligned}$$

У практичній діяльності оперують не окремими атомами і молекулами, а значно більшими кількостями речовини. Тому було введено поняття “кількість речовини”.

Кількість речовини (n або ν) – фізичне поняття, що пов’язане з певним числом структурних одиниць речовини, виражається в молях (моль).

Моль – це така кількість речовини, яка містить стільки ж структурних одиниць (молекул, атомів, іонів, електронів тощо), скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу Карбону ^{12}C .

В 0,012 кг Карбону міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів ^{12}C . 1 моль будь-якої речовини містить таку ж кількість структурних одиниць. Це число називають **числом Авогадро** і позначають N_A

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Наприклад, 1 моль води містить $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O ,

2 моль іонів PO_4^{3-} – $12,04 \cdot 10^{23}$ іонів PO_4^{3-} ,

0,5 моль заліза – $3,01 \cdot 10^{23}$ атомів Fe.

Молярна маса речовини (M) – маса одного моль речовини, що виражена в грамах. Чисельні значення молярної M (г/моль) і молекулярної Mr мас збігаються.

Молярна маса речовини X дорівнює відношенню маси речовини до кількості речовини

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$

Відповідно, кількість моль речовини можна розрахувати за формулою:

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

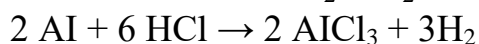
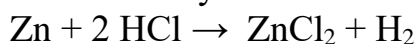
Еквівалент – це така формальна частинка (реальна або умовна частина атома, молекули, іона, наприклад, $\frac{1}{2} Zn$, $1Cl$, $\frac{1}{2} Cl_2$, $\frac{1}{6} Ca_3(PO_4)_2$, $\frac{1}{3} Al^{3+}$), що рівноцінна за своєю хімічною дією одному атому Гідрогену в даній реакції,

одному іону Гідрогену (H^+) в кислотно-основній реакції, одному електрону (e) в окисно-відновній реакції.

Усі названі частинки еквівалентні (рівноцінні) тому що усі вони, як і атом Гідрогену, в реакціях можуть прийняти або віддати тільки один електрон.

Еквівалент елемента X має символ $1/z X$, де z - валентність або ступінь окиснення даного елемента в якійсь сполуці (або заряд його іона).

Визначимо, наприклад, еквівалент цинку та алюмінію. Так при взаємодії з хлоридною кислотою 1 атом Цинку витискує 2 атома Гідрогену; 2 атома Алюмінію витискують 6 атомів Н.



Зрозуміло, що одному атому Гідрогена (H) відповідає половина атома Цинку та третя частина атома Алюмінію. В сульфатній кислоті сульфат-аніон з'єднується з двома атомами Гідрогену, тоді одному атому Гідрогену (H) відповідає половина іона SO_4^{2-} .

Тому еквівалент Цинку позначають $-\frac{1}{2} Zn$,
еквівалент Алюмінію $-\frac{1}{3} Al$,
еквівалент сульфат-іона $-\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ тощо.

Еквівалент речовини характеризується **еквівалентною масою** (в ранніх виданнях **еквівалентна маса** позначається літерою E). Оскільки еквівалентом Цинку є половина атома Цинку, то його еквівалентна маса – половина маси атома Цинку. Цю величину також можна вважати безрозмірною величиною, як і атомну масу.

У системі СІ основною одиницею кількості речовини є **моль**. Моль відноситься до будь-яких видів елементарних частинок, з яких побудована речовина. Оскільки еквівалент є формальною частинкою, то одиницею його кількості також є моль.

$n(1/z X)$ - кількість молів еквівалентів.

Наприклад, $n(\frac{1}{2} Zn) = 0,1$ моль, $n(\frac{1}{3} Al) = 0,05$ моль

Еквівалентна кількість речовини (чисельно збігається з еквівалентом, але на відміну від цієї безрозмірної величини вимірюється в молях) – це така кількість речовини, яка з'єднується з 1 молем атомів Гідрогену (або заміщає таку ж їх кількість) в хімічних реакціях.

Наприклад, з 1 молем Н взаємодіє 0,5 моль атомів Zn, $\frac{1}{3}$ моля атомів Al, 0,5 моль іонів SO_4^{2-} . Це і є еквівалентна кількість Цинку, Алюмінію, сульфат-іонів.

1 моль еквівалентів речовини характеризується **молярною масою еквівалента речовини**.

Молярна маса еквівалента речовини $M(1/zX)$ - маса одного моль еквівалентів речовини X , що виражається у грамах.

Для будь-якого елемента:

$$M(1/z X) = \frac{A_r(X)}{z} \quad [г/моль],$$

де A_r – атомна маса елемента X,
 z – валентність елемента або ступінь окиснення його в
якійсь сполуці (або заряд його іона).

Таким чином, кількість еквівалентів якоїсь речовини вимірюється в молях,
а молярна маса еквівалента речовин – у г/моль.

Так, наприклад, маса молю еквівалента Цинку дорівнює 32,68 г, тобто

$$M(1/2 \text{Zn}) = \frac{65,36}{2} = 32,68 \quad \text{г/моль,}$$

маса молю еквіваленту Алюмінію – 9 г, тобто

$$M(1/3 \text{Al}) = \frac{27}{3} = 9 \quad \text{г/моль} \quad \text{тощо.}$$

Аналогічно тому, як знаходять кількість моль речовини через масу і
молярну масу речовини, можна знайти кількість моль еквівалента речовини як
відношення всієї маси речовини до маси одного еквівалента:

$$n(1/z \text{X}) = \frac{m(\text{X})}{M(1/z \text{X})} \quad \text{і} \quad M(1/z \text{X}) = \frac{m(\text{X})}{n(1/z \text{X})}.$$

Якщо елемент виявляє різну валентність, то молярна маса його
еквівалента є непостійною величиною.

Молярна маса еквівалента *складної речовини* теж може мати різні
значення і залежить від реакції, в якій бере участь ця речовина.

Молярна маса еквівалента кислоти $M(1/z \text{H}_x\text{An})$ дорівнює молярній
масі кислоти, що поділена на її основність у даній реакції, тобто на кількість
атомів водню (z), що прореагували у даній реакції.

$$M(1/z \text{H}_x\text{An}) = \frac{M(\text{H}_x\text{An})}{z}$$

Для реакції $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$M(1/z \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\text{основність}} = \frac{98}{2} = 49 \quad \text{г/моль,} \quad z=2.$$

Молярна маса еквівалента гідроксиду (основи) $M(1/z \text{Me}(\text{OH})_x)$ дорівнює
молярній масі гідроксиду, що поділена на його кислотність (z), тобто на
кількість груп OH^- , які прореагували у даній реакції.

$$M(1/z \text{Me}(\text{OH})_x) = \frac{M(\text{Me}(\text{OH})_x)}{z},$$

Наприклад, для наведеної вище реакції

$$M(1/z \text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{\text{кислотність}} = \frac{74}{2} = 37 \quad \text{г/моль,} \quad z=2.$$

А для реакції $\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2$

кислотність лугу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 1 тому, що тут кислоти взято недостатньо і прореагувала тільки одна група OH^- , з реакції також видно, що один іон H^+ є еквівалентним одній молекулі $\text{Ca}(\text{OH})_2$, це означає:

$$M(1/z \text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{\text{кислотність}} = \frac{74}{1} = 74 \text{ г/моль}, \quad z = 1.$$

Молярна маса еквівалента солі $M(1/z \text{Me}_n\text{An}_m)$ дорівнює молярній масі солі, що поділена на добуток числа іонів (металу або аніона) та їх заряд за модулем.

$$M(1/z \text{Me}_n\text{An}_m) = \frac{M(\text{Me}_n\text{An}_m)}{n \cdot m}, \quad \text{де } z = n \cdot m$$

$$M(1/z \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)}{\text{число іонів Me} \cdot \text{заряд}} = \frac{392}{2 \cdot 3} = 65,3 \text{ г/моль}, \quad z = 6.$$

Молярна маса еквівалента оксиду $M(1/z \text{Me}_n\text{O}_m)$ дорівнює молярній масі оксиду, що поділена на подвоєне число атомів Оксигену в даній сполуці, наприклад:

$$M(1/z \text{Me}_n\text{O}_m) = \frac{M(\text{Me}_n\text{O}_m)}{2 \cdot m}, \quad \text{де } z = 2 \cdot m$$

$$M(1/z \text{SO}_2) = \frac{M(\text{SO}_2)}{2 \cdot \text{кілк. ат. Оксигену}} = \frac{64}{4} = 16 \text{ г/моль}, \quad z = 2.$$

Молярну масу еквівалента будь-якої складної речовини можна також розрахувати як суму молярних мас еквівалентів складових частин цієї речовини.

Наприклад, молярну масу еквівалента оксиду можна розрахувати як суму молярних мас еквівалентів елементів, що входять до складу даного оксиду:

$$M(1/z \text{SO}_2) = M(1/z \text{S}) + M(1/z \text{O}) = \frac{A_r(\text{S})}{4} + \frac{A_r(\text{O})}{2} = 8 + 8 = 16 \text{ г/моль}.$$

Основні закони хімії

До основних законів хімії відносяться: закон збереження маси речовини, закон сталості складу речовини, закон кратних відносин газів, закон Авогадро, закон еквівалентів, газові закони.

Закон збереження маси – маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі продуктів реакції.

Закон збереження маси речовин є слідством з закону збереження маси та енергії при деяких спрощеннях.

Цей закон є основою при написанні хімічних рівнянь. З нього витікає, що кількість атомів кожного елемента до реакції (зліва в рівнянні) повинна дорівнювати кількості атомів після протікання реакції (зправа), що і виконується при правильному підборі коефіцієнтів в рівнянні.

Закон сталості складу - якісний і кількісний склад сполуки з молекулярною будовою не залежить від способу її добування.

Зверніть увагу, що у випадку речовин з атомною та іонною будовою закон не виконується. Речовини, для яких закон виконується, називають **дальтонідами**, а для яких не виконується - **бертолідами**.

Закон кратних відношень – якщо два елементи утворюють між собою кілька сполук з молекулярною будовою, то маси одного з елементів, що приходяться на однакову масу другого елементу, відносяться між собою, як невеликі цілі числа.

Закон еквівалентів – маси речовин, що беруть участь у реакції, відносяться між собою як молярні маси їх еквівалентів.

Для реакції $A + 2B = AB_2$

$$m_A : m_B : m_{AB_2} = M(1/zA) : M(1/zB) : M(1/zAB_2)$$

Застосування закону еквівалентів значно спрощує розрахунки, дозволяє навіть не записувати рівняння хімічних реакцій. Це пояснюється тим, що записаний в іншій формі закон еквівалентів показує, що **кількість еквівалентів речовин**, на відміну від числа молів усіх речовин, що беруть участь у реакції, **однакова**. Тобто:

$$\frac{m(A)}{M(1/zA)} = \frac{m(B)}{M(1/zB)} = \frac{m(AB_2)}{M(1/zAB_2)}$$
$$n(1/zA) = n(1/zB) = n(1/zAB_2).$$

Це означає, що коли в реакцію вступає два моль еквівалентів речовини А, то прореагує і два моль еквівалентів речовини В. А якщо ми говоримо про кількість речовини, то необхідно враховувати коефіцієнти перед формулами в рівнянні. Тобто з 2 молями речовини А буде реагувати 4 молі речовини В.

Щоб вільно оперувати законом еквівалентів, необхідно навчитися знаходити молярні маси еквівалентів елементів у сполуках, молярні маси еквівалентів іонів та складних речовин.

Закон Авогадро – в однакових об'ємах різних газів за одними умовами (Р, Т) знаходиться однакове число молекул.

З закону Авогадро можна зробити деякі висновки (слідства).

1. Молярний об'єм різних газів за однакових умов – величина стала. За нормальних умов (н.у.) [Т = 273 °К, Р = 101325 Па]

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

2. Відносна густина одного газу (Х) до іншого (наприклад, А) дорівнює відношенню їхніх молярних мас:

$$D_A^X = \frac{M_X}{M_A}.$$

Звичайно порівнюють густину невідомої речовини з густиною водню або повітря, тоді:

$$D_{H_2}^x = \frac{M_X}{M_{H_2}} = \frac{M_X}{2} \quad \text{та} \quad D_{нов.}^x = \frac{M_X}{M_{нов.}} = \frac{M_X}{29}.$$

Якщо знати відносну густину невідомого газу за воднем або за повітрям, можна визначити молярну масу досліджуваного газу (X) як:

$$M_X = D_{H_2}^x \cdot 2 \text{ (г/моль)} \quad \text{або} \quad M_X = D_{нов.}^x \cdot 29 \text{ (г/моль)}.$$

3. Об'єми газів, що беруть участь у реакціях, відносяться між собою як невеликі цілі числа (закон об'ємних відносин);

4. Молярні та об'ємні частки для суміші газів однакові $N_i = x_i$.

Молярна (об'ємна, масова) частка – відношення кількості молей (об'єму, маси) однієї речовини до суми кількості молей (об'ємів, мас) усіх речовин суміші:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots + n_i}; \quad x_A = \frac{V_A}{V_A + V_B + \dots + V_i}; \quad \omega_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + \dots + m_i}.$$

молярна частка об'ємна частка масова частка

Сума часток усіх компонентів суміші дорівнює одиниці:

$$\omega_A + \omega_B + \dots + \omega_i = 1.$$

Закон Авогадро та слідства з нього виконуються тільки для ідеальних газів – газів, у яких відсутні міжмолекулярні взаємодії та молекули не мають власного об'єму.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Скільки грамів металу, молярна маса еквівалента якого 12,16 г/моль, взаємодіє з 310 см³ кисню (за нормальних умов)?

Розв'язання. Моль кисню, молярна маса якого 32 г/моль, за нормальних умов займає об'єм 22,4 дм³. Молярна маса еквівалента оксигену становить:

$$M\left(\frac{1}{2} O\right) = 16/2 = 8 \text{ г/моль}.$$

$$32 \text{ г} - 22,4 \text{ дм}^3$$

$$8 \text{ г} - x \text{ дм}^3.$$

Звідси випливає, що об'єм еквівалента оксигену становить:

$$22,4/4 = 5,6 \text{ дм}^3. \text{ За законом еквівалентів:}$$

$$\frac{m_{Me}}{M\left(\frac{1}{2} Me\right)} = \frac{V_{O_2}}{V\left(\frac{1}{2} O_2\right)}. \text{ Підставимо значення } \frac{m_{Me}}{12,16} = \frac{310}{5600}$$

$$\text{звідки } m_{Me} = \frac{12,16 \times 310}{5600} = 0,673 \text{ г}$$

Приклад 2. При відновленні воднем 1,34 г оксиду металу утворилося 0,324 г води. Розрахуйте молярну масу еквівалента металу. Визначте, який це метал.

Розв'язання. За законом еквівалентів

$$\frac{m(Oк)}{M(1/z Oк)} = \frac{m(H_2O)}{M(1/z H_2O)}, \quad (1)$$

де

$$M(1/z H_2O) = \frac{M(H_2O)}{2 \cdot \text{кільк. ат. O}} = \frac{18}{2} = 9 \text{ (г/моль)};$$

$$M(1/z Oк) = M(1/z Me) + M(1/z O_2) = M(1/z Me) + 8.$$

Якщо підставити цей вираз у перше рівняння, то можна вивести формулу для розрахунку $M(1/z Me)$.

$$M(1/z Me) = \frac{m(Oк) \cdot M(1/z H_2O)}{m(H_2O)} - 8 = \frac{1,34 \cdot 9}{0,324} - 8 = 29,2 \text{ (г/моль)}$$

$$Ar(Me) = M(1/z Me) \cdot z$$

z - валентність металу (цілі числа від 1 до 8).

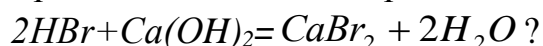
Складемо таблицю:

z	1	2	3	4	5	6	7	8
M_{Me}	29,2	58,4	87,6	116,8	146	175,2	204,4	233,6
Метал	-	Ni	-	Sr	-	Lu	Tl	-

Стронцій, лютецій і талій не можуть мати таких високих ступенів окиснення, значить Me – нікель.

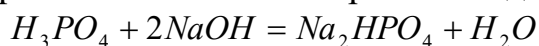
Індивідуальні завдання

1. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



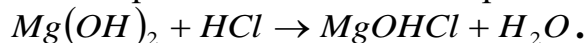
б) Визначте молярну масу еквівалента металу, якщо для повного розчинення 8,16 г цього металу необхідно 20 г H_2SO_4 .

2. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



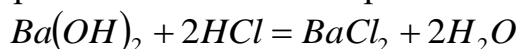
б) При відновленні 2,32 г Вольфрам оксиду воднем виділяється 0,54 г води. Визначте молярну масу еквівалента Вольфраму в цій сполуці і встановіть формулу Вольфрам оксиду.

3. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



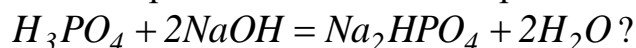
б) При згорянні 5,00 г металу утворюється 9,44 г метал оксиду. Визначте молярну масу еквівалента цього металу.

4. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



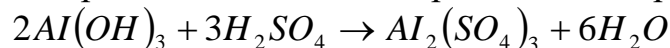
б) При окисненні 0,608г металу витрачається 280 см³ кисню (за нормальних умов). Визначте молярну масу еквівалента металу та встановіть, який це метал.

5. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



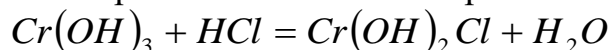
б) На відновлення 1,80 г оксиду металу витрачено 883 см³ водню, який вимірювали за нормальних умов. Обчислите молярні маси еквівалентів оксиду і металу.

6. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



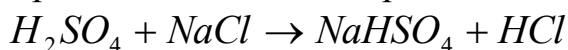
б) 2 г NaOH прореагували з 2,45 г фосфатної кислоти (H₃PO₄). Визначте молярну масу еквівалента кислоти, основність кислоти в даній реакції. Наведіть рівняння відповідної реакції.

7. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



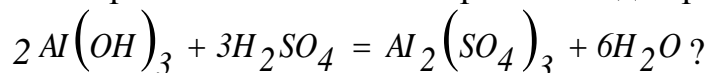
б) Деяка кількість металу, молярна маса еквівалента якого дорівнює 27,9 г/моль, витискує з кислоти 700 см³ водню (умови нормальні). Визначте масу металу.

8. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



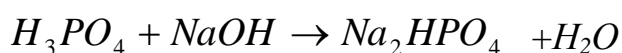
б) Скільки металу, молярна маса еквівалента якого дорівнює 12,16 г/моль, (умови нормальні) взаємодіють з 310 см³ кисню?

9. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



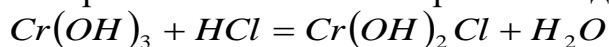
б) При відновленні 6,5 г оксиду металу утворилося 4,45 г металу. Обчисліть молярну масу еквіваленту металу.

10. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



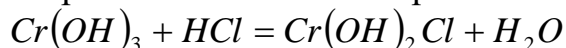
б) 24 г якогось елемента при спаленні утворили 56 г оксиду. Визначте елемент і формулу оксиду.

11. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



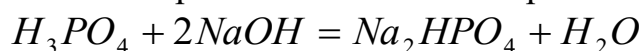
б) Обчислите молярну масу еквіваленту сульфуру, якщо 3,24 г аргентуму утворюють 3,72 г сульфїду.

12. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



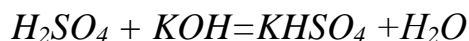
б) При згорянні 10,00 г металу утворюється 18,88 г метал оксиду. Визначте молярну масу еквівалента цього металу.

13. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



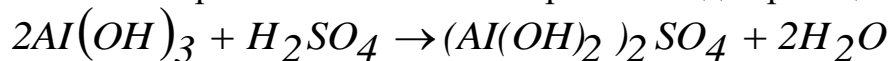
б) 1,60 г кальцію та 2,16 г цинку витискують з кислоти однакову кількість водню. Обчислите молярну масу еквівалента цинку, знаючи, що молярна маса еквівалента кальцію дорівнює 2,0 г/моль.

14. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



б) Визначте атомну масу двовалентного металу, якщо 8,34 г його окиснюється 0,680 дм³ кисню (за нормальних умов). Який це метал?

15. а) Визначте молярні маси еквівалентів реагентів для реакції:



б) Деякий метал утворює сполуку з Оксигеном, що містить 31,58% (за масою) Оксигену. Обчислите молярну масу еквівалента металу.

1.2 Будова атому. Мінеральні речовини.

Макро- и мікроелементи.

При вивченні цього розділу необхідно звернути увагу на сучасну квантово-механічну уяву про будову атома.

Атом складається з позитивно зарядженого ядра, у якому зосереджена майже вся маса атома, і негативно заряджених електронів, які обертаються навколо ядра.

При всіх хімічних процесах змінюється не ядро атомів, а тільки електронні оболонки. Хімічна енергія, таким чином, сполучена з енергією електронів. **Електрон** (e^-) – частинка, що має елементарний негативний заряд ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл). Маса покою електрона мала і становить 1/1837,14 маси протону.

За законами квантової механіки електрон поряд з властивостями речовини (частинки) має і властивості електромагнітного поля. Таким чином, у властивостях електрона, в законах його руху виявляється нерозривність двох якісно різних форм існування матерії: речовини і поля. Електрону, як і будь-якому мікрооб'єкту, притаманна **двоїста корпускулярно-хвильова природа**.

Рух електрона в атомі носить ймовірно-хвильовий характер. Простір навколо ядра, в якому з найбільшою ймовірністю може знаходитися електрон, називають **атомною орбіталлю (АО)**. Атомна орбіталь, як люба геометрична фігура, характеризується трьома параметрами (координатами), що одержали назву **квантових чисел** (n, l, m_l). Вони визначають розмір (n), форму (l) і орієнтацію (m_l) атомної орбіталі у просторі. Займаючи ту чи іншу атомну орбіталь, електрон утворює електронну хмару (електронну орбіталь). Форми електронних хмар аналогічні атомним орбіталям (рис.1). Електронна хмара характеризується чотирма квантовими числами (n, l, m_l, m_s).

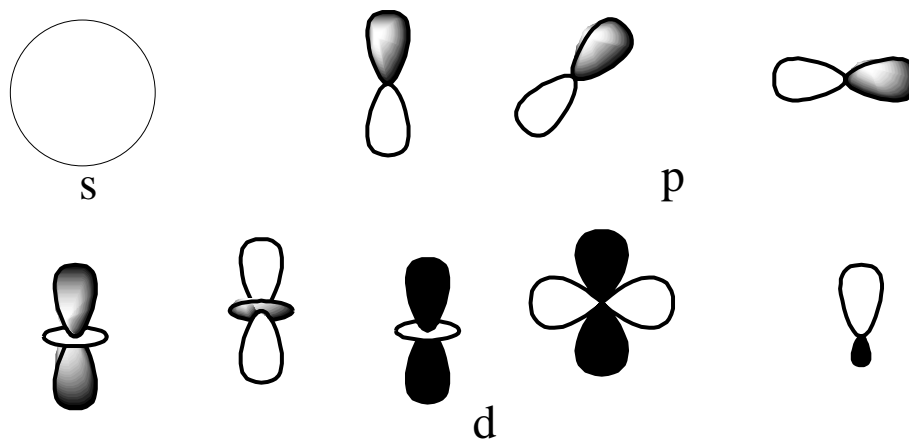


Рис.1. Форми і просторова орієнтація s-, p-, d-орбіталей

Набором цих чисел можна повністю охарактеризувати стан будь-якого електрону в атомі.

Головне квантове число n визначає основну характеристику електрону в атомі – його енергію та енергетичний рівень. Воно визначає також **розміри** атомних орбіталей.

Для електронів, що знаходяться у незбудженому стані, n приймає значення від 1 до 7 (відповідно номеру періоду в періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва). Сукупність електронів в атомі, що мають однакове значення n , називають **електронним шаром**. Ці шари позначають:

$$n = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 - \text{енергетичні рівні}$$

$$K \quad L \quad M \quad N \quad O \quad P \quad Q.$$

Кожен енергетичний рівень має свої підрівні, які відрізняються формою (s, p, d, f, g – підрівні). Знаходження електрона на якомусь певному підрівні визначає орбітальне квантове число.

Орбітальне квантове число l характеризує **енергетичний стан** електрона **на підрівні і форму** електронної хмари.

Для кожного n орбітальне квантове число може приймати значення цілих чисел від 0 до $(n-1)$. Тобто кожному значенню n відповідає таке ж число значень l . Це означає, що число підрівнів на кожному рівні дорівнює номеру рівня n (на першому рівні знаходиться один підрівень, на другому – два, і так далі, але не може бути більше 4).

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1) - \text{підрівні}$$

$$s, p, d, f, g$$

(для зручності чисельним значенням ставляться у відповідність літери: s, p, d, f, g).

Якщо $n = 1$, то $l = 0$ - кількість підрівнів 1 - 1s.

Якщо $n = 2$, то $l = 0$ і 1 - кількість підрівнів 2 - 2s 2p.

Якщо $n = 3$, то $l = 0, 1, 2$ - кількість підрівнів 3 - 3s 3p 3d.

Наступні рівні мають по 4 підрівня (s-, p-, d- і f-підрівні).

s-підрівень складається з однієї s-орбіталі. Вона має сферичну форму і знак хвильової функції плюс або мінус. Така орбіталь не має вузла – місця, в якому електронна густина, що визначається йовірністю знаходження електрону

поблизу даної точки, дорівнює нулю. Електрони на цьому підрівні ($l=0$) називаються *s-електронами*.

p-підрівень ($l=1$) складають три *p*-орбіталі (p_x, p_y, p_z). Вони мають форму гантелі, що складається із зв'язаних через вузол двох частин з протилежними знаками хвильової функції. *p*-орбіталі знаходяться на перпендикулярних вісях (x, y, z) у просторі. Тут розташовуються *p*-електрони.

d- і *f*-орбіталі ($l=2$ і 3) мають більш складну форму, на них розташовуються *d*- і *f*-електрони.

Магнітне квантове число m_l характеризує **орієнтацію** (магнітний момент) орбіталі у просторі. Тобто воно визначає, на якій саме орбіталі знаходиться електрон, наприклад на якій з трьох *p*-орбіталей знаходиться певний *p*-електрон. Для кожного числа l магнітне квантове число m_l приймає значення цілих чисел, що змінюються на одиницю від $+l$ до $-l$ через 0 .

$$m_l = +l, \dots, 0, \dots, -l$$

Сумарне число можливих значень m_l дорівнює $2l+1$ та визначає кількість орбіталей на даному підрівні. Так *s*-підрівень ($l=0, m_l=0$), як було сказано вище, складається тільки з однієї *s*-орбіталі, бо має одне значення m_l . Для *p*-підрівня ($l=1$) магнітне квантове число має три значення $m_l = +1, 0, -1$, тому цей підрівень складається з трьох *p*-орбіталей (p_x, p_y, p_z), що розташовані взаємно перпендикулярно уздовж вісей координат. Для *d*-орбіталей, відповідно, відомо п'ять варіантів розташування в просторі ($2l+1=2 \cdot 2+1=5$). Відповідність орбітального та магнітного квантових чисел кількості орбіталей на підрівні можна представити таблицею 2.

Таким чином, на першому рівні тільки один *s*-підрівень і на ньому знаходиться тільки одна атомна орбіталь; на другому рівні – два підрівня (*s*- і *p*-підрівень), які вміщують разом чотири орбіталі, на третьому - дев'ять орбіталей (одна на *s*-підрівні, три на *p*-підрівні і п'ять на *d*-підрівні). Звідси можна зробити висновок, що **кількість орбіталей на рівні дорівнює квадрату значення рівня n^2** .

Таблиця 2

Значення орбітального l , магнітного m_l квантових чисел та кількості орбіталей на підрівнях атому.

Підрівні	l	m_l	Кількість орбіталей
<i>s</i>	0	1	1
<i>p</i>	1	+1,0,-1	3
<i>d</i>	2	+2,+1,0,-1,-2	5
<i>f</i>	3	від +3 до -3	7

Спінове квантове число m_s характеризує напрямок руху електронів навколо своєї вісі. Воно може приймати значення:

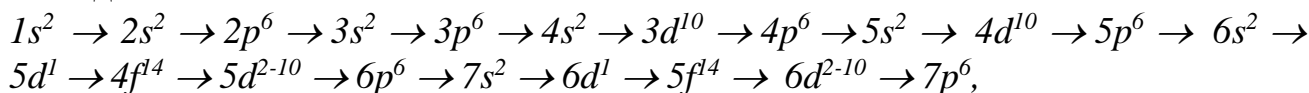
$$m_s = +1/2 \text{ або } -1/2.$$

Електрони з різними спінами (з різним напрямком обертання навколо своєї вісі), зображуються стрілками \uparrow і \downarrow .

Атомна орбіталь схематично зображується квантовою (енергетичною) коміркою \square

Розподіл електронів в атомі по атомним орбіталям здійснюється відповідно до правила найменшої енергії, принципів Паулі і Хунда.

1. Правило найменшої енергії – електрони заповнюють орбітали відповідно зростанню енергії останніх, які розташовуються у такій послідовності:



де s, p, d, f - енергетичні підрівні, цифри перед буквами означають енергетичний рівень, на якому знаходяться електрони, а індекс зверху праворуч показує число електронів на даному підрівні.

Цей ряд можна одержати за допомогою **правила Клечковського** – більшу енергію мають орбітали з більшим числом суми головного та побічного квантових чисел ($n + l$); якщо для двох орбіталей сума однакова, то меншу енергію має орбіталь з меншим значенням n .

$$1s - n + l = 1 + 0 = 1$$

$$2s - n + l = 2 + 0 = 2$$

$$2p - n + l = 2 + 1 = 3$$

$$3s - n + l = 3 + 0 = 3$$

$$3p - n + l = 3 + 1 = 4$$

$$4s - n + l = 4 + 0 = 4$$

$$3d - n + l = 3 + 2 = 5$$

Так можна пояснити той факт, що спочатку заповнюється 4s-орбіталь, а потім вже 3d і так далі.

2. Принцип Паулі – в атомі не може бути двох електронів з однаковим набором чотирьох квантових чисел, цей набір повинен відрізнятися хоча б однією цифрою.

Виходячи з цього, можна встановити, скільки електронів може міститись на одній орбіталі.

Коли перші три числа однакові, то повинно відрізнятися останнє m_s . Квантові числа n, l і m_l характеризують хвильову природу електрону, а m_s – корпускулярну. Якщо для різних електронів три перших числа однакові, то це означає, що вони знаходяться на одній орбіталі. Останнє число може мати тільки два значення, і це означає, що **на одній орбіталі може знаходитися не більше двох електронів з різними спінами**, які називають спареними і зображують: $\uparrow\downarrow$

Спареними $\uparrow\downarrow$ називають два електрони з однаковими значеннями n, l, m_l але з різними значеннями m_s .

Загальна кількість електронів на енергетичному рівні визначається за допомогою формули: $N = 2n^2$

3. Правило Хунда. Електронна система атома в межах підрівня намагається набутися максимальне значення спіну. А це можливо, якщо на

орбіталах підрівня електрони розташовуються спочатку по одному, а потім по другому з протилежно спрямованими спінами.

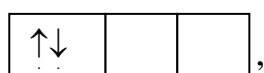
Наприклад, якщо три р-орбіталі (p_x, p_y, p_z) необхідно заповнити трьома р-електронами, то вони повинні розподілитися по одному на кожній окремій орбіталі (в окремій комірці). Схематичний розподіл електронів у квантових комірках буде таким:



Тоді сумарний спін визначається так і має максимальне значення за модулем:

$$\Sigma m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +1\frac{1}{2} \qquad \Sigma m_s = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1\frac{1}{2}$$

Якщо електрони будуть розташовані таким чином:



то значення сумарного спіну дорівнює:

$$\Sigma m_s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{1}{2} \quad \text{і він не буде мати максимальне значення.}$$

Будова електронних оболонок тісно зв'язана з періодичною системою елементів Д.І. Менделєєва. Номер періоду дорівнює кількості енергетичних рівнів (електронна оболонка атомів елементів 2-го періоду має два енергетичних рівня, 3-го періоду – три, 4-го періоду – чотири тощо). Усього 7 енергетичних рівнів та відповідно 7 періодів. Довжина періодів визначається максимальною ємністю рівнів; 2, 8, 18, 32 електрони. У першому періоді 2 елементи, у другому та третьому – 8 елементів; у четвертому та п'ятому – 18 елементів; у шостому – 32 елементи; сьомий період не закінчений.

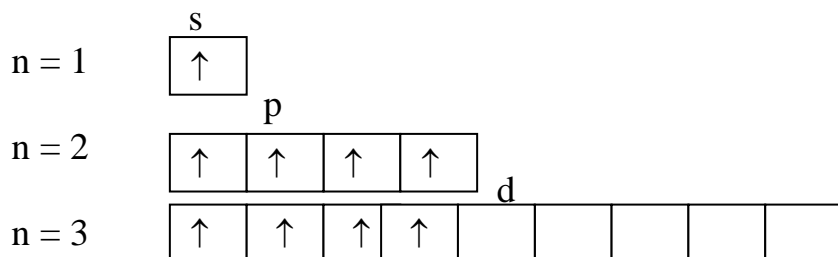
У залежності від того, на який енергетичний підрівень в атомі поступає останній електрон, елементи поділяються на s, p, d, f –елементи.

При цьому **s-елементи** складають I та II головні підгрупи періодичної системи (а також H та He); **p-елементи** складають III, IV, V, VI, VII, VIII головні підгрупи періодичної системи елементів; **d-елементи** складають побічні підгрупи періодичної системи.

У s- і p-елементів валентні електрони знаходяться на зовнішньому енергетичному рівні, у d-елементів – на s-підрівні зовнішнього енергетичного рівня і передзовнішнього незавершеного d-підрівня, f-елементи у короткоперіодному варіанті періодичної системи виділені окремо.

На основі розглянутих положень можна представити розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях у атомах будь-яких елементів. Цей розподіл електронів у атомі записується у вигляді електронних формул. Щоб скласти електронну формулу атома любого елемента, слід знати номер даного елемента у періодичній системі та перелічені вище положення. Наприклад, електронна формула атома Фосфору буде складатися таким чином: атом Фосфору знаходиться у 3-му періоді, порядковий номер 15, це означає, що 15 електронів будуть розташовуватися на трьох енергетичних рівнях (${}_{15}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$).

Електронна структура атома може бути зображена у вигляді розміщення електронів у квантових ячейках (атомних орбіталях). Для атома Фосфору це буде мати вигляд:



Властивості елементів тісно пов'язані з будовою їх атомів. **Періодична повторюваність властивостей елементів обумовлена періодичним повторюванням схожих електронних угруповань атомів.** Наприклад, усі атоми головної підгрупи першої групи H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr мають на зовнішньому рівні по одному s-електрону; усі атоми елементів головної підгрупи другої групи Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra – по два s-електрони (це s-елементи); атоми елементів головної підгрупи третьої групи B, Al, Ga, In, Tl – два s-електрони і один p-електрон; атоми елементів головної підгрупи четвертої групи C, Si, Ge, Sn, Pb – два s-електрони і два p-електрони (тобто зовнішній енергетичний рівень цих атомів має однакову конфігурацію s^2p^2). Конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів головної підгрупи п'ятої групи – s^2p^3 , головної підгрупи шостої групи – s^2p^4 , головної підгрупи сьомої – s^2p^5 , головної підгрупи восьмої – s^2p^6 . Відповідно елементи головних підгруп III-VIII груп називаються p-елементами і належать до p-електронного сімейства. Елементи побічних підгруп належать до d-електронного сімейства. Елементи, що йдуть за Лантаном (лантаніди) і за Актинієм (актиноіди), належать до f-електронного сімейства.

Хімічна природа елемента обумовлюється здатністю його атома губити і здобувати електрони. Ця здатність може бути кількісно оцінена **енергією іонізації атома і енергією спорідненості до електрона.**

Енергією іонізації називають кількість енергії, що необхідна для відриву електрона від атома, який знаходиться в незбудженому стані. **Спорідненістю до електрона** називають енергетичний ефект процесу приєднання електрона до нейтрального атома з перетворенням його у негативно заряджений іон. Енергія іонізації є мірою металічних і у першому наближенні відновних властивостей елементів. Енергія спорідненості до електрона є мірою неметалічних і непрямих окиснювальних властивостей елементів. Найбільш повну характеристику металічних і неметалічних властивостей елементів, а також здатності атома даного елемента до відтягування на себе електронної густини у порівнянні до других елементів сполуки, дає величина, що називається **електронегативністю (EN)**. Електронегативність атома може визначатися як арифметична напівсума його енергії іонізації та спорідненості до електрона. Чим більше ця величина, тим в більшій ступені елемент проявляє неметалічні властивості. Електронегативність має розмірність енергії. Користуватися її абсолютними

значеннями незручно. Якщо прийняти електронегативність Літію за одиницю і порівняти з нею електронегативність інших елементів, то можна отримати прості і зручні для співставлення величини (таблиця 3).

У межах головних підгруп зверху донизу енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона та електронегативність зменшуються, таким чином, у головних підгрупах зверху вниз збільшуються металічні властивості елементів, основні властивості гідроксидів і відновні властивості відповідних сполук.

Таблиця 3

Відносні електронегативності елементів

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,8	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 1,8	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,8	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

У періодах зліва направо енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона і електронегативність збільшується. У періодах зліва направо відбувається поступове зменшення металічних і зростання неметалічних властивостей.

Найактивніший неметал – Флуор, він є найбільш сильним окисником; найактивніші метали – Рубідій, Цезій, Францій, вони є найбільш сильними відновниками, а їх гідроксиди – найсильніші основи.

Номер групи, в якій знаходиться елемент, дорівнює значенню вищого ступеня окиснення його атома. Такого ступеня окиснення можуть досягати не всі елементи даної групи (наприклад, Оксиген, Флуор). Для деяких елементів (Купрум, Аргентум, Аурум) відомі сполуки, в яких вони проявляють ступінь окиснення більший, ніж номер групи. Для неметалів нижчий ступінь окиснення відповідає числу електронів, які атому необхідно приєднати для утворення стійкої восьмиелектронної конфігурації. Так, для р-елементів VII, VI, V і IV груп вона дорівнює відповідно -1, - 2, - 3, - 4.

Форма і властивості сполук, що утворені даним елементом, визначає ступінь окисації його атомів. Так, наприклад, формула селенової кислоти H_2SeO_4 аналогічна формулі сульфатної кислоти H_2SO_4 . Властивості оксидів і

гідроксидів залежать від ступеня оксидації елементів, що їх утворюють. Якщо даний елемент проявляє змінну ступінь окиснення, то із збільшенням ступеня окиснення властивості останніх змінюються від основних через амфотерні до кислотних.

s-Елементи

s-Елементами називають елементи періодичної системи, які мають будову зовнішнього енергетичного рівня ns^{1-2} , де n – головне квантове число. Вони об'єднуються у s -електронне сімейство, яке поділяють на ns^1 – (підгрупа ІА) та ns^2 – елементи (підгрупа ІІА). Гідроген і Гелій відрізняються від типових s -елементів і більш близькі до p -елементів VII та VIII підгруп, тому їх властивості звичайно розглядають при огляді властивостей елементів цих підгруп.

s -Елементи ІА-підгрупи називають *лужними металами*. Вони мають на зовнішньому рівні один електрон і віддають його при хімічних реакціях, таким чином, вони є активними відновниками. При збільшенні порядкового номера елемента відбувається збільшення атомного радіусу і зменшення енергії іонізації, відновлювальна активність лужних металів зростає зверху донизу в головних підгрупах періодичної системи Д.І.Менделєєва.

При взаємодії з киснем повітря тільки літій утворює оксид Li_2O ; натрій – пероксид Na_2O_2 ; останні лужні метали – супероксиди MeO_2 , оксиди добувають непрямим шляхом. Лужні метали з водою утворюють гідроксиди (луги) і водень. Усі гідроксиди лужних металів є сильними основами і добре розчиняються у воді.

Елементи ІІА-підгрупи на зовнішньому енергетичному рівні мають два спарених електрони, один з яких при збудженні переходить на p -орбіталь, таким чином, валентність атомів досягає 2. Радіуси атомів ІІА-підгрупи менше, ніж у лужних металів, а енергія іонізації відповідно більше, відновлювальні властивості також, як у лужних металів, збільшуються зверху донизу у періодичній системі Д.І.Менделєєва.

Перші два елементи підгрупи – Берилій і Магній – відрізняються за своїми властивостями від інших елементів. Берилій за властивостями наближується до Алюмінію, оксид і гідроксид Берилію амфотерні. Берилій окиснюється киснем лише з поверхні, не реагує з водою. Магній взаємодіє з водою лише при нагріванні, його гідроксид є основою середньої сили. Останні елементи ІІА-підгрупи при взаємодії з киснем утворюють оксиди MeO , які при розчиненні у воді утворюють луги, у зв'язку з чим метали ІІА-підгрупи, починаючи з Кальцію, називають *лужно-земельними*. Розчинність і основні властивості гідроксидів лужно-земельних металів зростають зверху донизу в групі у періодичній системі Д.І.Менделєєва.

p-Елементи

До *p-сімейства* відносять елементи, в яких останній валентний електрон займає p -підрівень зовнішнього рівня. Тобто, елементи, що стоять у головних підгрупах III-VIII груп періодичної системи Д.І.Менделєєва, є p -елементами і загальна електронна формула їх ns^2np^{1-6} , де n – головне квантове число.

Найважливіші властивості елементів – валентність, окисно-відновна здатність, металічний і неметалічний характер – обумовлюються будовою їх атомів. Із збільшенням порядкового номеру елементу в періоді зростає енергія іонізації, енергія спорідненості до електрону і електронегативність у *p*-елементів. У підгрупах *p*-елементів зверху донизу константи зменшуються, тому що із збільшенням числа електронних шарів розміри атомів, як правило, збільшуються, і зовнішні валентні електрони знаходяться далі від позитивного ядра.

Валентні електрони *p*-елементів розташовані на зовнішньому енергетичному рівні, при цьому максимальна валентність дорівнює сумі зовнішніх *s*- і *p*-електронів і визначає номер групи елемента (виключення – атоми Нітрогена, Флуору, Оксигену).

Більшість *p*-елементів відноситься до неметалів, тому що на зовнішньому рівні у них знаходиться три і більше електронів. Такі елементи, як Al, Ge, Pb, Sb, Bi та ін. умовно розглядають як металічні, хоч вони зберігають багато властивостей неметалів.

Валентність *p*-елементів при утворенні гідрогенових сполук відповідає числу електронів, які необхідно приєднати до атому для завершення стійкої 8-електронної зовнішньої оболонки.

При зростанні порядкового номера *p*-елементів у межах групи зверху донизу неметалічні властивості зменшуються, а металічні зростають, отже, основні властивості оксидів і гідроксидів посилюються, а кислотні зменшуються. Якщо *p*-елемент проявляє змінний ступінь оксидації, то із зростанням ступеня оксидації збільшуються кислотні властивості його оксидів і гідроксидів.

Атоми *p*-елементів ви являють змінну валентність, при цьому для атомів, що належать до парних груп періодичної системи Д.І.Менделєєва, вона - парна, а у непарних групах – непарна. Це явище пояснюється розпарюванням *p*-електронів при збудженні. На відміну від елементів *s*- (крім Гідрогену), *d*-сімейств, що проявляють здебільшого відновні властивості, *p*-елементи можуть виявляти окисно-відновну двоїстість, тому що вони мають на зовнішньому рівні від трьох до восьми електронів. У зв'язку з цим більшість *p*-елементів схильна до реакції диспропорціювання, де один і той же елемент є окисником і відновником. Для кислот, утворених *p*-елементами, у проміжному ступені оксидації також характерна реакція диспропорціювання.

d – Елементи

Загальна електронна формула елементів *d*-сімейства $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$, де *n* - головне квантове число. ***d*-Елементи** складають побічні підгрупи періодичної системи Д.І.Менделєєва, їх називають ***перехідними***. Усі 32 елементи цього сімейства є метали, тому що їх атоми на зовнішньому енергетичному рівні містять один або два електрони (за виключенням Паладію). Внаслідок цього атоми перехідних елементів мають порівняно невисокі потенціали іонізації і у сполуках, як і *s*-елементи, виявляють тільки позитивні ступені оксидації. Однак між металами головних і побічних підгруп є і суттєва різниця: для утворення

хімічних зв'язків атоми перехідних елементів можуть використовувати не тільки зовнішній електронний шар (як s-елементи), але також й d-електрони і вільні d-орбіталі передостаннього шару. Тому для більшості d-елементів характерний цілий ряд ступенів окисації, кислотно-основних і окисно-відновних властивостей.

Важкі метали

До групи важких металів відносять свинець, мідь, цинк, нікель, кадмій, кобальт, сурьму, бісмут, ртуть, олово, ванадій, а також золото, срібло, платину, залізо, марганець. Багато хто з цих агентів здатні викликати захворювання у людей і широко поширені в навколишньому середовищі, звідки легко можуть потрапляти в продукти харчування.

Ртуть - розсіяний елемент, котрий концентрується в сульфідних рудах, лише невелика їх кількість знаходиться в самородному вигляді. Її середній вміст в атмосфері зазвичай нижче 50 нг/м³, в земній корі - близько 0,08 мг/кг. Основними джерелами забруднення навколишнього середовища цим елементом є: пірометалургійні процеси отримання металу, спалювання органічних видів палива, стічні води, виробництво кольорових металів, фарб, фунгіцидів і т.ін. Викиди ртуті в навколишнє середовище в результаті діяльності людини вельми значні. Загальна (природна і антропогенна) емісія ртуті в атмосферу становить понад 6000т щорічно, причому менше половини - 2500т становлять надходження від природних джерел. Найбільш небезпечною її сполукою є метилртуть.

Сполуки ртуті, в т.ч. метилртуть у великих обсягах потрапляють у водне середовище. Ртуть активно акумулюється планктонними організмами, що представляють їжу для ракоподібних, а останні поїдаються рибами. Шуки, що виловлені в Балтійському морі біля шведського узбережжя, містили до 5,7 мг/кг метилртуті і якщо цієї рибою годували кішок, то вони вмирали від отруєння ртуттю через 2-3 місяці. Зміст метилртуті біля Нідерландів ще вище - 10 мг/кг. Прийнято вважати, що рівень ртуті в 20 мг/кг є для риб летальним. В печінці птахів з тих же районів виявляють ще більші концентрації ртуті: у яструба - до 25, боривітра - до 41 і крижня - до 80 мг/кг.

Про те, що екологічна небезпека ртуті, незважаючи на достатню вивченість наслідків її дії, являє собою проблему і сьогодні, свідчить відомий токсиколог В.Ейхлер, що займається харчовими отрутами. Ірак закупив у Мексики протравлене метилртуттю зерно як посівний матеріал, проте місцеве населення використовувало це зерно для випічки хліба. В результаті 6530 людей отруїлися і 495 загинули від отруєння ртуттю.

Свинець. Викиди свинцю в навколишнє середовище в результаті діяльності людини вельми значні. Основними джерелами забруднення біосфери цим елементом є: вихлопні гази двигунів внутрішнього згорання (з ними надходить щорічно до 260 тисяч тонн; в США більше 90% антропогенного забруднення свинцем припадає саме на це джерело), високотемпературні технологічні процеси (спалювання кам'яного вугілля поставляє в навколишнє середовище 27,5 - 35 тисяч тонн, а нафти і бензину майже 50% антропогенного викиду цього металу), видобуток і переробка металу (в результаті роботи

металургійних підприємств на поверхню Землі надходить близько 90 тисяч тонн).

Концентрація свинцю в природних водах зазвичай не перевищує 10 мкг/л, що обумовлено його осадженням і комплексоутворенням з органічними і неорганічними лігандами; інтенсивність цих процесів багато в чому залежить від рН. Рівень загального вмісту свинцю в атмосферних опадах зазвичай коливається від 1 до 50 мкг/л, але в районах інтенсивної промисловості може досягати до 1000 мкг/л, призводячи до серйозного забруднення сніжного покриву і ґрунтів.

Перенесення свинцю в навколишньому середовищі і його поширення в об'єктах навколишнього середовища відбувається головним чином через атмосферу. Деякі види планктону мають здатність концентрувати свинець у 12000 раз. Інтенсивно акумулюють свинець хвойні дерева і мох. Акумуляція свинцю, вивчена при аналізі льодовикового льоду і сніжного покриву в Гренландії, показала, що, найбільш свіжі відкладення льоду, які зазнали дослідження, мали концентрація свинцю в 400 разів більшу, ніж природний фон.

Техногенне свинцеве навантаження призвело до того, що різко підвищився вміст цього металу в об'єктах навколишнього середовища. Концентрація свинцю в кістках сучасної людини в 700-1200 разів перевищує його вміст в кістках людей, що жили 1600 років тому.

Свинець характеризується широким спектром викликаних ним токсичних ефектів на різних представників біоти. Механізм його дії зумовлений інгібуванням ферментів детоксикації ксенобіотиків і таким чином вплив свинцю призводить до біохімічним зрушень.

Підвищений вміст свинцю в ґрунті веде до зменшення числа основних представників ґрунтового мікробіоценозу. Разом з тим слід зазначити, що оскільки неорганічні сполуки свинцю в ґрунті утворюють нерозчинні солі і комплекси з різними аніонами, то вони, зазвичай, через кореневу систему в наземні рослини не потрапляють.

Найбільш токсичними є органічні сполуки - тетраетил- і тетраметілсвинець. Незважаючи на те, що всі з'єднання свинцю діють в загальному схоже, їх розташовують по зменшенню токсичності наступним чином: нітрат > хлорид > оксид > карбонат > ортофосфат. Експерименти на пацюках і мишах дали переконливі докази канцерогенності свинцю та його сполук.

Кадмій відноситься до розсіяних елементів і міститься у вигляді домішки у багатьох мінералах. Його середня концентрація в морській воді - близько 0,1 мкг/л, а в земній корі - 0,1 мг/кг і зазвичай він супроводжує цинк.

Антропогенна емісія кадмію в біосферу перевищує природну в кілька разів. Наприклад, у повітряне середовище щорічно надходить близько 9000 тонн кадмію, причому 7700 тонн (тобто понад 85%) - в результаті діяльності людини. Тільки в Балтійське море щороку потрапляє 200 тонн кадмію.

Кадмій легко акумулюється багатьма організмами. В організмі кадмій може легко взаємодіяти з іншими металами, особливо з кальцієм і цинком, що впливає на вираженість його впливів. Кадмій здатний заміщати кальцій,

порушуючи тим самим фізіологічні процеси регулювання поглинання кальцію. Навіть незначна недостатність заліза різко підвищує акумуляцію кадмію. Токсичні ефекти кадмію широко варіюють в залежності від виду, експонованого до його дії, концентрації, низки умов (температура середовища) і наявності іонів інших металів.

Епідеміологічні дані вказують на надзвичайну небезпеку кадмію для людини. У зв'язку з тим, що цей елемент досить повільно виводиться з людського організму (0,1% в добу), отруєння кадмієм може приймати хронічну форму. Його симптоми - ураження нирок, нервової системи, легенів, порушення функцій статевих органів, болі в кістках скелета. Вельми демонстративний приклад з хворобою "ітай-ітай". Це захворювання було вперше відзначено в Японії в 30-40-х роках і характеризувалося сильними болями, деформацією скелета, переломами кісток, пошкодженням нирок.

Слід згадати і про те, що в одній сигареті міститься близько 2 нг кадмію, а це означає, що у курця, що викурює пачку сигарет в день, в два рази в порівнянні з некурящим, збільшений рівень кадмію в печінці та нирках. Згідно з даними Інституту продуктів харчування Австрії не ртуть і свинець, а саме кадмій є самим небезпечним металом.

Хром відноситься до елементів, з розповсюдженням. Надходження хрому в навколишнє середовище відбувається як з природних джерел (всмоктування рослинами із ґрунту, ерозія гірських порід і ґрунтів, а також в дуже невеликих масштабах з вулканічними викидами), так і, головним чином, в результаті антропогенної діяльності (використання хрому, спалювання вугілля і, меншою мірою, видобуток руди і виробництво металу).

Основними галузями застосування хрому є виробництва феррохромних сплавів і легованої сталі для потреб хімічної промисловості, нагрівальних елементів електричних ланцюгів, вогнетривкої цегли, хромової кислоти і хроматів, застосовуваних для синтезу барвників в текстильній промисловості, дубильних речовин у шкіряному виробництві і т.д. Великі кількості хрому можуть міститися в поверхневих і підземних водах в результаті скидів хімічних заводів і особливо підприємств по обробці металів.

В рослинних і тваринних організмах хром завжди присутній (він входить до складу ДНК), хоча питання, чи є цей елемент незамінним поживним елементом для біологічних об'єктів досі не вивчений. Деякі, зокрема лікарські рослини, здатні накопичувати його в значних кількостях (наприклад, листя наперстянки).

Токсичність цього елемента проявляється в пригніченості зростання і гальмуванні метаболічних процесів. В дослідях на щурах отримано переконливі докази канцерогенності хромата кальцію і ряду нерозчинних сполук шестивалентного хрому (вони викликають, в основному, пухлини легенів). Численними епідеміологічними дослідженнями встановлено, що у людей, що професійно контактують з хроматами надзвичайно висока частота бронхогенного раку. Це дозволило експертам МАІР (Міжнародне агентство з вивчення раку, Ліон, Франція) віднести хром та його сполуки до групи 1 канцерогенного ризику для людини.

Мінеральні речовини

Багато елементів у вигляді мінеральних солей, іонів, комплексних сполук і органічних речовин входять до складу живої матерії і є незамінними нутрієнтами, які повинні щоденно застосовуватися з їжею. Роль мінеральних речовин в організмі різноманітна.

Мінеральні речовини поруч з білками, вуглеводами і вітамінами є життєво важливими для побудови хімічних структур живих тканин, для біохімічних і фізіологічних процесів, що лежать в основі життєдіяльності організму. З ними пов'язані процеси кровотворення і зсідання крові. Крім того, вони входять до складу або активізують дію ферментів, гормонів, вітамінів і, таким чином, приймають участь в усіх видах обміну речовин.

Терміновий дефіцит або, навпроти, надлишок мінеральних речовин веде до порушення обміну речовин і захворювання живого організму.

В залежності від кількості мінеральних речовин в організмі людини і продуктах харчування їх поділяють на **макро- та мікроелементи**. Так, якщо масова частка елемента в організмі перевищує $10^{-2}\%$, то його слід вважати **макроелементом**. Частка **мікроелементів** в організмі становить $10^{-3} - 10^{-5}\%$. Якщо вміст елемента нижче ніж $10^{-5}\%$, його вважають **ультрамикроелементом**.

Серед s-елементів до **макроелементів** відносять атоми Калію, Натрію, Кальцію, Магнію. Серед s-елементів до **мікроелементів** відносять атоми Стронцію, Літію, Барію та ін..

Атоми **Літію** зменшують вміст холестерину в крові, знижують артеріальний тиск. Недостатня кількість атомів Літію сприяє розвитку психозів, шизофренії. Солі Літію викликають деяке збільшення хронічної коронарної недостатності, при церозі і первинному ракові печінки.

Натрій – це важливий міжклітинний і внутрішньоклітинний елемент, атоми якого приймають участь у створенні необхідної стабільності крові, вони регулюють кров'яний тиск, водний обмін, активізують травні ферменти, регулюють діяльність нервових і м'язових тканин. Потреба людини – 4 – 6 г Натрію на добу, що відповідає 10 – 15 г кухонної солі. Харчові продукти раціону не забезпечують потребу людини в атомах Натрію, тому їжу підсолюють. Найбільше атомів Натрію міститься (мг/100 г) в житньому хлібі – 701, в сирах – 606, в яйцях – 143, в молоці – 51. Надлишок атомів Натрію перевантажує нирки, серце, підвищує кров'яний тиск, тому не слід вживати його більше 4 г на добу.

Калій – іони виявляють сечогінні властивості. Атоми Калію регулюють кислотно-лужну рівновагу в крові. Вони приймають участь в системі нервових імпульсів, активізують роботу деяких ферментів. Вважається, що атоми Калію мають захисні властивості проти небажаної дії надлишку атомів Натрію і нормалізують тиск крові.

Атоми **Калію** – підвищують тонус м'язів серця, регулюють виділення води з організму, збуджують органи кровообігу. Добова потреба людини – 2 – 3 г атомів Калію. Багато атомів Калію міститься (мг/100 г) в сушених абрикосах

(курага), – 1780, в квасолі – 1144, в картоплі – 429, в м'ясі воловому – 338, в яблуках – 248.

Атоми **Кальцію** утворюють структурну основу костного скелету, впливають на проникність клітинних мембран, стискають стінки судин, приймають участь в процесах згортання крові. Вони впливають на нервово-м'язову збудженість, кислотно-основну рівновагу, функцію ендокринних залоз, активізують ряд ферментів, сприяють протизапальній дії. Добова потреба дорослої людини становить 800 мг атомів Кальцію. Найбільше атомів Кальцію містять (мг/100 г) кисломолочні сири – 140, молоко – 118, крупи вівсяні – 65.

Атоми **Магнію** є активними каталізаторами ферментативних процесів, приймають участь у вуглеводному обміні, побудові кісток та зубів, регулюють нормальну збудливість нервової системи. В організмі вони тісно пов'язані з обміном атомів Кальцію і Фосфору. Частина атомів Магнію міститься в кістках, а друга – у вигляді йонів усередині клітин. Добова потреба людини – 400 мг. Надлишок атомів Магнію знижує засвоюваність атомів Кальцію. Оптимальним між атомами Кальцію і Магнію є співвідношення 1:0,5. Джерелом атомів Магнію для людини є хліб та круп'яні вироби. Значну кількість атомів Магнію містять горіхи та овочі.

Серед р-елементів до **макроелементів** відносять атоми Карбону, Нітрогену, Фосфору, Хлору, Оксигену, Сульфуру. Серед р-елементів до **мікроелементів** відносять атоми Кремнію, Йоду, Броду, Фтору, Алюмінію, Селену.

Атоми **Карбону** входять до складу усіх тканин і клітин у формі білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, гормонів.

Атоми **Нітрогену** – складова частина амінокислот, білків, вітамінів, гормонів.

Нітрити, нітрати і нітрозосполуки. Кругообіг нітрогену є необхідною складовою життя на Землі. Нітроген, що міститься в атмосфері, бере участь у біосферному круговороті тільки після його перетворення в органічні та неорганічні сполуки. Таке перетворення відбувається як фізико-хімічними, так і, головним чином, біологічними шляхами.

Природний кругообіг нітрогену в біосфері істотно змінюється внаслідок забруднення середовища оксидами нітрогену - продуктами діяльності промислових підприємств і транспорту (при спалюванні горючих копалин - нафти, сланців, торфу, вугілля, і, крім того, мазуту і бензину), а також застосування азотних добрив утворюється велика кількість оксидів нітрогену, які залучаються до кругообігу. В результаті спостерігаються такі екологічні порушення, як накопичення нітратів у харчових продуктах, кормах для тварин, вимивання добрив з ґрунту, руйнування трофічних ланцюгів і т.д.

Спільна дія нітритів і нітратів запобігає росту мікроорганізмів, які викликають харчові отруєння (наприклад, ботулізм). В нормі нітрати, нітрити абсорбуються у шлунково-кишкового тракту, при цьому нітрати швидко виділяються з організму; нітрити, реагуючи з гемоглобіном крові перетворюють останній у метгемоглобін, який на відміну від гемоглобіну не

здатний виконувати функцію переносника кисню, що визначає більшість біологічних ефектів нітритів/нітратів.

Нітрати менш токсичні порівняно з нітритами (вони не окислюють гемоглобін і не утворюють метгемоглобін). В організмі нітрати можуть утворюватися з амонію, під впливом бактерій нітрати перетворюються в нітрити. Токсичні дії нітратів/нітритів досить повно вивчені на різних видах тварин, включаючи гідробіонтів, і на людину. Смертельна доза нітратів для людей становить 8-15 г, а нітритів істотно нижче - 0,18 г для дітей і людей похилого віку, і 2,5 г - для дорослих.

Атоми **Фосфору** відіграють значну роль в обміні речовин, беруть участь у побудові кісткової тканини, зубів, входять до складу нуклеїнових кислот, коферментів, фосфоліпідів, які є основними компонентами клітинних мембран. Добова потреба становить приблизно 1200 мг фосфору. Основним джерелом Фосфору є молоко та хліб. Атоми Фосфору містить сир голландський – 544 мг/100 г, квасоля - 541мг/100 г, крупа вівсяна – 360 мг/100 г, печінка волова – 342 мг/100 г. Багато Фосфору міститься в рибі, м'ясі, квасолі, горосі. Треба мати на увазі, що надлишок атомів Фосфору в організмі призводить до втрати кістками атомів Кальцію, а надлишок атомів Кальцію – призводить до сечокам'яної хвороби. Оптимальним між атомом Кальцію і атомом Фосфору є співвідношення 1:1,5.

Атоми **Алюмінію** впливають на ферментативні процеси, розвиток тканин, на обмін атомів Фосфору.

Оксиген належить до числа найважливіших елементів, становить основу живих систем. Окиснення киснем поживних речовин – вуглеводів, білків, жирів є основою джерела енергії, необхідної для роботи органів і тканин живих організмів.

Сульфур життєво необхідний макроелемент, входить до складу багатьох біологічних молекул – білків, амінокислот, гормонів, вітамінів. Людині на добу потрібно 1 г атомів Сульфуру, що задовольняється білоквмісними харчовими продуктами (м'ясо, риба, яйця).

Атоми **Селену** в комплексі з якою - небудь кислотою входять до складу активних центрів декількох ферментів, які можуть захищати клітини від руйнівної дії органічних пероксидів та H_2O_2 .

Галогени у вигляді різних сполук входять до складу тканин людини і тварини. Атоми **Хлору та Йоду** є незамінними елементами, вони є постійними складовими частинами тканин.

Хлор – макроелемент, разом з атомами Натрію забезпечує утворення хлоридної кислоти соку шлунку, регулює тиск крові. Добова потреба людини – 2 г, але з сіллю його надходить 6 – 9 г, що шкодить організму. Тому в багатьох випадках рекомендують використовувати кухонну сіль в обмеженій кількості. Порівняно багато атомів Хлору міститься (мг/100 г) в сирах – 880, в яйцях – 106, в молоці – 106, в м'ясі воловому - 76.

Флуор – це мікроелемент, необхідний для формування зубів. Брак атомів Фтору викликає їх карієс, а надлишок – плямистість емалі і дистрофію. Людина отримує на добу з водою 1 – 1,5 мг атомів Флуору, з їжею – 0,23 – 0,35 мг Там,

де вміст атомів Фтору в воді становить 0,7 і менше мг/дм³, – поширюється хвороба зубів – так званий карієс. Вивчаючи хімічний склад здорових та уражених зубів, вчені помітили, що при карієсі майже наполовину менше атомів Флуору в зубах. Людина отримує на добу з водою 1 – 1,5 мг атомів Флуору, з їжею – 0,23 – 0,35 мг.

Атоми **Йоду** – беруть участь в утворенні гормону щитовидної залози. При їх нестачі розвивається зобна хвороба. Добова потреба людини – 100 – 260 мкг. Атоми Йоду містяться в рослинних і тваринних продуктах морських районів. На кількість атомів Йоду в продуктах впливає їх вміст у ґрунті території, з якої збирався урожай. У випадку продуктів, бідних на атоми Йоду, щоб попередити захворювання на зоб, застосовують йодовану сіль.

Земна поверхня містить $3 \cdot 10^{-3}$ процентів атомів **Брому**. А на поверхні в ґрунтах його трохи менше – $2 \cdot 10^{-4}$ процентів. У повітрі атомів Брому більше порівняно з іншими мікроелементами. Рослини мають здатність вбирати атоми Брому із зовнішнього середовища, тому концентрація цього мікроелемента в наземних рослинах на півпорядка вища, ніж у ґрунтах, а в морських водоростях майже на півтора порядків більше, ніж у морській воді. В організм людини атоми Брому надходять переважно з харчовими продуктами тваринного походження, які містять його більше, ніж продукти рослинного походження.

Організм дорослої людини потребує цього елемента 2,0 – 3,0 мг на добу.

При різних патологічних станах організму, коли порушується нормальне співвідношення між процесами збудження та гальмування в корі мозку, атоми Брому нормалізують діяльність кори і нервової системи в цілому.

Плюмбум, Станум – ультрамікроелементи. В продукти харчування ці елементи потрапляють з різних джерел, наприклад, атоми Плюмбуму – від посуду, припоїв, обладнання, газів автотранспорту; атоми Стануму – від полуди металевих банок. Атоми Плюмбуму і Стануму містяться в деяких продуктах переважно тваринного походження в кількості: Атоми Плюмбуму – 0,05 – 0,1 мг/кг, атоми Стануму – в тих же продуктах в кількості 0,003 - 0,006 мг/кг. У таких пропорціях вони не шкодять організму людини.

Серед d-елементів до **мікроелементів** відносять атоми Феруму, Кобальту, Купруму, Хрому, Цинку, Молібдену, Мангану, Ніколю.

Атоми **Хрома** входять до складу рослинних і тваринних організмів. Атоми **Молібдена** входять до складу різних ферментів. Атоми **Манган** входять до складу неорганічних сполук організму. Атоми **Ферума** містяться у тканинах рослин і тварин. Атоми Кобальта входять до складу вітаміну В₁₂. Купрум – необхідний мікроелемент живих організмів.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад. В якому періоді і в якій групі знаходяться елементи, атоми яких мають таку будову зовнішнього та передостаннього електронних шарів: а) $2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; б) $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$? До якого електронного сімейства відносяться ці елементи? Назвіть найвищий ступінь окисації. Які функції виконують ці елементи у живому організмі?

Розв'язання. Кількість енергетичних рівнів у атомі дорівнює номеру періоду, в якому знаходиться даний елемент.

а) Електрони атома розташовані на трьох енергетичних рівнях, таким чином, цей елемент знаходиться у третьому періоді. Загальне число електронів s- і p-підрівнів останнього (зовнішнього) електронного шару дорівнює трьом, це означає, що елемент розташований у третій групі, головній підгрупі. У 3-му періоді, третій групі головної підгрупи знаходиться Алюміній. У атома Алюмінію останній електрон розташований на p-підрівні, отже, елемент належить до p-електронного сімейства. Віддаючи три електрони із зовнішнього рівня, атом Алюмінію перетворюється в іон зі ступенем окисації +3. Формула оксиду – Al_2O_3 . Атоми Алюмінію впливають на ферментативні процеси, розвиток тканин, на обмін атомів Фосфору.

б) Електрони атома розташовані на чотирьох квантових рівнях, отже, даний елемент знаходиться у четвертому періоді. Загальне число s-електронів зовнішнього рівня і незавершеного d-підрівня дорівнює семи, отже, елемент розташований у сьомій групі, побічній підгрупі. У четвертому періоді, VII групі побічній підгрупі знаходиться Манган. Останній електрон займає d-підрівень, Манган – d-елемент. Вищий ступінь окисації +7. Формула оксиду, що відповідає такому ступеню окисації, Mn_2O_7 . Атом Мангану необхідний для нормального перебігу різноманітних фізіологічних процесів у організмі людини. Атоми Мангану є складовою частиною ферментативних систем, складовою частиною всіх тканин організму. Впливають на білковий та вуглеводний обмін, на окисно-відновні процеси в організмі. Атоми Мангану підвищують обмін жирів і цим захищають печінку від відкладання жиру, беруть участь в процесі кровотворення, містяться в продуктах рослинного і тваринного походження.

Індивідуальні завдання

16. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $...3s^23p^4$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

17. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $...3s^2$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

18. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $...3d^64s^2$? До

якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

19. В якому періоді, групі і підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 2s^2 2p^3$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

20. В якому періоді, групі і підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 3s^2 3p^5$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

21. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 3s^2 3p^3$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Наведіть повну електронно-графічну формулу атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

22. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 5s^2 5p^5$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

23. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 4s^2$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку

функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

24. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 3d^5 4s^2$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

25. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 3d^{10} 4s^1$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

26. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 4s^2 4p^4$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

27. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 3d^{10} 4s^2$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

28. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 3s^1$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

29. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 4s^1$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну

електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

30. В якому періоді, групі, підгрупі періодичної системи елементів знаходиться елемент, електронна формула якого має закінчення $\dots 3d^5 4s^1$? До якого електронного сімейства хімічних елементів він відноситься? Наведіть повну електронно-графічну формулу його атома. Визначте, яка валентність його в нормальному та збудженому стані, можливі числа окиснення. Наведіть формули його можливих оксидів і гідроксидів та вкажіть їх характер. Яку функцію виконує цей елемент у живому організмі? В яких харчових продуктах він знаходиться?

1.3 Хімічна кінетика та хімічна рівновага

Хімічна кінетика – це наука, що вивчає швидкість хімічних реакцій та механізм їх протікання.

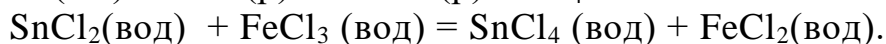
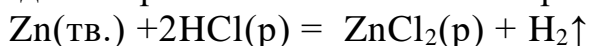
Швидкість хімічної реакції - це зміна кількості речовини, що утворюється або витрачається в ході реакції в одиницю часу в одиниці простору системи.

Для реакції в гетерогенній системі за одиницю простору беруть площу зіткнення реагуючих речовин, а в гомогенній системі – об'єм:

$$\text{в гетерогенній системі - } v = \frac{\Delta v}{\Delta \tau \cdot S}, \quad \text{моль}/(\text{с} \cdot \text{м}^2),$$

$$\text{а в гомогенній системі - } v = \frac{\Delta v}{\Delta \tau \cdot V}, \quad \text{моль}/(\text{с} \cdot \text{дм}^3)$$

Приклади гетерогенної та гомогенної реакцій:



$$\text{Розглянемо, що таке } \frac{\Delta v}{V}. \quad \frac{\Delta v}{V} = \frac{v_2}{V} - \frac{v_1}{V} = C_2 - C_1 = \Delta C.$$

Тобто, це відношення є зміна концентрації якоїсь речовини.

Тоді для гомогенної реакції формулу можна переписати як:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Це **середня швидкість** реакції на відрізок часу $\tau_2 - \tau_1 = \Delta \tau$.

Середня швидкість реакції - це зміна концентрації одного з продуктів реакції (або однієї з реагентів) за певний інтервал часу.

Знак “-“ або “+” ставиться в залежності від того, зміна концентрації якого з реагентів використовується у вираженні для швидкості реакції. Так, вихідні речовини витрачаються, і для них $\Delta C < 0$, а продукти реакції – накопичуються, їх концентрація зростає $\Delta C > 0$. Швидкість не може бути негативною величиною і тому у формулі стоїть знак “мінус”, якщо вимірювання ведеться за початковими речовинами, які витрачаються в ході реакції.

Чим менше інтервал часу Δt і зміна концентрації ΔC , тим ближче середня швидкість до істинної. Коли Δt наближається до нуля, то попередня формула має вигляд похідної dC за dt , тому що

$$\lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = 0.$$

Істинна швидкість реакції – це перша похідна від концентрації за часом:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}.$$

Наприклад, для реакції $2 NO (г) + O_2 (г) \rightarrow 2 NO_2 (г)$ співвідношення між швидкостями, що виражаються через концентрації реагентів, має вигляд:

$$v = \frac{1}{2} \frac{dC_{NO_2}}{d\tau} = -\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = -\frac{1}{2} \frac{dC_{NO}}{d\tau}$$

Фактори, що впливають на швидкість реакції

Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин, концентрації реагентів, температури, присутності каталізаторів, а для газів - і від тиску, який пов'язаний з молярною концентрацією рівнянням Клапейрона-Менделєєва:

$$p = CRT.$$

Залежність швидкості реакції від молярної концентрації виражається **законом діючих мас** (або **основним законом кінетики**): **швидкість хімічної реакції пропорційна добутку константи швидкості та концентрацій реагуючих речовин у деяких ступенях**

$$v = k \cdot C^n$$

Так, для реакції $A+B = P$ швидкість дорівнює $v = k \cdot C_A \cdot C_B$, а для реакції $2A + B = P$ $v = k \cdot C_A^2 \cdot C_B$, бо цю реакцію можна представити як $A+A+B = P$

і швидкість пропорційна концентрації усіх компонентів:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot C_A^2 \cdot C_B.$$

Тоді швидкість взаємодії нітрогена(II) оксиду з киснем має вираз:

$$v = k \cdot C_{O_2}^n \cdot C_{NO}^m = k \cdot C_{O_2} \cdot C_{NO}^2,$$

або запис може бути таким, де концентрацію речовин позначають квадратними дужками:

$$v = k \cdot [O_2] \cdot [NO]^2$$

де n, m – **порядок реакції** за відповідним компонентом (2-ий порядок за NO)

$(n+m)$ – **сумарний порядок реакції**

k - **константа швидкості хімічної реакції**.

Рівняння, що пов'язує швидкість хімічної реакції з концентрацією реагуючих речовин, називають **кінетичним рівнянням реакції**.

Основний закон хімічної кінетики не враховує реагуючі речовини, що знаходяться в твердому стані. Для гетерогенних реакцій взаємодія відбувається

тільки на поверхні твердих речовин, що залишається незмінною, і концентрація твердих речовин вважається сталою величиною.

Наприклад, для горіння вугілля: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ реакція відбувається між молекулами кисню і твердою речовиною тільки на поверхні поділу фаз (твердої і газоподібної). Це означає, що концентрація твердої фази не впливає на швидкість реакції. В даному випадку швидкість реакції пропорційна тільки концентрації кисню.

$$v = k \cdot C_{O_2}$$

Константа швидкості хімічної реакції - швидкість реакції при концентраціях речовин, що дорівнюють 1 моль/дм³.

Константа k залежить від температури, від природи реагуючих речовин, але не залежить від їх концентрації. Загальний порядок наведеної реакції $2 NO (г) + O_2 (г) \rightarrow 2 NO_2 (г)$ дорівнює трьом ($1+2=3$). Значення n , m можна визначити тільки експериментально, іноді вони співпадають з коефіцієнтами в рівнянні реакції. Далі кінетичні рівняння не мають сенсу, бо дуже мала ймовірність того, що зіткнуться разом 4 або 5 молекул. У більшості випадків порядок реакції не дорівнює сумі стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції, а визначається її механізмом, тобто елементарними проміжними стадіями і їхньою послідовністю. Наприклад, реакція, що розглянута вище, протікає через дві елементарні стадії:



У той час як порядок характеризує реакцію в цілому, поняття **молекулярність** реакції відноситься до її окремих стадій. Вона дорівнює числу молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічного перетворення. У більшості реакцій молекулярність дорівнює двом, тому що ймовірність одночасного зіткнення трьох, а тим більше чотирьох молекул дуже мала.

При цьому рівняння показують залежності швидкості: пряму- від концентрації або тиску й опосередковану через константу швидкості - від природи реагуючих речовин, температури і каталізатора (якщо він є), відповідно до рівняння Арреніуса:

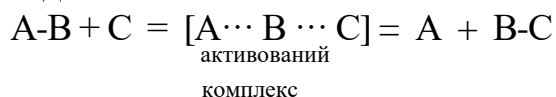
$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

де k - константа швидкості; A - передекспоненціальний множник; E_a - енергія активації.

Енергія активації – це та мінімальна енергія, яку потрібно додатково надати реагентам, щоб відбулася реакція.

Для того, щоб відбувалася взаємодія між молекулами, вони повинні зіткнутися. В результаті зіткнення утворюється **активований перехідний комплекс** з максимальною потенційною енергією.

Наприклад:



Але не всі зіткнення є ефективними, що призводять до утворення продуктів. Ефективними будуть тільки ті зіткнення, при яких молекули мають достатню енергію для подолання енергетичного бар'єру. Частотний фактор А в рівнянні Арреніуса – кількість зіткнень молекул, якраз і показує ймовірність (частоту) того, що система з енергією активації E_a перетвориться на продукти, а не повернеться в вихідний стан.

Більш проста залежність швидкості реакції від температури впливає з емпіричного **правила Вант-Гоффа**:

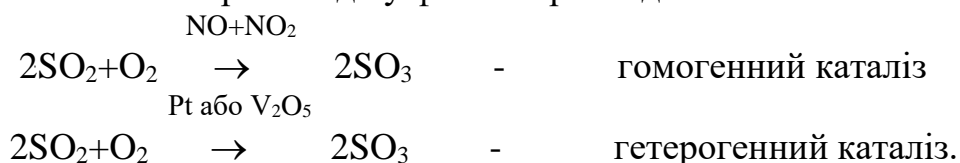
при підвищенні температури на кожні 10°C швидкість більшості реакцій збільшується в 2-4 рази:

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta C_2}{\Delta C_1} = \frac{\Delta v_2}{\Delta v_1} = \frac{\Delta \tau_1}{\Delta \tau_2} = \gamma^{(t_2-t_1)/10}$$

де γ - температурний коефіцієнт швидкості, що має значення від 2 до 4.

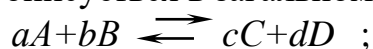
Наявність у рівнянні Арреніуса енергії активації дозволяє регулювати швидкість реакції за допомогою каталізаторів. На діаграмі ендотермічної реакції видно, що енергія активації може зменшитися при наявності в системі каталізатора.

Каталізатори - це речовини, що змінюють швидкість реакції в результаті участі в проміжній хімічній взаємодії з компонентами реакції, але, що відновлюють після кожного циклу проміжної взаємодії свій хімічний склад. При гомогенному каталізі взаємодіючі речовини і каталізатор складають однофазну систему, а при гетерогенному - двофазну, причому проміжна сполука утворюється на поверхні поділу фаз. Наприклад:



Питання хімічної рівноваги варто розглядати виходячи з того, що всі хімічні реакції поділяються на **оборотні** і практично **необоротні**. Більшість хімічних реакцій оборотні, тобто вони протікають одночасно в двох протилежних напрямках і характеризуються швидкостями як прямої, так і зворотної реакцій. Коли швидкості цих реакцій стають рівними, настає **стан хімічної рівноваги**, при якому концентрації речовин залишаються незмінними і називаються **рівноважними**.

У момент настання рівноваги пряма і зворотна реакції не припиняються, а продовжують протікати з рівними швидкостями, тобто рівновага є динамічною. Для реакції, що описується в загальному виді рівнянням:



$$v_+ = k_+ C_A^a \cdot C_B^b ; \quad - \text{ швидкість прямої реакції}$$

$$v_- = k_- \cdot C_C^c \cdot C_D^d \quad - \text{ швидкість зворотної реакції}$$

у стані рівноваги виконується співвідношення: $v_+ = v_-$ тобто

$$k_+[A]^a[B]^b = k_-[C]^c[D]^d$$

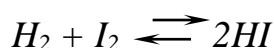
$$\frac{k_+}{k_-} = K_p = \frac{[D]^d[C]^c}{[A]^a[B]^b} \quad \text{або}$$

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_C^c}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

(якщо А, В, С, D газоподібні речовини),

де k_+ і k_- - константи швидкості прямої та зворотної реакцій;
 K_p - константа рівноваги, С- молярні концентрації речовин,
[А], [В], [С], [D] – рівноважні молярні концентрації речовин.

Наприклад, при 350°C для оборотної реакції:



настає стан хімічної рівноваги і швидкості прямої та зворотної реакцій стають рівними.

$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]; \quad v_2 = k_2[\text{HI}]^2.$$

Тоді вираз константи рівноваги при постійній температурі буде мати вигляд:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

Константа рівноваги показує, у скільки разів константа швидкості прямої реакції більше швидкості зворотної реакції і є мірою протікання процесу. Математичне вираження константи рівноваги являє собою інше формулювання **закону дії мас**.

Якщо $K \gg 1$, константа швидкості прямої реакції набагато більше ніж зворотної і в системі більше знаходиться продуктів реакції, ніж реагентів;

а при $K \ll 1$ – в системі більше знаходиться реагентів, ніж продуктів реакції.

Константа рівноваги не залежить від концентрації, парціальних тисків для реакцій у газовій фазі і каталізатора, але залежить від природи реагуючих речовин і температури. Використання каталізаторів не змінює константу рівноваги, а лише скорочує час, необхідний для досягнення стану рівноваги.

При зміні зовнішніх умов (концентрація, тиск, температура) система виходить зі стану рівноваги в тому випадку, якщо швидкості прямої і зворотної реакцій під зовнішнім впливом змінюються в неоднаковому ступені. Рівновага зміщується в бік тієї реакції, швидкість якої в нерівноважних умовах буде більше.

Вплив зовнішніх факторів на рівноважну систему можна передбачити, користуючись принципом Ле-Шательє: **якщо на систему, що знаходиться в рівновазі, діють зовнішні фактори, то рівновага зміститься в такому напрямку, де дія цих факторів буде послаблена.**

Дійсно, при введенні в систему одного з реагентів, рівновага зміщується в бік його витрати, тобто в прямому напрямку. При підвищенні тиску – в бік меншого числа моль газів (тобто, де в системі менший тиск), при підвищенні температури – в бік ендотермічної реакції, де температура в системі падає.

У випадку гетерогенних систем у вираз для швидкості і константи рівноваги входять параметри газів і речовин у розчинах і не входять параметри твердих речовин.

Наприклад, для реакції утворення амоніаку:



Збільшення концентрації азоту та водню зміщує рівновагу праворуч. Збільшення концентрації амоніаку ліворуч. Оскільки реакція екзотермічна, йде з підвищенням температури в системі, то зовнішнє підвищення температури змістить рівновагу ліворуч, у бік ендотермічної реакції.

Зміна тиску.

З рівняння видно, що з 4 молей газів (1 моль N_2 і 3 моль H_2) утворюється 2 моль газу, тобто тиск у системі буде падати. Підвищення зовнішнього тиску спричиняє зміщення рівноваги праворуч, де кількість молей газів менша, а зниження зовнішнього тиску веде до зміщення рівноваги у бік зворотної реакції.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Як зміниться швидкість реакції $2NO + Br_2 \rightarrow$, якщо тиск збільшити в три рази?

Розв'язання. Позначимо вихідний тиск NO через p_1 , а Br_2 через p_2 , тоді швидкість реакції буде дорівнювати $\mathcal{G}_1 = k p_1^2 p_2$. При збільшенні загального тиску в три рази парціальні тиски теж збільшаться в три рази: $NO - (3p_1)$, $Br_2 - (3p_2)$, а швидкість реакції:

$$\mathcal{G}_2 = k(3p_1)^2(3p_2) = 27 \cdot k p_1^2 \cdot p_2 = 27 \cdot \mathcal{G}_1$$

Таким чином, швидкість зростає в 27 разів.

Приклад 2. Як зростає швидкість реакції при підвищенні температури з 10 до $100^\circ C$, якщо температурний коефіцієнт швидкості дорівнює 2?

Розв'язання. Використовуємо правило Вант-Гоффа.

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\tau_2 - \tau_1}{10}}; \quad \frac{v_{100}}{v_{10}} = \gamma^{\frac{100 - 10}{10}} = 2^9 = 512$$

Швидкість зростає в 512 разів.

Приклад 3. Для рівноважної системи: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, $K=1$ при $830^\circ C$. Визначте концентрації всіх речовин у стані рівноваги, якщо початкові концентрації $[CO]=2$ і $[H_2O]=3$ моль/дм³.

Розв'язання. Складемо наступну таблицю:

	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Початкові концентрації:	2 3 0 0
Зміна концентрацій у ході реакції:	x x x x
Рівноважні концентрації:	2-x 3-x x x

Підставимо рівноважні концентрації в вираз для константи рівноваги.
Тоді:

$$x^2/(2-x)(3-x)=1,0,$$

$$\frac{x^2}{6 - 3x - 2x + x^2} = 1$$

$$x^2 = 6 - 5x + x^2$$

$$0 = 6 - 5x$$

$$5x = 6$$

$$x = 1,2$$

Отже, у стані рівноваги: $[\text{CO}_2] = 2 - 1,2 = 0,8$ (моль/дм³),
 $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - 1,2 = 1,8$ (моль/дм³), $[\text{CO}_2] = \text{H}_2 = 1,2$ (моль/дм³)

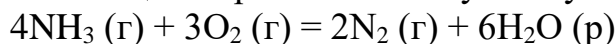
Індивідуальні завдання

31. У скільки разів зменшиться швидкість реакції при зниженні температури від 100 до 50⁰С, якщо при охолодженні системи на 10⁰С швидкість реакції зменшується в 2 рази?

32. Хімічна реакція протікає за рівнянням: C (графіт) + O_2 (г) = CO_2 (г). Визначте, як зміниться швидкість цієї реакції при збільшенні концентрації кисню в чотири рази.

33. Наведіть формулювання закону діючих мас. Визначте, як зміниться швидкість гетерогенної реакції (в прямому напрямку)
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж) + 3O_2 (г) = 2CO_2 (г) + $3\text{H}_2\text{O}$ (ж), якщо збільшити тиск у системі в 3 рази.

34. Реакція згоряння амоніаку описується рівнянням:



У скільки разів збільшиться швидкість реакції при збільшенні тиску в 2 рази?

35. При збільшенні температури на 50⁰С швидкість реакції зросла в 32 рази. Обчисліть температурний коефіцієнт реакції.

36. Розрахуйте, у скільки разів зросте швидкість гетерогенної реакції C (графіт) + $2\text{N}_2\text{O}$ (г) = C_2 (г) + 2N_2 (г) при збільшенні концентрації N_2O у 4 рази?

37. У скільки разів зросте швидкість реакції при збільшенні температури від 10 до 100⁰С, якщо при нагріванні на 10⁰С швидкість реакції подвоюється?

38. Яким законом виражається залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин? Визначте, як зміниться швидкість прямої реакції NH_3 (г) + HCl (г) = NH_4Cl (к) при зменшенні об'єму в 2 рази.

39. Реакція протікає за рівнянням $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$. Константа швидкості цієї реакції при 500°C дорівнює 0,16. Вихідні концентрації реагуючих речовин: $[\text{H}_2] = 0,04$ моль/дм³; $[\text{I}_2] = 0,05$ моль/дм³. Обчислите швидкість реакції, коли $[\text{H}_2] = 0,03$ моль/дм³.

40. Як зміниться швидкість реакції синтезу амоніаку $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$, якщо зменшити об'єму газової суміші в три рази?

41. У скільки разів слід збільшити концентрацію NO в системі: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, щоб швидкість реакції окиснення NO зросла в 16 разів?

42. Рівновага системи $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ встановлюється при наступних значеннях концентрацій реагуючих речовин: $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = [\text{COCl}_2] = 0,001$ моль/дм³. Обчислите константу рівноваги цієї реакції та вихідні концентрації CO та Cl₂.

43. Як зміниться швидкість прямої та зворотної реакції в системі:

$2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$, якщо зменшити об'єм, що займають гази, в 3 рази?

44. Знайти значення константи швидкості реакції: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$, якщо при концентраціях речовин A та B, що дорівнюють відповідно 0,5 и 0,1 моль/дм³, швидкість реакції дорівнює 0,005 моль/(дм³ · хв).

45. Реакція між речовинами A та B описується рівнянням: $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$. Початкові концентрації складають: $[\text{A}] = 0,3$ моль/дм³; $[\text{B}] = 0,5$ моль/дм³. Константа швидкості реакції дорівнює 0,4. Знайти початкову швидкість реакції та швидкість реакції, коли концентрація речовини A зменшиться на 0,1 моль/дм³.

1.4 Рідкі розчини. Способи виразу концентрації розчинів. Розчини електролітів та гідроліз солей.

Розчином називається гомогенна система, що складається з двох або більше компонентів. Усякий істинний розчин включає розчинену речовину і розчинник, що рівномірно розподілені між собою у вигляді молекул або іонів з розміром часток $10^{-7} - 10^{-8}$ м. Розподіл компонентів розчину на розчинену речовину і розчинник умовно. Звичайно **розчинником** вважають той компонент, що у чистому вигляді знаходиться в тому агрегатному стані, що і розчин. Якщо ж агрегатні стани компонентів однакові, то **розчинником** вважається той компонент, що знаходиться в більшій кількості. В залежності від агрегатного стану розчини поділяються на газоподібні, рідкі і тверді, причому такий розподіл не залежить від агрегатного стану всіх компонентів розчину, а визначається агрегатним станом розчинника.

Наприклад, розчини газу в рідині і твердої речовини в рідині відносяться до рідких розчинів.

Дуже важлива залежність кількісного співвідношення між розчиненою речовиною і розчинником, що визначається **концентрацією** розчину. Розчини з великою концентрацією розчиненої речовини називаються **концентрованими**, а з малою – **розведеними**.

Коли розчин знаходиться в динамічній рівновазі з одним із компонентів розчину, він називається **насиченим**, а його концентрація відповідає розчинності цього компоненту.

Найчастіше під **розчинністю** мають на увазі масу розчиненої речовини в 100 г розчинника в насиченому розчині. Рідше розчинність виражають масовою часткою розчиненої речовини в розчині або молярною концентрацією.

Розчинення більшості твердих тіл супроводжується поглинанням теплоти (енергія, витрачена на руйнування кристалічних ґраток, більша за значенням, ніж виділяється при утворенні сольватів), тому при підвищенні температури розчинність зростає.

Об'єм системи при розчиненні твердих речовин змінюється незначно, тому розчинність практично не залежить від тиску.

Підвищення температури збільшує взаємну розчинність у системі рідина-рідина, а тиск помітно на неї не впливає.

Розчинення газів у воді – екзотермічний процес, тому підвищення температури знижує розчинність газу. При розчиненні газу в рідині об'єм системи зменшується, отже, підвищення тиску збільшує розчинність газу.

Оскільки насиченими розчинами користуються рідко, характеризувати концентрацію розчину величиною розчинності незручно. У зв'язку з цим для кількісної характеристики розчинів застосовують інші способи вираження концентрації.

1. Масова частка ω — показує, скільки грамів розчиненої речовини знаходиться в 100 г розчину. Виражається у процентах або долях одиниці.

ω Дорівнює відношенню маси розчиненої речовини до маси розчину.

$$\omega = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} 100\%,$$

Наприклад, $\omega(\text{NaCl}) = 5\%$ означає, що 5 г натрій хлориду розчинено в 95 г води (в 100 г розчину).

2. Молярна концентрація – число молів розчиненої речовини в 1000г розчинника.

$$C_m = \frac{n(X)}{m_{p-ка}} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m_{p-ка}} \text{ (моль/кг)},$$

де $m(X)$, $m_{p-ка}$ – маси розчиненої речовини X і розчинника в г.

3. Молярна концентрація $C(X)$ – відношення кількості розчиненої речовини у молях $n(X)$, що міститься у розчині, до об'єму (V) розчину, тобто

$$C(X) = \frac{n(X)}{V}, \text{ або } C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V},$$

де $C(X)$ – молярна концентрація частинок X; $n(X)$ –кількість речовини частинок X, що міститься у розчині; V – об'єм розчину, $m(X)$ – маса речовини X, $M(X)$ – молярна маса речовини. Основною одиницею вимірювання

є моль/дм³. Приклади запису молярної концентрації: $C(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$, $C(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

Розчин, у 1 дм³ (літрі) міститься 1 моль розчиненої речовини, називають **молярним**. Якщо у 1 дм³ (літрі) розчину міститься 0,1 моль розчиненої речовини, то він називається **децимолярним**, 0,01 моль – **сантимолярним**, 0,001 – **мілімолярним**. Молярна концентрація після чисельного значення звичайно позначається літерою М. Наприклад, 1М NaOH – молярний розчин натрій гідроксиду, 1 дм³ такого розчину містить 1 моль речовини або 40г/моль = 40 г NaOH.

4 Молярна концентрація еквівалента $C(1/zX)$ – відношення кількості розчиненої речовини еквівалента $n(1/zX)$ у розчині до об'єму V розчину, одиниця вимірювання – моль/дм³.

$$C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z} X\right)}{V},$$

де: $C(1/z X)$ - молярна концентрація еквівалента;

$n(1/z X)$ – кількість речовини еквівалента;

V - об'єм розчину, дм³.

Розчин, в 1 дм³ якого міститься 1 моль еквівалента розчиненої речовини, називають **нормальним**. Після чисельного значення звичайно застосовують скорочення n . Наприклад, $1n.H_2SO_4$. Молярна маса еквівалента кислоти, основи, солі не є постійною речовиною і залежить від реакції, в якій приймає участь кислота, основа, сіль.

5. Титр – це число грамів розчиненої речовини A , що міститься в 1 см³ (мл) розчину:

$$T_A = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3 \quad \text{або} \quad T_A = \frac{C(1/z A) \cdot M(1/z A)}{1000}, \text{ г/см}^3,$$

де T_A – титр; m – число грамів речовини A ; V – об'єм розчину (см³).

При виконанні експериментальних робіт часто приходиться розраховувати концентрацію розчину, що утвориться при розведенні, концентруванні або змішуванні двох розчинів. У цьому випадку зручно використовувати **правило змішування**:

$$\begin{array}{ccc} C_1 & \diagdown & (C_3 - C_2) \\ & C_3 & \\ C_2 & \diagup & (C_1 - C_3) \end{array} \quad \text{де } C_1 \text{ и } C_2 \text{ – концентрації вихідних розчинів, } C_3 \text{ – концентрація кінцевого, } C_1 > C_3, \text{ а } C_3 > C_2.$$

Для масових способів вираження концентрації знаходимо:

$$\frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} = \frac{m_1}{m_2}, \quad \text{для об'ємних:} \quad \frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_3} = \frac{V_1}{V_2}.$$

У випадку розведення розчину розчинником - C_2 приймається рівним нулеві.

При розв'язанні конкретних задач дуже часто приходиться переводити одні концентрації в інші. Для такого переведення можна скористатися комбінуванням загальних формул, що найчастіше викликає ускладнення через застосування в них різних одиниць маси, об'єму та інших. Тому можна скористатися наступним прийомом, наприклад, при перекладі мас.% у молярну концентрацію.

За визначенням, масовий відсоток – це маса розчиненої речовини в 100 г розчину:

Розчин	Розчинена речовина	Розчинник
100 (г)	$m_1 = \omega_2$ (г)	(100- ω) г

За визначенням, молярна концентрація – це число молей розчиненої речовини в 1дм³ розчину:

Розчин	Розчинена речовина	Розчинник
1000 (мл)	$n = C_M$ (моль)	--

Для того, щоб одержати формулу перерахування, необхідно перейти до однакових одиниць виміру величин. Маса розчину дорівнює 1000· ρ (г), ρ - густина розчину – відношення маси розчину до його об'єму, а маса розчиненої речовини дорівнює $C_M \cdot M$ (г). Після цього можна записати:

Розчин	Розчинена речовина	Розчинник
100 (г)	ω (г)	(100- ω), г
1000· ρ (г)	$C_M \cdot M$ (г)	--

Складається рівняння: $100 \cdot C_M \cdot M = 1000 \cdot \rho \cdot \omega$,

звідки
$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M} .$$

При перерахуваннях, зв'язаних з молярною концентрацією, заповнюється стовпчик для розчинника.

Електролітична дисоціація. Електролітична дисоціація води.

Залежно від типу хімічного зв'язку між атомами у речовинах, їхні розчини і розплави можуть проводити або не проводити електричний струм.

Речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм, називаються електролітами.

До електролітів належать солі, основи, кислоти, кристалічні ґратки яких побудовані з іонів. Речовини з ковалентним типом зв'язку між атомами не є електролітами.

У результаті дисоціації утворюються не іони, а сполучення іонів з молекулами розчинника (гідратовані іони). Наприклад, іон Гідрогену завжди зв'язаний у розчині з однією молекулою води, утворюючи іон гідроксонію H_3O^+ .

Але в рівняннях електролітичної дисоціації для спрощення здебільшого пишуть тільки формули іонів.

Молекули води полярні. Кожний іон електроліту притягує до себе молекули води, які оточують його оболонкою і таким чином відтягують іони один від одного; зв'язок між ними при цьому настільки послаблюється, що вони починають поводити себе як самостійні частинки. Отже,

електролітична дисоціація — це розпад молекул електроліту на іони під впливом молекул полярного розчинника.

Кількісною характеристикою електролітичної дисоціації є ступінь дисоціації (α).

Ступінь дисоціації α дорівнює відношенню кількості молекул, що розпались на іони, до загальної кількості молекул електроліту.

Ступінь дисоціації виражається дробовим числом або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0—100 %). Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, в якому розчинено електроліт, температури, концентрації розчиненої речовини.

За величиною ступеня дисоціації всі електроліти поділяють на сильні, середні та слабкі. **Слабкими** називають електроліти, якщо їхній ступінь дисоціації в 0,1 н розчині менше 3 %, **сильними** — якщо α в 0,1 н розчині більше 30 %. До сильних електролітів належать майже всі солі, луки (крім NH_4OH), деякі кислоти (HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4); до слабких — більшість основ, амфотерні гідроксиди, чимало кислот (H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3BO_3). Електролітами середньої сили є деякі органічні і неорганічні кислоти (оксалатна $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, форміатна HCOOH , сульфатна H_2SO_3 , фосфатна H_3PO_4 за першою стадією дисоціації).

З розведенням розчину, тобто із зменшенням концентрації електроліту, ступінь дисоціації його збільшується, бо при цьому іони віддаляються один від одного і можливість зв'язування їх у молекули зменшується. Сильні електроліти, якщо розчин більш розбавлений, ніж 0,001 н, майже повністю дисоціюють, тобто α практично стає рівним 1.

У неполярних або малополярних розчинниках (бензол, етер) дисоціація на іони не спостерігається.

Розглянемо докладніше дисоціацію солей, кислот, основ.

Солі — сильні електроліти і дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку.

Кислоти дисоціюють з утворенням катіонів Гідрогену та аніонів кислотного залишку. Отже, згідно з теорією електролітичної дисоціації,

кислоти — це електроліти, які дисоціюють у водному розчині з утворенням тільки одного виду катіонів — іонів Гідрогену.

Наявність у розчині іонів Гідрогену (протонів) зумовлює загальні властивості кислот. Дисоціація сильних кислот відбувається ступінчасто.

Дисоціація за першим ступенем відбувається завжди сильніше, ніж за другим.

Основи у водних розчинах дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів і катіонів металу. Отже,

основами називаються електроліти, які під час дисоціації утворюють лише один вид аніонів — гідроксид-іони:

Багатокислотні основи, як і багатоосновні кислоти, дисоціюють ступінчасто.

Наявні в розчинах основ іони OH^- зумовлюють загальні властивості основ.

Дисоціація кислих солей відбувається практично повністю.

Процес дисоціації основних солей відбувається подібно до дисоціації кислих солей. На першій стадії сіль практично повністю розпадається на гідроксокатіони металу та аніони кислотного залишку. Гідроксокатіони здатні дисоціювати на катіони металу та гідроксильні групи незначною мірою.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, загальні властивості кислот зумовлені наявністю у їхніх розчинах іонів Гідрогену, а загальні властивості основ — гідроксид-іонів. Однак теорію електролітичної дисоціації не можна застосувати до всіх відомих хімічних реакцій, які відбуваються за участю кислот і основ. Так, кислоти й основи можуть реагувати між собою, не будучи дисоційованими на іони (наприклад, хлороводень з безводними лугами). Відомі також речовини, які проявляють властивості основ, хоча й не мають у своєму складі гідроксильних груп (взаємодія аміаку з хлороводнем).

Вода — дуже слабкий електроліт, який дисоціює лише частково, розпадаючись на гідроксид-іони OH^- та іони Гідрогену H^+ (протони):



Добуток концентрації іонів Гідрогену і концентрації гідроксид-іонів за сталої температури — величина стала. Вона називається іонним добутком води.

При температурі $22\text{ }^\circ\text{C}$ $I_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$. Значення іонного добутку води змінюється із зміною температури, бо з підвищенням температури дисоціація води збільшується. У чистій воді концентрація іонів Гідрогену дорівнює концентрації гідроксид-іонів. Якщо до води додати розчин якої-небудь кислоти, тобто ввести додаткову кількість іонів Гідрогену, то стан іонної рівноваги води порушиться. Збільшення концентрації іонів Гідрогену веде до відповідного зменшення концентрації гідроксид-іонів; добуток же цих концентрацій залишається сталою величиною. Так, в $0,001\text{ M}$ розчині хлоридної кислоти концентрація іонів Гідрогену дорівнює загальній концентрації кислоти ($\alpha \rightarrow 1$), тобто $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Концентрацію гідроксид-іонів можна обчислити за рівнянням:

У розчинах лугів концентрація іонів Гідрогену значно менша від концентрації гідроксид-іонів. У $0,001\text{ M}$ розчині їдкового натру ($\alpha \rightarrow 1$) концентрація гідроксид-іонів дорівнює $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Тоді концентрація іонів Гідрогену буде $1 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³.

Таким чином, у **нейтральному** середовищі: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³; у **кислому** середовищі: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, тобто $1 \cdot 10^{-6}, 1 \cdot 10^{-5}, 1 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-3} \dots$ моль/дм³. У **лужних** розчинах концентрації іонів Гідрогену менше за $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, тобто $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-8}, 1 \cdot 10^{-9}, 1 \cdot 10^{-10}, 1 \cdot 10^{-11}, 1 \cdot 10^{-12} \dots$ моль/дм³.

Значно зручніше оперувати не концентрацією гідроген-іонів, яка виражається малим дробовим числом, а показником ступеня концентрації іонів Гідрогену. На початку ХХ ст. було запропоновано концентрацію іонів Гідрогену виражати за степеневим показником, тобто як логарифм концентрації іонів Гідрогену, узятий з оберненим знаком, і позначати символом рН (так званий водневий показник): $pH = -\lg[H^+]$.

Аналогічно вміст гідроксид-іонів виражають через показник ступеня концентрації гідроксид-іонів - рОН: $pOH = -\lg[OH^-]$.

Водні розчини бувають кислі, нейтральні, лужні.

Для нейтрального водного розчину $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, $pH = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$.

Для кислого - $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ ($1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ тощо), $pH = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$.

Для лужного розчину $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ ($1 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-10}$ тощо), $pH = 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14$.

Розглянемо приклади обчислення рН розчинів сильних кислот і сильних основ.

Гідроліз солей

Гідроліз солей – це процес обмінної взаємодії іонів солі з водою, що приводить до утворення малодисоційованих продуктів і супроводжується зміною рН середовища.

Катіони K^{n+1} зв'язуються у розчині з молекулами води, що їх гідратують, донорно-акцепторним зв'язком; донором є атоми Оксигену (вони мають дві неподілені пари електронів), акцептором — катіони, що мають вільні валентні орбіталі. Чим більший заряд іона і чим менший його розмір, тим більшою буде поляризаційна дія на молекули води.

Аніони A^{n-} зв'язуються з молекулами H_2O водневим зв'язком. Якщо аніон має малий радіус і значний заряд, він може відірвати протон від молекули води — водневий зв'язок стає ковалентним, аніон увійде до складу молекули кислоти (або аніона типу HS^- , HCO_3^- тощо).

Залежно від сили впливу поляризації K^{n+} і A^{n-} на молекули H_2O результати будуть різними.

Ступінь поляризації гідратованих молекул води залежить від напруги електричного поля, в якому вони розміщуються навколо іона. Енергія зв'язку катіонів (Na^+ , K^+ та ін.) високоактивних металів з іонами OH^- та аніонів (NO_3^- , Cl^- , I^- та ін.) сильних кислот з іонами H^+ менша від енергії зв'язку H^+ і OH^- в молекулах води. Тому гідратація таких іонів солі обмежується тільки деформацією диполей молекул води без розщеплення на іони H^+ і OH^- . Катіони (NH_4^+ , Al^{3+} , Bi^{3+} та ін.) слабких основ і аніони (CO_3^{2-} , CN^- , S^{2-} та ін.) слабких кислот, які утворюють розчинні солі, можуть розщеплювати молекули гідратованої води. При цьому відбувається хімічна реакція — катіони зв'язують іони OH^- води і виштовхують іони H^+ в розчин, а аніони – навпаки. В результаті гідролізу можуть утворюватися молекули слабких кислот і основ, аніони кислих солей або катіони основних солей. У більшості випадків гідроліз є оборотним процесом. При підвищенні температури і розведенні гідроліз

посилюється. До реакції гідролізу вступають тільки ті солі, до складу яких входять іони слабкої кислоти або слабкої основи.

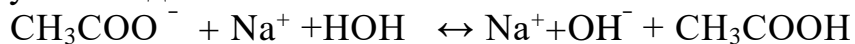
Солі, що складаються з аніонів сильних кислот та катіонів сильних основ (NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ та ін.) при розчиненні у воді не гідролізують.

Солі, утворені аніонами слабких кислот і катіонами сильних основ, легко гідролізують, в результаті чого утворюються вільні гідроксид-іони.

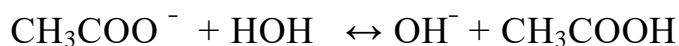
Розчини таких солей мають слабколужну реакцію. За величиною рН можна зробити висновок про ступінь гідролізу. Під час гідролізу цих солей солі одноосновних кислот розкладаються з утворенням кислоти, а солі багатоосновних кислот утворюють кислі солі. Наприклад, гідроліз натрій ацетату відбувається за таким рівнянням:



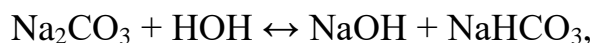
або в іонному вигляді:



Після скорочення іонів Na^+ в обох частинах рівняння воно матиме такий вигляд:



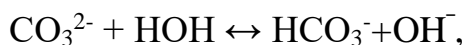
Таким чином, іони CH_3COO^- , як іони слабкої кислоти, взаємодіють з водою, відтягуючи від неї іон Гідрогену, і утворюють малодисоційовану ацетатну кислоту збільшуючи цим концентрацію гідроксид-іонів. Це й зумовлює гідроліз натрій ацетату і лужність розчину. Гідроліз натрій карбонату відбувається за таким рівнянням:



в іонному вигляді:



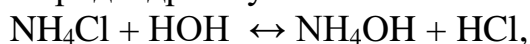
тобто



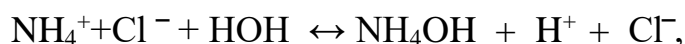
Таким чином, **рН водного розчину солі слабкої кислоти і сильної основи буде більше 7, тобто середовище лужне.**

Солі, що складаються з катіонів слабких основ і аніонів сильних кислот, гідролізують з утворенням основ (однокислотних) або основних солей.

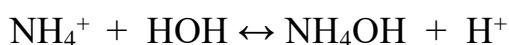
Наприклад, амоній хлорид гідролізує за такою схемою:



або в іонному вигляді:



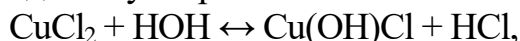
тобто



Причиною гідролізу є наявність у розчині катіонів слабкої основи, які мають велике споріднення до гідроксид-іонів. Під час реакції утворюється слабка основа і вивільнюються іони Гідрогену, які й зумовлюють кислу реакцію

розчину: рН розчину солі слабкої основи і сильної кислоти буде тим меншим, чим слабша основа і більша концентрація солі.

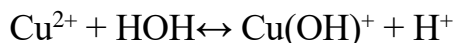
У випадку багатовалентних катіонів гідроліз солей майже повністю припиняється на перших стадіях з утворенням основних солей. Наприклад:



тобто



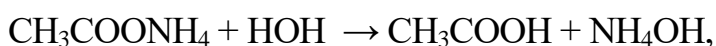
або



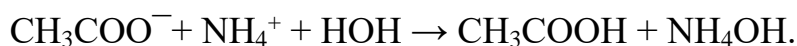
Отже, рН водного розчину солі слабкої основи і сильної кислоти буде менше 7.

Для солей слабких кислот і слабких основ характерний двосторонній гідроліз: з водою реагують і катіони, і аніони солі, які одночасно зв'язують іон H^+ і OH^- .

Реакція гідролізу амоній ацетату відбувається за такою схемою:



в іонному вигляді:



І катіони, і аніони реагують з водою. Реакція розчинів таких солей залежить від відносної сили кислоти і основи, які утворились, і частіше близькі до нейтральної.

Амоній ацетат має нейтральну реакцію, бо ацетатна кислота і амоній гідроксид дисоціюють майже однаково. А такі солі як Fe_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, як правило, у водних розчинах не існують – вони повністю гідролізовані.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Обчислити масову частку у відсотках, молярну концентрацію, молярну концентрацію еквіваленту розчину H_3PO_4 , що отримали при розчиненні 18 г кислоти H_3PO_4 у 282 см^3 води, якщо густина розчину $1,031 \text{ г/см}^3$. Чому дорівнює титр цього розчину?

Розв'язання. а) Масова частка показує число грамів речовини, що міститься у 100 г розчину (у відсотках). Маса 282 см^3 можна прийняти за 282 г, тоді маса розчину, що отримали, становить $18 + 282 = 300 \text{ г}$, а $\omega = 18 \cdot 100/300 = 6 \%$;

б) Молярна концентрація показує число молей розчиненої речовини, що міститься в 1 дм^3 . Маса 1 дм^3 розчину становить 1031 г. Маса кислоти в 1 дм^3 дорівнює: $x = 1031 \cdot 18/300 = 61,86 \text{ г}$, кількість речовини – $61,86/97,99 = 0,63 \text{ моль}$ ($M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \text{г/моль}$), молярна концентрація – 0,63 М;

в) Молярна концентрація еквіваленту показує число моль еквівалентів, що міститься в 1 дм^3 . $M(1/2 \text{ H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4)/3 = 97,99/3 = 32,66 \text{ г/моль}$, $C(1/2 \text{ H}_3\text{PO}_4) = 61,86/32,66 = 1,89 \text{ н.}$;

г) Титр – кількість грамів розчиненої речовини, що міститься в 1 см^3 розчину. $T = 61,86./1000 = 0,06186 \text{ г/см}^3$.

Приклад 2. Який об'єм 3,65%-го розчину хлоридної кислоти (густина 1,01 г/см³) необхідно для повного розкладання 25 г кальцій карбонату?

Розв'язання. Простіше всього задачу можна розв'язати, застосовуючи закони еквівалентів у комбінованій формі:

$$\frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(1/z\text{CaCO}_3)} = C(1/z\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

Для цього переведемо концентрацію розчину HCl з масового відсотка в молярну концентрацію еквівалента. Ця концентрація виражається формулою:

$$C(1/z\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 1000}{M(1/z\text{HCl}) \cdot V_{\text{р-ну}}}$$

Для розрахування молярної концентрації еквівалента HCl необхідно знати масу розчиненої речовини та об'єм розчину. З умови задачі витікає, що 3,65%-ий розчин хлоридної кислоти містить 3,65 г HCl в 100 г розчину.

100 г розчину займають об'єм, який можна знайти як відношення маси до густини $100/1,01 = 99,01 \text{ см}^3$. Тоді

$$C(1/z\text{HCl}) = \frac{3,65 \cdot 1000}{36,5 \cdot 99,01} = 1,01 \left(\text{моль} / \text{дм}^3 \right)$$

$$M(1/z\text{CaCO}_3) = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{2} = \frac{100}{2} = 50 \text{ (г/моль)};$$

підставимо ці значення в першу формулу і отримаємо:

$$\frac{25}{50} = 1,01 \cdot V_{\text{HCl}}; \quad V_{\text{HCl}} = 2,02 \left(\text{дм}^3 \right)$$

Приклад 3. Обчислити рН 0,1 н розчину хлоридної кислоти.

Розв'язання: У вираз $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ підставляємо значення вмісту іонів Гідрогену в 0,1 н розчині хлоридної кислоти, виходячи з того, що $\alpha \rightarrow 1$. Отже, $[\text{H}^+] = C_{\text{к-ти}}$ тобто $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$. Звідси $\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-1} = 1$.

Приклад 4. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: а) KNO_2 , б) ZnCl_2 , в) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

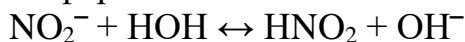
Розв'язання. а) *Гідроліз KNO_2 .*

При розчиненні у воді KNO_2 дисоціює на іони K^+ та NO_2^- . Ця сіль утворена слабкою кислотою HNO_2 та сильною основою KOH . Таким чином, гідроліз йде за аніоном слабкої кислоти NO_2^- .

Іони NO_2^- зв'язують водневі іони води, утворюючи слабодисоціюючі молекули HNO_2 . Іони калію не зв'язують гідроксильні іони води, тому що KOH сильна основа:



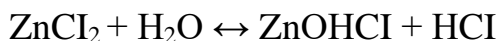
В іонно-молекулярній формі:



Накопичення іонів OH^- обумовлює лужне середовище, $\text{pH} > 7$.

б) *Гідроліз ZnCl_2 .*

Соли слабкої основи багатозарядного металу та сильної кислоти вступають до реакції гідролізу ступінчасто, в основному за першим ступенем з утворенням основної солі і кислоти:



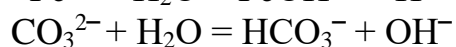
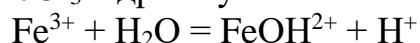
або в іонній формі



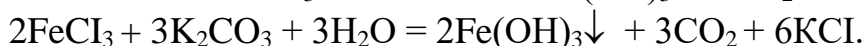
Утворення молекули $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не відбувається, тому що іон ZnOH^+ є більш слабким електролітом, ніж молекули $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

в) Гідроліз $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

Соли, що утворені слабкою основою і слабкою кислотою, гідролізують за катіоном та аніоном, їхні іони одночасно зв'язують іон H^+ і OH^- . Гідроліз йде глибоко. Реакція середовища залежить від відносної сили кислоти і основи. Таким чином, сіль FeCl_3 гідролізує за катіоном, а K_2CO_3 – за аніоном:



Якщо розчини солей знаходяться в одній посудині, то йде взаємне посилення гідролізу кожної з них, тому що іони H^+ та OH^- утворюють молекулу слабого електроліта H_2O . При цьому гідролітична рівновага зміщується вправо і гідроліз кожної солі йде до кінця з утворенням $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та CO_2 (H_2CO_3). Рівняння реакцій:



Індивідуальні завдання

46. а) На нейтралізацію 500 см^3 розчину, що містить 8 г NaOH , треба було 250 см^3 розчину сульфатної кислоти. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента сульфатної кислоти.

б) Обчисліть рН $0,1 \text{ M}$ розчину HOCl ($K=5 \cdot 10^{-8}$). Напишіть рівняння електролітичної дисоціації цієї кислоти.

в) Складіть іонні та молекулярні рівняння гідролізу солей: MnCl_2 , K_2CO_3 .

47. а) Скільки води потрібно додати до 100 см^3 розчину нітратної кислоти з масовою часткою HNO_3 48% і густиною $1,303 \text{ г/см}^3$, щоб одержати розчин з масовою часткою 20%.

б) Константа дисоціації бутіратної кислоти ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) $1,5 \cdot 10^{-5}$. Обчисліть рН її $0,005 \text{ M}$ розчину.

в) Складіть іонні та молекулярні рівняння гідролізу солей: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 .

48. а) Скільки грамів кухонної солі NaCl варто додати до 450 г розчину тієї ж солі з масовою часткою 8% для одержання розчину з масовою часткою 12%?

б) Ступінь дисоціації H_2S за першим ступенем в розчині, в якому концентрація H^+ дорівнює $4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, дорівнює 0,141%. Обчисліть константу дисоціації H_2S за першим ступенем.

в) Які із солей NaNO_3 , K_3PO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ вступають в реакцію гідролізу? Складіть іонні та молекулярні рівняння.

49. а) Скільки грамів харчової соди NaHCO_3 містить 500 cm^3 2н розчину цієї речовини?

б) Скільки іонів H^+ та скільки іонів OH^- міститься в 10 cm^3 розчину, в якому рН дорівнює 8?

в) Які із солей Na_2SO_4 , K_3PO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ вступають в реакцію гідролізу? Складіть іонні та молекулярні рівняння.

50. а) Обчисліть молярну концентрацію та молярну концентрацію еквівалента розчину фосфатної кислоти (масова частка 50%, густина $1,33 \text{ g/cm}^3$).

б) Знайдіть концентрацію іонів H^+ у $0,001 \text{ M}$ розчині HCN , якщо константа дисоціації дорівнює $7,2 \cdot 10^{-10}$.

в) Складіть іонні та молекулярні рівняння гідролізу солей: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 .

51. а) У яких об'ємних співвідношеннях необхідно змішувати 4 н розчин нітратної кислоти і воду для приготування 0,5 н розчину HNO_3 ?

б) Константа дисоціації H_3PO_4 за першим ступенем дорівнює $1 \cdot 10^{-2}$. Обчисліть ступінь дисоціації за першим ступенем $0,1 \text{ M}$ розчину.

в) Складіть іонні та молекулярні рівняння гідролізу солей: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2SO_3 .

52. а) Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента розчину сульфатної кислоти з масовою часткою H_2SO_4 20% і густиною $1,15 \text{ g/cm}^3$.

б) Обчисліть рН $0,001 \text{ M}$ розчину натрій гідроксиду.

в) Складіть іонні та молекулярні рівняння гідролізу солей: Na_2S , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

53. а) Який об'єм розчину сульфатної кислоти з молярною концентрацією еквівалента $0,2 \text{ моль/дм}^3$ потрібно для нейтралізації розчину, що містить $0,40 \text{ g}$ NaOH у 50 cm^3 ?

б) Обчисліть рН розчину, в 1 дм^3 якого міститься $0,004 \text{ моль}$ H^+ .

в) Складіть молекулярні та іонні рівняння сумісного гідролізу, що відбувається при змішуванні водних розчинів сульфиду натрію та нітрату алюмінію.

54. а) Скільки грамів розчину AgNO_3 з масовою часткою 5% необхідно взяти для проведення обмінної реакції з 120 cm^3 0,6 н розчину AlCl_3 ?

б) Константа дисоціації HJO дорівнює $2,3 \cdot 10^{-11}$. Обчисліть ступінь дисоціації $0,002 \text{ M}$ розчину цієї кислоти.

в) Які із солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KPO_3 , K_2SO_4 вступають в реакцію гідролізу? Складіть іонні та молекулярні рівняння.

55. а) Які об'єми 2М і 6М розчинів HCl потрібно змішати для утворення $0,5 \text{ дм}^3$ 3 М розчину?

б) Скільки іонів H^+ та скільки іонів OH^- міститься в 10 cm^3 розчину, в якому рН дорівнює 8?

в) Які із солей NaNO_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, BaCl_2 вступають в реакцію гідролізу? Складіть іонні та молекулярні рівняння.

56. а) Чому дорівнює молярна концентрація еквівалента розчину NaOH ($\omega=30\%$, $\rho=1,328 \text{ г/см}^3$).

б) 0,2 М розчин мурашиної кислоти має ступінь дисоціації 3,2%. Обчислите константу дисоціації.

в) Які із солей Na_3PO_4 , CrCl_3 , KCl вступають в реакцію гідролізу? Складіть іонні та молекулярні рівняння.

57. а) На нейтралізацію 25 см³ розчину хлоридної кислоти треба було 24,4 см³ 1 н розчину NaOH. Визначите молярну концентрацію хлоридної кислоти.

б) Константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює $1,8 \cdot 10^{-5}$. Обчислите концентрацію іонів H^+ 0,1 М розчину цієї кислоти.

в) Які із солей K_3PO_4 , ZnBr_2 , NaNO_3 вступають в реакцію гідролізу? Складіть іонні та молекулярні рівняння.

58. а) Який об'єм розчину сульфатної кислоти з густиною 1,38 г/см³ і масовою часткою H_2SO_4 92% потрібно взяти для приготування 3 дм³ 0,5 н розчину сульфатної кислоти?

б) До чистої води додали кислоту, внаслідок чого концентрація іонів H^+ стала дорівнювати $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Обчислите концентрацію іонів OH^- .

в) Складіть молекулярні та іонні рівняння сумісного гідролізу, що відбувається при змішуванні водних розчинів хлориду хрому (III) та сульфідіду алюмінію.

59. а) Необхідно випаровуванням підвищити концентрацію 4 кг розчину сульфатної кислоти з масовою часткою H_2SO_4 20% до розчину з масовою часткою H_2SO_4 80%. Скільки води буде вилучено з первинного розчину?

б) Константа дисоціації H_2SO_3 за першим ступенем $1,3 \cdot 10^{-2}$. Обчислите ступень дисоціації за першим ступенем 0,001М розчину.

в) Складіть іонні та молекулярні рівняння гідролізу солей: NiCl_2 , Na_2CO_3 .

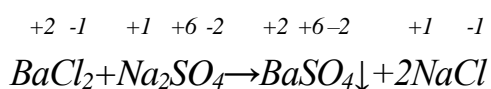
60. а) Які об'єми 1М і 3М розчинів натрій гідроксиду потрібно взяти для приготування 0,5 дм³ 1,5 М розчину?

б) рН одного розчину дорівнює 2, а другого - 6. В якому із розчинів концентрація іонів H^+ більше і в скільки разів?

в) Складіть іонні та молекулярні рівняння гідролізу солей: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

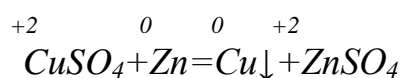
1.5 Окисно-відновні реакції

Хімічні реакції класифікують за зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин і продуктів реакції. До першої групи належать реакції, що відбуваються без зміни ступеня окиснення елементів, наприклад:

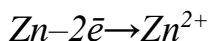


До другої — реакції, в яких ступінь окиснення елементів реагуючих речовин і продуктів реакції змінюється. Такі реакції називають **окисно-відновними**.

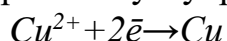
Зміна ступеня окиснення атомів елементів пов'язана з тим, що валентні електрони від одних атомів або іонів переходять до інших або зміщуються. Прикладом окисно-відновних реакцій може бути реакція витиснення металу з розчину його солі іншим металом:



Металічний цинк виступає в ролі відновника, бо його атоми переходять у стан позитивного іона



і передають свої валентні електрони іону Купруму(II)



Отже, іони Купруму виступають у ролі окисника.

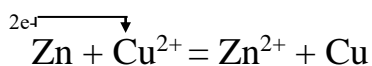
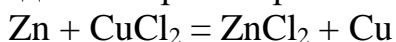
При складанні рівняння окисно-відновної реакції необхідно знати хімічні формули реагентів і продуктів реакції. Продукти реакції визначають дослідним шляхом: в деяких випадках їх можна передбачити, беручи до уваги властивості реагентів. Якщо реакція відбувається в розчині, то в ній може брати участь вода.

Класифікація окисно-відновних реакцій

У реакціях окиснення-відновлення донор електронів (що віддає) і акцептор електронів (що приймає) можуть знаходитися у складі однієї речовини або у різних речовинах. В залежності від цього окисно-відновні реакції поділяють на:

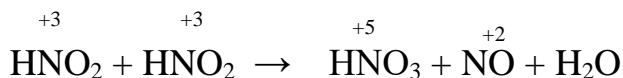
- **міжмолекулярні реакції:**

Атоми, що виконують функцію донора та акцептора електронів, знаходяться в різних речовинах.

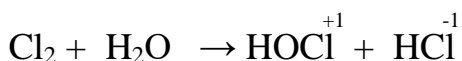


- **реакції диспропорціювання:**

Перехід електронів у даному типі реакцій здійснюється між **однаковими** елементами однієї речовини.



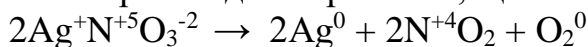
Ці елементи можуть знаходитися, як у зазначеному вище прикладі, у різних молекулах, так і в одній молекулі речовини.



Тому що реакції диспропорціювання передбачають перехід двох атомів з однакових ступенів окиснення в різні, ступінь окиснення елементів до реакції повинна бути проміжною, що дозволяє їм виступати в ролі як донора, так і акцептора електронів.

- **внутрішньомолекулярні** окисно-відновні реакції:

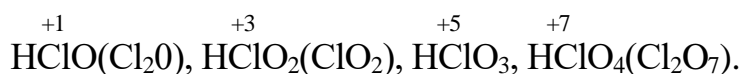
Перехід електронів у цих реакціях відбувається між атомами, що належать одній молекулі, у результаті чого утворюються більш прості речовини. Внутрішньомолекулярні реакції протікають, як правило, під час термічного розкладання речовин, що містять окисник і відновник.



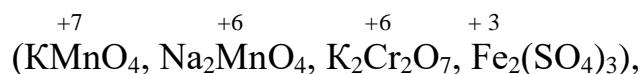
Відомо два методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій: **електронного балансу і іонно-електронний (метод напівреакцій)**. Основою обох методів є те, що в окисно-відновних процесах загальна кількість електронів, що віддає відновник, дорівнює загальній кількості електронів, що приєднує окисник.

Речовини, до складу яких входять атоми, здатні приєднувати електрони, тобто знижувати свій ступінь окиснення, називають окисниками.

До окисників відносять прості речовини: кисень, вільні галогени, сірку, бо вони мають велику електронегативність. Окисниками є різні сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення, такі, як

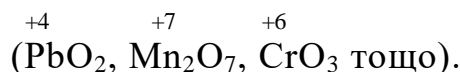


До активних окисників належать також нітратна кислота, концентрована сульфатна кислота, солі металів з вищими ступенями окиснення



$\overset{-1}{\text{Na}_2\text{O}_2}, \overset{-1/2}{\text{KO}_2}$,
пероксиди (Na_2O_2 , KO_2),

оксиди металів з вищими ступенями окиснення



Речовини, що містять у своєму складі атоми, здатні віддавати електрони і підвищувати свій ступінь окиснення, називають відновниками.

До відновників належать вільні метали, бо вони здатні лише віддавати електрони. Чим активніший метал, тим він і активніший відновник. Із сполук металів відновниками будуть ті, в яких той чи інший метал проявляє нижчий ступінь окиснення. Так, у ролі відновників можуть виступати



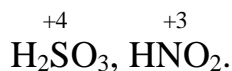
Відновниками можуть бути галогеноводні та галогеніди, в яких ступінь окиснення галогенів -1 .

Речовини, що містять у своєму складі елементи з максимальним або мінімальним ступенями окиснення, можуть бути відповідно лише **окисниками**



або тільки відновниками (H_2S , NH_3).

Речовини, що містять у своєму складі елементи з проміжним ступенем окиснення, можуть бути як окисниками (при дії більш активного, ніж вони, відновника), так і відновниками (при дії більш енергійного, ніж вони, окисника, наприклад,

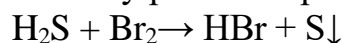


Окиснення завжди супроводжується відновленням. Один процес не може відбуватися без другого, тому що вони пов'язані лише з переміщенням матеріальних частинок — електронів, а не знищенням або створенням останніх. Ось чому в рівняннях окисно-відновних реакцій необхідно зрівнювати кількості відданих і приєднаних електронів за допомогою коефіцієнтів біля реагуючих атомів або іонів.

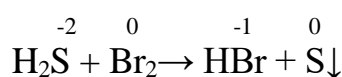
Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно встановити ступінь окиснення кожного елемента, що входить до складу реагуючих сполук і продуктів реакції.

Визначивши ступені окиснення, слід виділити ті атоми або іони, ступінь окиснення яких змінюється; зазначити окисник і відновник (якщо необхідно, то і середовище). Потім потрібно підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції так, щоб загальна кількість відданих електронів дорівнювала загальній кількості приєднаних.

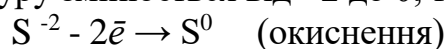
Простим прикладом окисно-відновної реакції може бути взаємодія сірководню з бромною водою, в результаті якої утворюється вільна сірка й бромоводень. Спочатку записують схему рівняння реакції:



Визначають ступені окиснення атомів елементів до реакції і після неї: зміна ступеня окиснення відбувається у Бромі і Сульфурі:

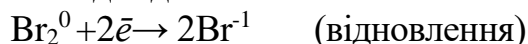


Ступінь окиснення Сульфурі змінюється від -2 до 0, тобто:



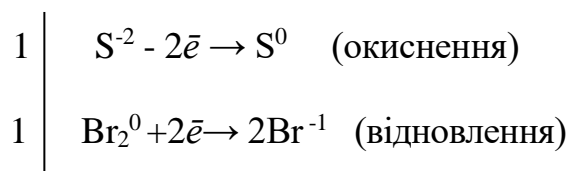
Процес віддачі електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення елемента, називається окисненням.

Електрони, що віддає Сульфур, приєднують атоми Бромі; ступінь окиснення Бромі змінюється від 0 до -1.



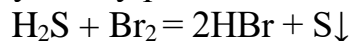
Процес приєднання електронів, що супроводжується зниженням ступеня окиснення елемента, називається відновленням.

Підбирають стехіометричні коефіцієнти для сполук, атоми яких змінюють ступені окиснення. Для даної реакції баланс «електронного обміну» такий:



Враховуючи те, що кількість втрачених відновником електронів повинна дорівнювати кількості електронів, яку приєднує окисник, знаходять спільний множник для двох електронно-іонних рівнянь. Для даного випадку цей спільний множник дорівнює 2.

Отже, з однією молекулою H_2S в реакцію вступає одна молекула броду. Знайдені коефіцієнти підставляють у схему реакції:



Розглянуте рівняння реакції є найпростішим прикладом окисно-відновного процесу.

На процес окиснення — відновлення дуже впливають концентрації окисника й відновника. Збільшення концентрації окисника або зменшення концентрації відновника збільшує окиснювальну дію окисника.

Можливість і характер перебігу окисно-відновного процесу іноді залежить від середовища. Наприклад, у кислому середовищі сильний окисник перманганат-іон MnO_4^- відновлюється до Mn^{2+} , у лужному середовищі іони Мангану Mn^{2+} легше стають відновниками, окиснюючись до Mn^{+4} (іноді до Mn^{+6}). У нейтральному і слабо лужному середовищах окиснення і відновлення сполук Мангану приводить до утворення оксиду Мангану (IV). У сильно лужному середовищі сполуки Мангану окиснюються й відновлюються до манганат-іона (MnO_4^{2-}).

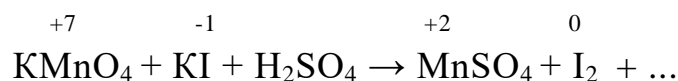
На практиці часто доводиться обчислювати еквівалент речовин не тільки за реакціями обміну, а й за окисно-відновними. Треба вміти визначити еквівалент відновника й окисника.

Еквівалент речовини в окисно-відновних реакціях — це кількість речовини, що віддає або приєднує один електрон.

Молярна маса еквівалента речовини в реакціях окиснення — відновлення дорівнює молярній масі цієї речовини, поділеній на кількість електронів, які приєднує 1 моль окисника або віддає 1 моль відновника.

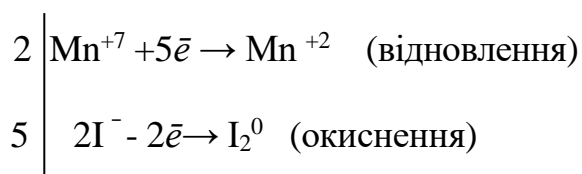
Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Взаємодія калій перманганату з калій іодидом за наявності сульфатної кислоти призводить до знебарвлення малинового розчину і виділення йоду. Ця реакція відбувається за схемою:



Встановлюють, що ступінь окиснення Мангану змінився від +7 до +2, а Йоду від -1 до 0, тобто Манган відновився (калій перманганат - окисник), а Йод окиснився (калій йодид — відновник).

Щоб обчислити найважливіші коефіцієнти (перед окисником і відновником), необхідно скласти електронний баланс рівняння:



Оскільки кількість втрачених Йодом електронів повинна дорівнювати кількості електронів, що приєднує Манган, знаходять спільний множник для цих двох рівнянь. Рівність втрачених і приєднаних електронів буде тоді, коли 10 йодид-іонів віддадуть 10 електронів, а два іони Мангану приєднують 10 електронів.

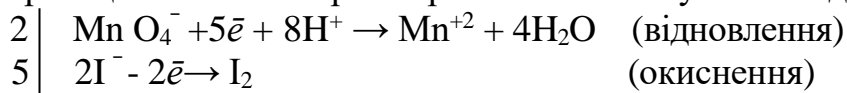
Отже, множники 2 і 5 визначають коефіцієнти відповідно біля Мангану та Йоду в рівнянні окисно-відновної реакції; ці коефіцієнти можуть бути перенесені в молекулярне рівняння як основні. Розглянуту реакцію можна записати так:



Нарешті, треба обчислити другорядні коефіцієнти, тобто ті, що стоять біля сполук з елементами, які не змінюють свої ступені окиснення. Треба врахувати кількість іонів K^+ , SO_4^{2-} , атомів Оксигену та іони Гідрогену. Сульфат-іони потрібні для зв'язування не тільки іона Mn^{2+} , а й Калію, іони Гідрогену зв'язують усі вісім атомів Оксигену у молекули води. Отже, рівняння матиме такий остаточний вигляд:

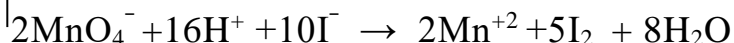
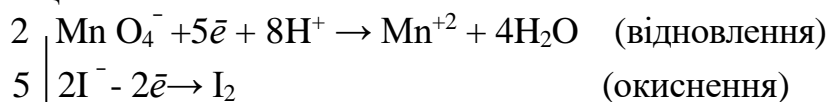


Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій краще застосовувати іонно-електронний метод; він більш правильно відображає суть процесу. Так, для розглянутої реакції іонно-електронні рівняння матимуть вигляд:



Перше рівняння процесу («напівреакції») відновлення перманганат-іона показує, що під час перетворення іона MnO_4^- в катіон Mn^{2+} чотири атоми Оксигену, що звільнились, мають зв'язатися в чотири молекули води. Для цього і потрібні вісім іонів Гідрогену. Друге рівняння процесу («напівреакції») окиснення Йоду показує, що цей процес відбувається без участі іонів Гідрогену.

Знаходять спільний множник для цих двох іонно-електронних рівнянь (двох «напівреакцій»), додають рівняння процесів відновлення і окиснення, враховуючи множники 2 і 5; одержують сумарне іонне рівняння даної окисно-відновної реакції:

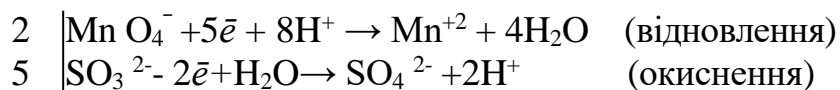


Одержане рівняння реакції можна подати тепер і в молекулярній формі:



Приклад 2. Знайти молярну масу еквівалента калій перманганату в реакції:



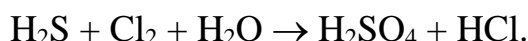


У цій реакції перманганат-іон відновлюється, приєднуючи 5 електронів,

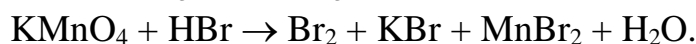
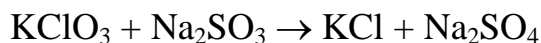
$$\text{тому: } M\left(\frac{1}{z} \text{KMnO}_4\right) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,6}{5} = 31,72 \text{ г / моль}$$

Індивідуальні завдання

61. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



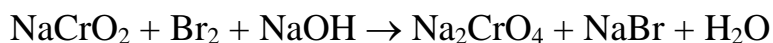
62. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



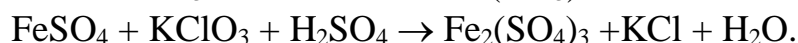
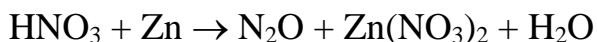
63. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



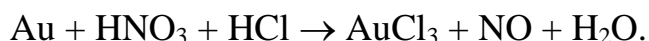
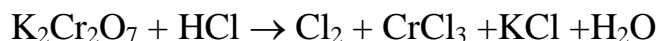
64. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



65. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



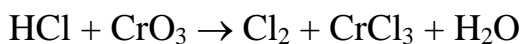
66. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



67. Чи можуть відбуватися окисно-відновні реакції між: а) NH_3 та KMnO_4 ; б) HNO_2 та HI ; в) HCl и H_2Se ? Чому? На підставі електронних рівнянь підберіть коефіцієнти в рівнянні реакції, що відбувається за схемою :



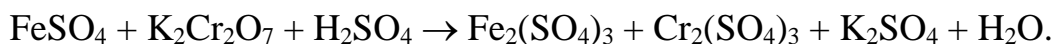
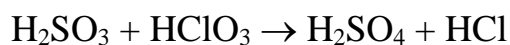
68. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



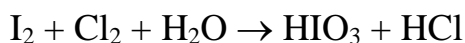
69. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



70. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



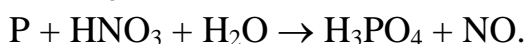
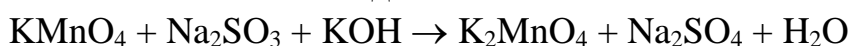
71. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



72. Виходячи зі ступені окиснення фосфору в сполуках PH_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 визначте, яка з них є тільки окисником, тільки відновником та яка може проявляти як окисні, так і відновні властивості. Чому? На підставі електронних рівнянь підберіть коефіцієнти в рівнянні реакції, що відбувається за схемою:

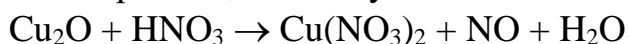


73. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



74. Складіть електронні рівняння та вкажіть, який процес – окиснення чи відновлення, відбувається в наступних перетвореннях:

$\text{Mn}^{6+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{Cl}^{5+} \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{N}^{3-} \rightarrow \text{N}^{5+}$. На підставі електронних рівнянь підберіть коефіцієнти в рівнянні реакції, що відбувається за схемою:

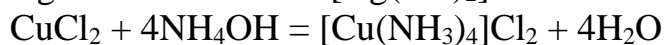


75. Складіть електронні рівняння наведених реакцій: підберіть коефіцієнти, вкажіть окисник та відновник, процес окиснення та відновлення. Знайдіть молярну масу еквівалента окисника та відновника.



1.6 Комплексні сполуки

Серед неорганічних сполук численну групу складають координаційні або комплексні сполуки. Вони утворюються при взаємодії молекул двох або більше речовини. Наприклад,



У молекулі комплексної сполуки один з атомів (зазвичай позитивно заряджений) займає *центральне місце* і називається *комплексоутворювачем* або *центральним атомом* (у наведених прикладах Ag^+ ; Cu^{2+}). Комплексоутворювач *координує* навкруги полярні молекули або протилежно заряджені іони (наприклад, NH_3 , CN^- , OH^-), що називаються *лігандами*. Комплексоутворювач і ліганди складають *внутрішню сферу* комплексної сполуки, яку зазвичай беруть в квадратні дужки:



Кількість лігандів, що розташовані навколо комплексоутворювача, визначається його *координаційним числом* (к.ч.).

Спостерігається певна залежність між величиною координаційного числа і зарядом комплексоутворювача.

Так, якщо заряд +1, к.ч.=2;

якщо заряд +2, к.ч.=4 и 6;

якщо заряд +3, к.ч.=6 и 4;

якщо заряд +4, к.ч.=8 и 6 тощо.

У даних прикладах комплексоутворювач Ag^+ має координаційне число два (к.ч.=2), Cu^{2+} - чотири (к.ч.=4).

Внутрішня сфера є комплексним іоном, заряд його дорівнює алгебраїчній сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів. Наприклад, заряд комплексного іона $[\text{Ag}^+(\text{CN})_2]^-$ дорівнює: $(+1)+2(-1)=-1$; заряд комплексного іона $[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]^{3-}$ дорівнює: $(+3) + 6(-1) = -3$.

Іони, що не увійшли до внутрішньої сфери, складають *зовнішню сферу* комплексної сполуки. Сумарний заряд зовнішньої сфери дорівнює за величиною, але протилежний за знаком заряду комплексного іона, так що комплексна сполука електронейтральна: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $3(+1)+(+3) + 6(-1)=0$.

У разі незарядженої внутрішньої сфери зовнішня сфера відсутня, наприклад, $[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ $(+3) + 3(-1)=0$.

Типовими комплексоутворювачами являються катіони d-елементів (Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Pt^{4+} , Co^{3+} та ін.), які мають перехідні від 8 до 18-електронних рівнів, вільні енергетичні комірки в останньому (іноді в передостанньому рівні). У них менше, ніж у s-елементів радіуси і більше густина заряду. Вони легко поляризують аніони і полярні молекули.

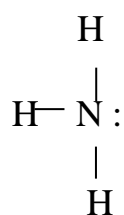
Комплексоутворювачами можуть бути і інші частки, в певних умовах здатні до комплексоутворення. Наприклад, р-елементи: Pb^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , N^{3-} і інші.

Найважливішими лігандами є полярні молекули (H_2O , NH_3 , CO та ін.), кислотні залишки (CN^- , NO_2^- , Cl^- , F^- , I^- , CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та ін.) і гідроксильні іони OH^- .

В комплексній сполуці можуть знаходитися як однорідні ліганди, так і різнорідні.

Так, катіон Cr^{3+} може утворювати комплексні іони складу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ та ін.

В утворенні хімічного зв'язку між комплексоутворювачем і лігандами велику роль грає **донорно-акцепторний механізм**. Так, при утворенні аміаку міді $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ молекули амоніаку проявляють донорні властивості за рахунок неподіленої електронної пари, що знаходиться на останньому енергетичному рівні атома Нітрогену:



Іон Cu^{2+} надає вільні 4s- і три 4p-орбіталі. Внаслідок sp^3 -гібридизації іон Купруму має чотири вільні гібридні орбіталі, на яких розташовуються неподілені електронні пари чотирьох молекул амоніаку. Комплекс має тетраедричну структуру, яка і визначає деякі його властивості.

Основні класи комплексних сполук.

Комплексні сполуки численні і різноманітні за складом і властивостями.

Найважливішими типами комплексних сполук є наступні:

1. **Амінокомплекси** (ліганди - молекули амоніаку). Наприклад:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – тетраамінкупрум(II) сульфат;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – гексаамінкобальт(II) хлорид.

2. **Аквакомплекси** (ліганди - молекули води). Наприклад:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ - тетраавакупрум(II) сульфат;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексаавахром(III) хлорид.

3. **Ацидокомплекси** (ліганди - кислотні залишки: CN^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Наприклад:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калій гексацианоферат(II),

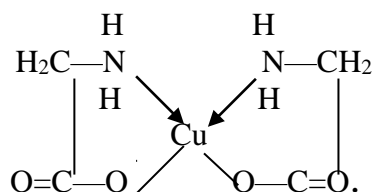
$\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ – натрій тіосульфоаргентат(I).

4. **Гідроксокомплекси** (ліганди-гідроксогрупи OH^-). Наприклад:

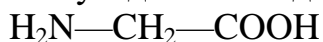
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ – калій гексагідроксохромат(III),

$\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ - натрій тетрагідроксоплюмбат(II).

5. **Хелатні комплексні сполуки** (в них ліганди утворюють замкнутий цикл із центральним атомом). Наприклад:



Це внутрішньокомплексна сполука атома Купруму, що надає по два координаційних місця кожному з двох лігандів амінооцтової кислоти



Кожна молекула амінооцтової кислоти утворює по два зв'язки з іоном Купруму, утворюючи замкнені п'ятичленні цикли.

Хелати типу внутрішньокомплексних сполук у більшості випадків нерозчинні у воді, не дисоціюють на іони, добре розчиняються в органічних розчинниках, мають яскравий колір.

Гідроксокомплекси утворюють катіони-комплексоутворювачі, яким відповідають амфотерні гідроксиди, що розчиняються як у кислотах, так і лугах. Це, як правило, метали: р- і d-елементи з середнім значенням ступеня окиснення: $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$.

Номенклатура комплексних сполук.

Назви комплексних сполук утворюються так: спочатку називають катіон у називному відмінку, потім аніон у називному відмінку. У комплексному іоні спочатку називають ліганди: їхнє число (2- ди(ді), 3- три, 4- тетра, 5- пента, 6- гекса) і назва (NH_3 - амін, H_2O - аква, CN^- -ціано, NO_2^- - нітро, Cl^- - хлоро, I^- - йодо, OH^- - гідроксо, CNS^- -родано та інші). Потім наводять назву комплексоутворювача (у комплексному катіоні – латинська назва елемента в родовому відмінку; у комплексному аніоні – латинська назва з суфіксом “ат”). У дужках показують ступінь окиснення комплексоутворювача (у катіонному комплексі – після його назви, в аніонному – перед). Наприклад:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – діамінаргентум(I) хлорид

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – тетрааквакупрум(II) сульфат

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – калій диціано(I) аргентат

$\text{K}_3[[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - калій гексаціано(III) ферат.

Якщо комплекс містить різні ліганди, спочатку називають ліганди молекули (NH_3 - завжди першим), потім кислотні залишки:

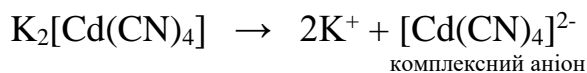
$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ – калій діакватетрагідроксоалюмінат;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ – пентаамінхлороплатина(IV) хлорид.

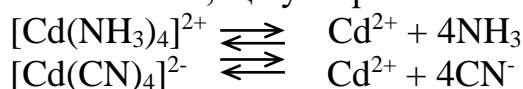
Характер дисоціації комплексних сполук.

Стійкість комплексних іонів.

Між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки діють сили електростатичного притягання протилежно заряджених іонів, тому в розчинах іони зовнішньої сфери легко відриваються від внутрішньої. Відбувається *первинна дисоціація*. В цьому випадку комплексна сполука дисоціює на 100 відсотків подібно сильним електролітам:



Ліганди, що знаходяться в середині внутрішньої сфери комплексу, зв'язані з комплексоутворювачем ковалентними зв'язками і їх розрив в розчині здійснюється, як правило, у незначній мірі. Ця дисоціація є *вторинною*. Процес цей оборотний, і в розчині встановлюється рівновага між комплексними іонами та частинками, що утворюють їх:



Константи рівноваги цих процесів називаються *константами нестійкості* комплексних іонів (Кн). Вони характеризують міцність (ступінь стійкості) внутрішньої сфери комплексу. Наприклад:

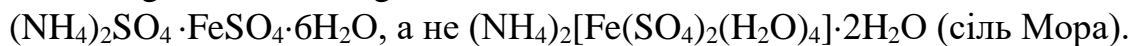
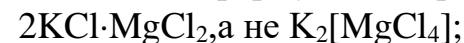
$$K_{\text{н}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 1 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{\text{н}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = 1,4 \cdot 10^{-17}$$

Ці константи показують, що комплексний іон $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ більш міцний ніж комплексний іон $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Комплексні іони, що характеризуються великим значенням константи нестійкості, у водному розчині майже цілком розпадаються на комплексоутворювач і ліганди. Так, у розчині солі $\text{K}_2[\text{MgCl}_4]$ рівновага дисоціації $[\text{MgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$ сильно зміщена вправо, комплексні іони існують тільки в концентрованих розчинах.

Комплексні сполуки з дуже хитливою внутрішньою сферою називають *подвійними солями* і позначають їх не координаційною формулою, а звичайними формулами через крапку. Наприклад,



Подвійні солі – дуже розповсюджені сполуки. Між ними і комплексними сполуками різкої межі немає, відрізняються вони практично ступенем дисоціації комплексного іона. Тобто подвійні солі дисоціюють зразу на 100 відсотків.

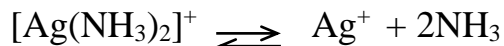
Умови утворення і руйнування комплексних іонів.

Ізомерія комплексних іонів.

Оборотний характер процесу дисоціації комплексних іонів дозволяє руйнувати комплекси, зв'язуючи його складові частини в більш міцні комплекси або малорозчинні сполуки.

Розглянемо взаємодію $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ з KJ і KCN .

У розчині діамінаргентум хлорид - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ цілком дисоціює на іони $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ і Cl^- , комплексні іони дисоціюють частково:

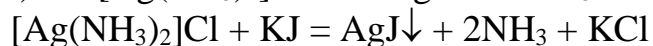
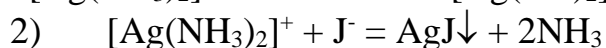


Рівновагу цієї реакції можна змістити цілком вправо, зв'язуючи іони Ag^+ у більш міцний комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, тому що

$$K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \cdot 10^{-21} < K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9 \cdot 10^{-8}$$

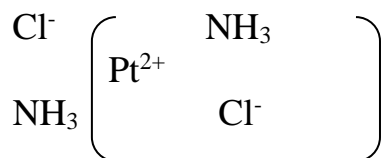
або можна зв'язати іони Ag^+ у важко розчинену сполуку AgJ , для якої $\text{ДР}_{\text{AgJ}} = 1 \cdot 10^{-16} < K[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9 \cdot 10^{-8}$.

Рівняння відповідних реакцій можна записати так:

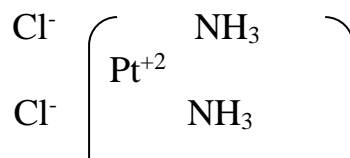


Для комплексних сполук характерна **ізомерія**.

Існує **ізомерія геометрична**, пов'язана з різним положенням лігандів у вузлах кристалічних ґрат відносно комплексоутворювача. Так, комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ може існувати у вигляді двох просторових ізомерних форм, які відрізняються кольором, розчинністю, реакційною здатністю та іншими властивостями.

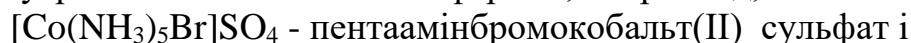


транс-ізомер

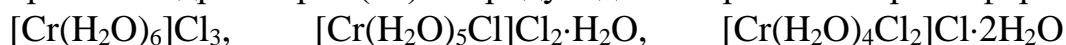


цис-ізомер

Відома **іонізаційна ізомерія**, що визначається різним розподілом іонів між внутрішньою і зовнішньою сферами, наприклад,



Гідратна ізомерія зв'язана з різним розподілом молекул води. Так, кристалогідрати хром(III) хлориду відомі в трьох ізомерних формах:



синьо-фіолетовий темно-зелений ясно-зелений

З явищем гідратної ізомерії зв'язана можливість одержання при випарюванні розчинів відповідних кристалогідратів різної будови і кольору: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (фіолетового) і $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (зеленого);

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (кристалізується при температурі нижче $9,5^\circ\text{C}$) та інші.

Аніони за їх здатністю до утворення внутрішньої сфери комплексних сполук можна розташувати у визначені ряди. Так, для комплексоутворювача Cr^{3+} ряд має вигляд: $\text{OH}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$.

Комплексні сполуки відіграють важливу роль у життєдіяльності організмів. Наприклад, такі найважливіші у фізіологічному відношенні речовини, як хлорофіл і гемоглобін, є складними внутрішньоконкомплексними сполуками.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад. Визначте ступінь окиснення та координаційне число комплексоутворювача, а також заряд комплексного іону в сполуці $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Напишіть рівняння електролітичної дисоціації цієї комплексної сполуки в водному розчині та вираз для константи нестійкості.

Розв'язання. Запишемо рівняння електролітичної дисоціації:



Враховуючи той факт, що в зовнішній сфері три іона Cl^- , то заряд комплексного іону дорівнює $+3$. Розрахуємо заряд іону хрома: $x+0 = +3$; $x = +3$. Тоді ступінь окиснення хрома (заряд іону) дорівнює $+3$. Координаційне число іону Cr^{3+} дорівнює 6. Іон $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ є слабким електролітом, но в незначній мірі оборотно дисоціює за другим ступенем: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = \text{Cr}^{3+} + 6\text{NH}_3$. Для цього процесу можна записати вираз константи рівноваги у вигляді

$$K = \frac{[\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{\{[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\}}$$

У випадку електролітичної дисоціації комплексного іону константу рівноваги називають константою нестійкості ($K_{\text{н}}$) цього комплексного іону. Чим менше значення $K_{\text{н}}$, тим міцніше комплексний іон.

Індивідуальні завдання

76. Складіть координаційну формулу комплексної сполуки платини: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$. Координаційне число платини (IV) дорівнює 6. Наведіть рівняння електролітичної дисоціації цієї сполуки у водному розчині.

77. Який механізм утворення хімічного зв'язку між іоном Cu^{2+} і молекулами амоніаку в сполуці $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$?

78. Порівняйте способи утворення ковалентних зв'язків в молекулі NH_3 і в іоні NH_4^+ . Дайте обґрунтовану відповідь.

79. Обчисліть ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача в комплексному іоні $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$. Наведіть рівняння електролітичної дисоціації і вираз для константи нестійкості комплексного іона.

80. Назвіть комплексну сіль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наведіть для неї рівняння електролітичної дисоціації, вкажіть заряд і координаційне число комплексоутворювача.

81. Аргентум хлорид розчиняється у водних розчинах амоніаку. Дайте цьому пояснення і наведіть молекулярне і іонне рівняння відповідної реакції.

82. При взаємодії яких речовин утворилася комплексна сполука $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$? Наведіть рівняння електролітичної дисоціації цієї сполуки у водному розчині.

83. Алюміній гідроксид розчиняється в надлишку лугу KOH , утворюючи гідроксосполуку з координаційним числом, що дорівнює 6. Яка формула цієї сполуки? Наведіть рівняння реакції утворення цієї сполуки.

84. Як здійснюється хімічний зв'язок між молекулами NH_3 і HCl ? Яка сполука при цьому утворюється? Дайте обґрунтовану відповідь.

85. Наведіть молекулярне і іонне рівняння реакції обміну, що протікає між наступними солями: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{FeCl}_3 = \dots + \dots$, маючи на увазі, що комплексна сполука, яка утворюється, не розчинна у воді.

86. Як диссоціюють подвійні солі і комплексні сполуки? Наведіть рівняння електролітичної дисоціації: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ і $\text{K}[\text{AuCl}_4]$. В останньому випадку визначте заряд комплексного іона, а також ступінь окиснення атома-комплексоутворювача.

87. Наведіть формулу комплексної сполуки, виходячи з його назви: натрій гексанітридо(III) кобальтат.

88. Визначте заряд і координаційне число комплексоутворювача в комплексній сполуці $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4]$. Наведіть рівняння електролітичної дисоціації цієї солі у водному розчині.

89. Складіть формулу комплексного іона, в якому комплексоутворювачем з координаційним числом, що дорівнює 4, є іон Cu^{2+} , а лігандами - молекули амоніаку. Наведіть вираз константи нестійкості цього комплексного іона.

90. При додаванні нітратної кислоти до розчину діаммінаргентум(I) хлориду утворюється осад аргентум хлориду. Наведіть молекулярне і іонне рівняння реакцій, поясніть причину руйнування комплексного іона.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ II.

ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

2.1 Якісний аналіз аніонів та катіонів харчових продуктів

Виникнення і становлення хімії як науки тісно пов'язано з методами аналізу речовин.

Аналітична хімія - наука про методи визначення складу і структури хімічних систем.

Завдання, які вирішуються на підприємствах харчової промисловості за допомогою аналітичної хімії:

- визначення якості сировини;
- контроль процесу виробництва;
- контроль якості продукції;
- аналіз відходів виробництва продукції з метою утилізації;
- охорона навколишнього середовища;
- визначення в сировині і харчових продуктах речовин, що є токсичними

для організму людини (канцерогенні речовини).

Методи аналізу можна поділити на три групи: 1) хімічні; 2) фізичні; 3) фізико – хімічні (см.табл.).

Першим етапом визначення складу речовин за хімічним та фізико-хімічним методами є проведення хімічної реакції. Кінцевий етап визначення полягає в спостереженні зовнішнього ефекту хімічної реакції (якісний аналіз) або кількісному вимірюванні однієї з фізичних властивостей продукту реакції (маси, інтенсивності забарвлення, об'єму тощо).

У загальному випадку хімічний аналіз складається з таких етапів: 1) переведення досліджуваної речовини у розчин; 2) відокремлення елементів, що визначаються, від інших та їх концентрування; 3) якісне виявлення і кількісне визначення. Для відокремлення, концентрування і визначення елементів застосовуються хімічні реакції різних типів.

В основі методів розділення і концентрування елементів лежать реакції осадження, комплексоутворення та окиснення - відновлення. Так, розділення іонів на окремі групи ґрунтується на реакціях осадження. До методів розділення належить хроматографічний аналіз, який полягає у тому, що компоненти суміші по-різному адсорбуються твердою речовиною-адсорбентом.

Харчові системи аналізуються за допомогою різних методів: хімічних, фізико-хімічних, фізичних.

Хімічний аналіз поділяється на:

1. Якісний
2. Кількісний
3. Структурний
4. Системний

Якісний призначається для якісного виявлення речовин. **Кількісний** встановлює кількість елементів. **Структурний** - для дослідження структур речовин. **Системний** - для визначення складних хімічних систем.

Також методи аналізу поділяються за **способом проведення реакції** на:

"Мокрий" метод - реакції проходять між розчинами (наприклад, отримання барій сульфату);

"Сухий" метод - пірохімічний метод (наприклад, забарвлення полум'я пальника солями в певний колір) і метод розтирання (розтирають дві сухі солі, наприклад, натрій ацетат та натрій гідросульфат - відчувається запах оцту).

Для хімічного аналізу речовин беруть різні кількості досліджуваного розчину і відповідно до цього — різну кількість реактивів. Метод аналізу, в якому використовують 0,1 — 1 г речовини, називається **макрометодом**, якщо використовують менше 0,01 г речовини — **мікрометодом**. Проміжний метод аналізу називається **напівмікрометодом**. У більшості випадків користуються напівмікрометодом. Існує і ультрамікрометод, коли для аналізу беруть дуже малу кількість речовини, а зовнішній ефект реакції спостерігають під мікроскопом.

Стара назва	Повна назва	Кількість речовини	
		г	см ³
Макроаналіз	Грам-метод	1-10	10-100
Полумікро-аналіз	Сантиграм-метод	$1 \cdot 10^{-3}$ - 0,1	1-10
Мікроаналіз	Міліліграм-метод	0,001- $1 \cdot 10^{-6}$	0,1-0,01
Ультро-мікроаналіз	Мікрограм-метод	$1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-6}$

Для проведення реакції можна використовувати одну або кілька крапель розчинів досліджуваної речовини на смужках фільтрувального паперу або на годинниковому скельці. Такий метод називається **краплинним**.

Для відкриття того чи іншого іона можна використовувати реакції, в результаті яких утворюються кристали певної форми. Такий метод називається **мікрокристалоскопічним**. Спостерігають за формою кристалів за допомогою мікроскопа або лупи.

Предмет якісного аналізу - розвиток теоретичних основ, розробка нових і вдосконалення існуючих методів, визначення елементного складу речовини.

Задача якісного аналізу - визначення якості речовини, визначення окремих елементів або іонів, що входять до складу речовини, що досліджується, ідентифікація речовини (встановлення аналогії з певними еталонами - стандартами).

У більшості випадків речовину переводять спочатку в розчин, а потім визначають у ньому наявність окремих компонентів - іонів або молекул. Аналіз у розчинах раніше називали «мокрим» методом на відміну від «сухого», за яким усі операції аналізу проводяться із сухими речовинами.

Для відкриття іонів в аналітичній хімії користуються реакціями, що супроводжуються легко помітними зовнішніми змінами, так званими аналітичними властивостями: колір, запах або здатність утворювати при взаємодії з певними хімічними реагентами забарвлені сполуки осади, газоподібні речовини, наявність смуг поглинання в УФ- і ІЧ-спектрах або ліній в емісійних спектрах, забарвлення полум'я, характерна форма або колір кристалів - **аналітичний ефект**.

Хімічні реакції, при проведенні яких виникає аналітичний ефект, називають **аналітичними хімічними реакціями**.

Реактиви, які застосовуються для проведення аналітичних реакцій, називають **аналітичними реагентами**.

Речовини, з допомогою яких виконується відкриття іонів, називаються **реактивами на відповідні іони**.

Для аналітичних реакцій найважливішим вимогою є специфічність і чутливість. Чим менша кількість іонів вступає в реакцію з даними реактивом, тим більше **с п е ц и ф і ч н а** ця реакція.

Чим менша кількість речовини може бути визначена за допомогою даного реактиву, тим більш **ч у т л и в а** ця реакція.

Специфічність реакції - це кількість іонів, які вступають в реакцію з даними реактивом.

Під **чутливістю реакції**, розуміють ту найменшу кількість речовини, яку можна відкрити за допомогою даного реактиву у краплі досліджуваного розчину об'ємом в 1 мікролітр (1мкл = 10^{-3} мл).

Мінімумом, що відкривається, називається найменша кількість речовини (іона), яку за певних умов можна відкрити дією даного реактиву. Виражається в мікрограмах (1мкг = 10^{-6} г = 10^{-3} мг).

Чим менше цей мінімум, тим чутливіша реакція, тим повніше і швидше вона протікає.

Велике значення для якісних визначень мають **умови проведення реакцій**. Особливо важливо дотримуватися середовища розчину. Часто реактив утворює з даним іоном осад або забарвлення в суворо певному середовищі, наприклад, тільки в слабколужному або тільки в оцетокислому середовищі і т.і. Дотримання цих умов у багатьох якісних реакціях є обов'язковим.

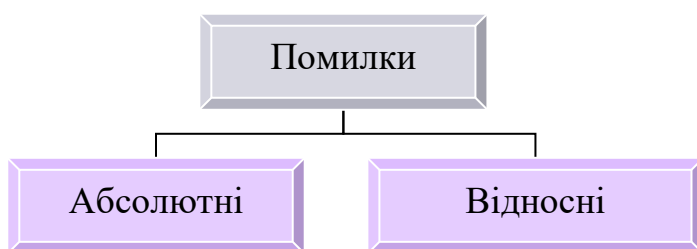
Реакції, характерні для будь-якого окремого іона, називаються **приватними реакціями** цього іона.

В основі аналітичних методів виявлення та визначення лежать хімічні реакції трьох типів: кислотно-основні, окисно-відновні і комплексоутворення. Критеріями придатності хімічної реакції як основи аналітичного методу в більшості випадків є повнота протікання і велика швидкість.

Правильність і точність аналізу

Правильність - близькість отриманого результату до істинного.

Точність - характеристика відтворюваності визначення від досліду до досліду. Аналіз вважається виконаним більш точним, ніж менше розрізняються результати паралельних визначень між собою.



Абсолютна помилка - різниця між отриманим результатом і істинним або найбільш достовірним значенням.

$$\text{Абсол. пом.} = A_{\text{отрим}} - A_{\text{іст.}}$$

Відносна помилка - відношення абсолютної помилки до істинного значення.

$$\text{Віднос. пом.} = \frac{|A_{\text{отрим}} - A_{\text{іст.}}|}{A_{\text{іст.}}} \cdot 100\%$$

Під час аналізу речовини користуються реакціями, характерними для того чи іншого іона за наявності сторонніх іонів. У тих випадках, коли для якогось іона немає відповідних характерних реакцій, застосовують попереднє розділення іонів.

Якісний аналіз мокрим способом зводиться до виявлення катіонів і аніонів у розчинах солей, основ і кислот. Якісне виявлення іонів у розчині можна виконувати **дробним** (кожний іон виявляють характерними реакціями за наявності інших іонів) і **систематичним** (складну суміш іонів розділяють на окремі групи, в межах яких виявляють окремі іони) методами аналізу.

Розділення іонів на групи в систематичному ході аналізу застосовується тільки при виявленні катіонів. Аналіз аніонів проводиться за іншою схемою.

Кислотно – лужна класифікація катіонів на аналітичні групи

Для зручності проведення аналізу катіони поділяють на окремі аналітичні групи. **Аналітична група** — це група катіонів, яка з певним реактивом (за певних умов) дає подібні аналітичні реакції. Відомі дві класифікації: **сульфідна та кислотно-лужна**.

Сульфідна класифікація ґрунтується на неоднаковій розчинності карбонатів і сульфідів металів.

За кислотно-лужною класифікацією катіони розподіляються на групи щодо їх відношення до сульфатної, хлоридної кислот, їдких лугів та до амоніаку (табл. 4)

Таблиця 4

Розподіл катіонів за кислотно-лужною класифікацією

Група	Катіони	Груповий реактив	Сполуки, що утворюються	Групова характеристика
1	K^+, Na^+, NH_4^+	Немає		Хлориди, сульфати і гідроксиди розчиняються у воді
2	$Ag^+, Pb^{2+}, [Hg_2]^{2+}$	2 н розчин HCl	Осади $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$	Хлориди нерозчинні у воді
3	$Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$	2 н розчин H_2SO_4	Осади $BaSO_4, CaSO_4, SrSO_4$	Сульфати нерозчинні (або погано розчинні) у воді і кислотах

4	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{+3} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $As(III)$, $As(V)$	Надлишок 4 н розчину NaOH або KOH	Розчин ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , CrO_2^- , SnO_2^{2-} - SnO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	Гідроксиди розчинні у надлишку NaOH або KOH
5	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$, $Sb(V)$	Надлишок розчину NH_4OH ($\omega=25\%$)	Осади $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $H[Sb(OH)_6]$ $Mg(OH)_2$,	Гідроксиди нерозчинні у надлишку NaOH або KOH
6	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} Hg^{2+} , Cd^{2+}	Надлишок NH_4OH ($\omega=25\%$)	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	Гідроксиди розчинні у надлишку розчину амоніаку з утворенням амоніакатів

Аналіз катіонів із застосуванням сірководню (за сульфідною класифікацією) має ряд недоліків, найголовнішим з яких є робота із сірководнем, що шкідливо для здоров'я; роботу треба виконувати в лабораторії, устаткованій доброю витяжною системою. Виходячи з цього, краще аналіз катіонів проводити за кислотно-лужною класифікацією.

Перша група катіонів (K^+ , Na^+ , NH_4^+) не має групового реактиву; катіони цієї групи не осаджуються ні мінеральними кислотами, ні лугами.

Катіони другої групи (Ag^+ , Pb^{2+} , $[Hg_2]^{2+}$) осаджуються хлоридною кислотою.

Катіони третьої групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) осаджуються сульфатною кислотою.

Четверту групу утворюють катіони (Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{+3} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $As(III)$, $As(V)$), які не випадають в осад при додаванні надлишку луку.

Катіони п'ятої групи (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$, $Sb(V)$) осаджуються розчином луку.

Шосту групу утворюють катіони (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), що утворюють гідроксиди, розчинні в надлишку розчину амоніаку ($\omega=25\%$) (утворюються амоніакати).

Схема систематичного аналізу катіонів II аналітичної групи

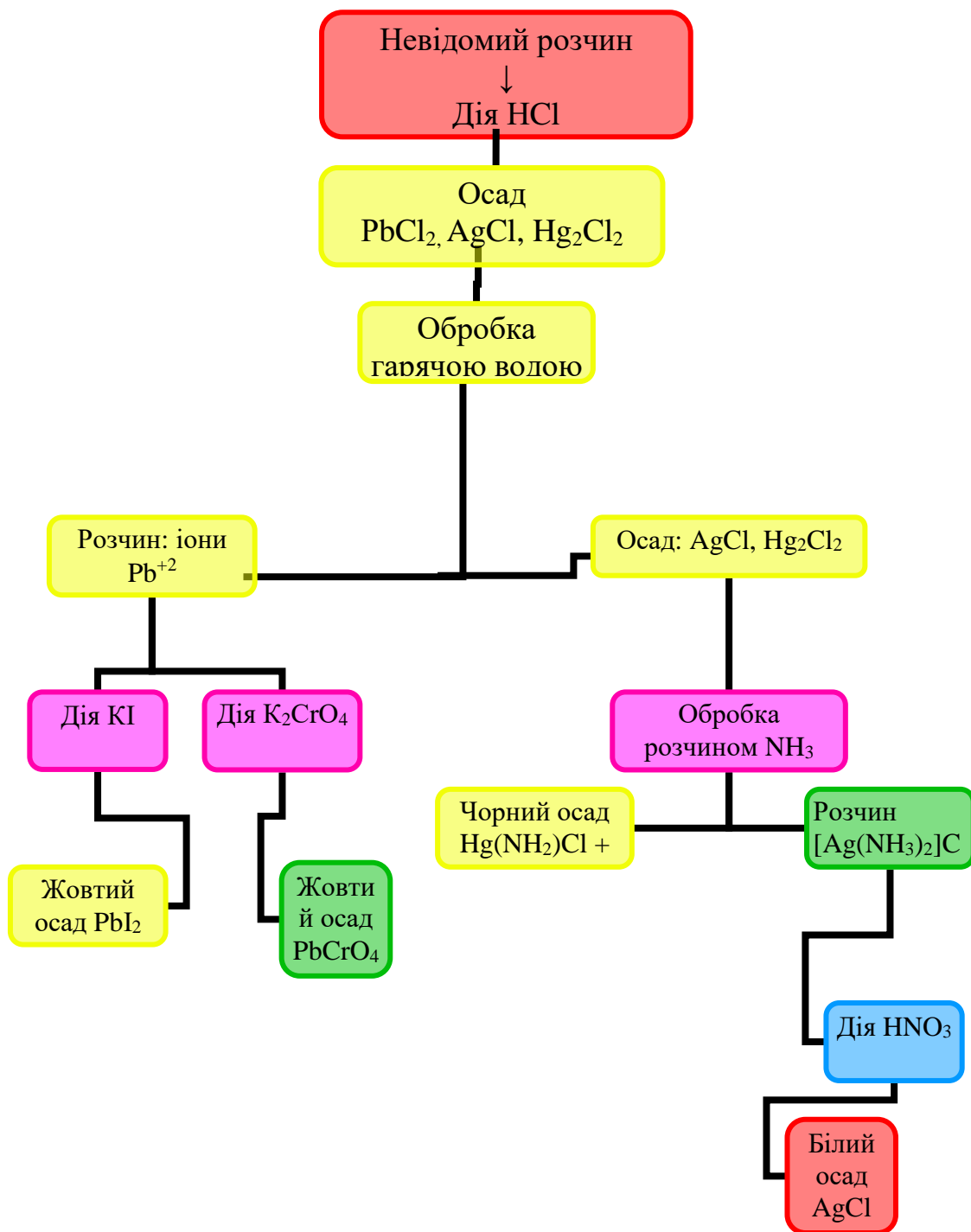


Схема систематичного аналізу катіонів III аналітичної групи

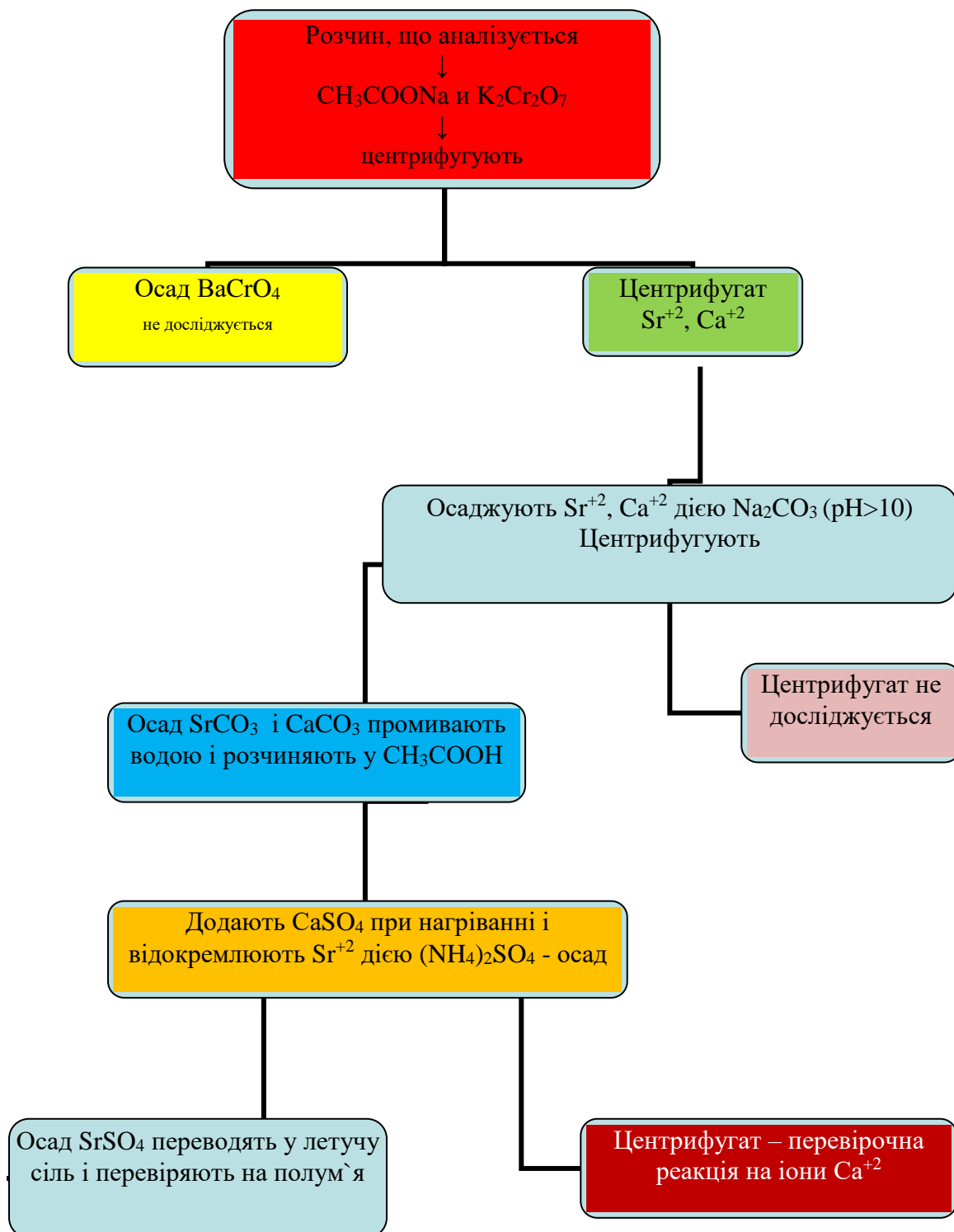
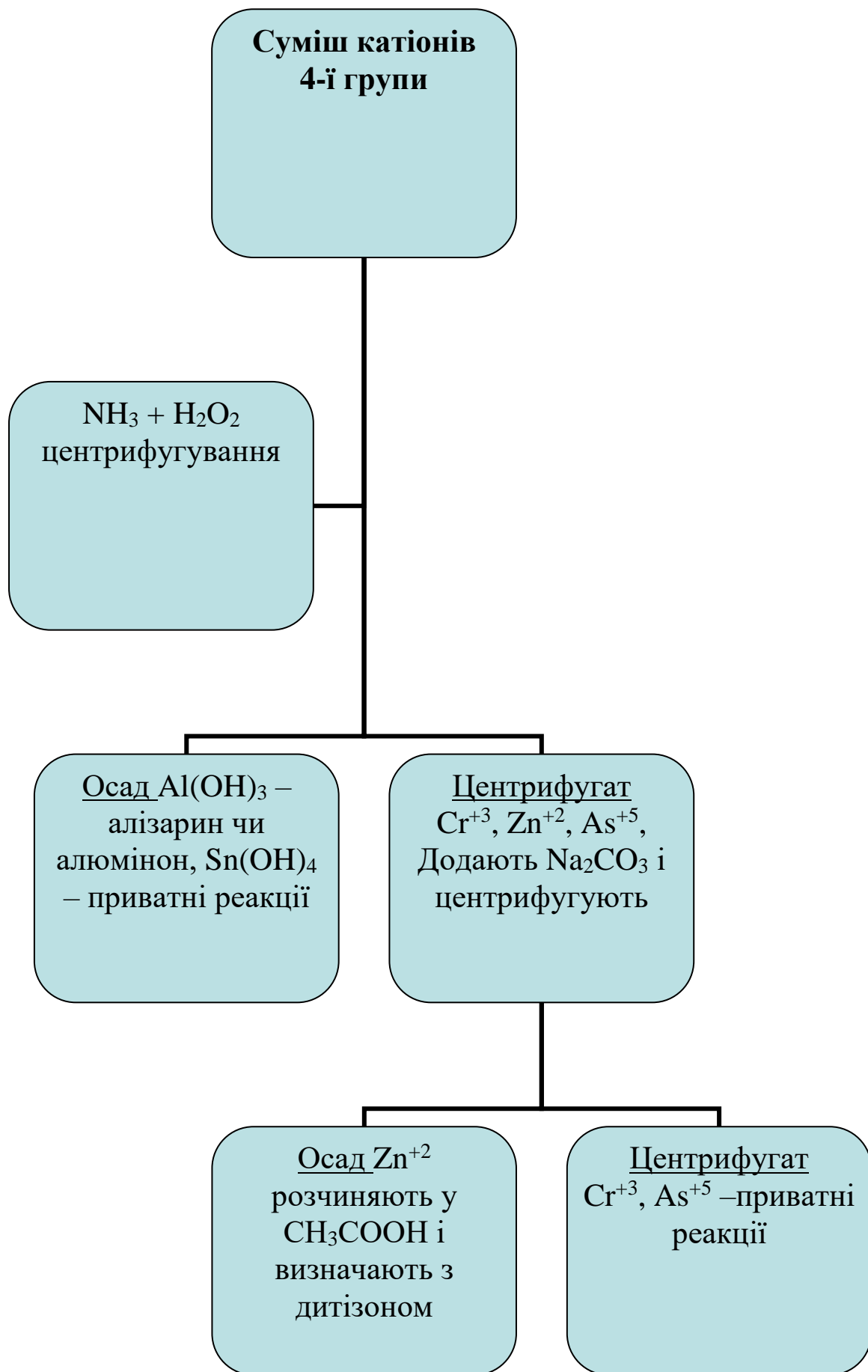


Схема систематичного аналізу суміші катіонів 4-ї групи



Класифікація аніонів на аналітичні групи

Аніони поділяють на аналітичні групи. Групові реактиви використовуються не для відокремлення груп аніонів, а для того, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з іонів даної групи.

В основу класифікації аніонів покладена різна розчинність солей Барію і Аргентуму. Усі аніони можна поділити на три аналітичні групи (табл.5).

Таблиця 5

Розподіл аніонів на аналітичні групи

Група	Аніони	Груповий реагент	Характеристика групи
1	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- тощо	Барій хлорид в нейтральному або слабколужному середовищі	Солі Барію, що мало розчиняються у воді
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- тощо	Аргентум нітрат в присутності нітратної кислоти	Солі Аргентуму, що не розчиняються у воді та розведеної нітратній кислоті
3	NO_3^- , CH_3COO^- , NO_2^-	Групового реагента немає.	Солі Барію і Аргентуму розчинні у воді

До *першої аналітичної групи* аніонів відносяться аніони: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- тощо. Ці аніони утворюють з катіоном Ba^{2+} солі, що мало розчиняються у воді, але за виключенням барій сульфату, добре розчиняються у розведених мінеральних кислотах. Тому виділяти аніони цієї групи у вигляді осадів груповим реагентом – барій хлоридом – можна тільки в нейтральному або слабколужному середовищі. Аніони першої аналітичної групи утворюють з катіонами Аргентуму солі, що розчиняються у розведеної нітратній кислоті, а аргентум сульфат розчиняється навіть у воді.

До *другої аналітичної групи* аніонів відносяться іони: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- тощо. Ці аніони утворюють з катіонами Ag^+ солі, що не розчиняються у воді та розведеної нітратній кислоті. Груповим реагентом другої групи аніонів є аргентум нітрат в присутності нітратної кислоти (в цих умовах аніони першої групи не дають осаду з аніонами Ag^+). Барій хлорид з аніонами другої групи осадів не утворює.

До *третьої групи* аніонів відносяться іони NO_3^- , CH_3COO^- , NO_2^- тощо. Катіони Ba^{2+} і Ag^+ з аніонами даної групи не утворюють осадів, групового реагента на іони третьої групи немає.

"Аналіз суміші аніонів I - III аналітичних груп"

План

1. Попередні випробування.
2. Виявлення окремих аніонів.

1. Під час аналізу суміші аніонів використовують не систематичний хід аналізу, а поділ їх на аналітичні групи, щоб зробити висновок про наявність тієї або іншої групи аніонів. Після цього за допомогою окремих реакцій виявляють всі аніони. Крім групових реактивів, є ряд способів, за допомогою яких можна зробити висновок про відсутність або наявність тих або інших аніонів. Отже, спочатку проводять попередні дослідження.

1.1. Випробування реакції розчину. Залежно від рН розчину можна зробити висновки про наявність або відсутність багатьох іонів. Якщо реакція розчину кисла, то в розчині немає аніонів, солі яких розкладаються кислотами, тобто CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- .

1.2. Випробування на виділення газів. До 3-4 крапель розчину долити 3 краплі розчину сульфатної кислоти, струсити, нагріти. Виділення газу свідчить про наявність CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- . За запахом і кольором газів визначають окремі аніони.

1.3. Виявлення аніонів-окислювачів. До 5-6 крапель розчину додають 2-3 краплі йодиду калію, кілька крапель сульфатної кислоти і кілька крапель розчину крохмалю (1%). Якщо присутній NO_2^- , розчин має синій колір.

1.4. Виявлення аніонів-відновлювачів. До 5-6 крапель розчину додати 2 краплі розчину сульфатної кислоти, 2-3 краплі розчину перманганату калію. Знебарвлення розчину перманганату калію свідчить про наявність аніонів-відновлювачів SO_3^{2-} , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- .

1.5. Виявлення аніонів першої групи. До 4-5 крапель нейтрального розчину додати стільки ж розчину хлориду барію. Утворення осаду свідчить про наявність аніонів першої групи. В окремих пробах проводять характерні реакції на аніони цієї групи.

1.6. Виявлення аніонів другої групи. До 4-5 крапель досліджуваного розчину додати кілька крапель розчину нітратної кислоти і 4-5 крапель нітрату аргентума. Утворення осаду свідчить про наявність аніонів другої групи. В окремих пробах проводять характерні реакції на аніони цієї групи.

"Систематичний аналіз твердої речовини"

План

1. Попередні випробування.
2. Аналіз катіонів.
3. Аналіз аніонів.

1. Звернути увагу на колір. За кольором можна зробити попередні висновки про наявність або відсутність таких іонів, як Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , і т.п..

Звернути увагу на реакцію розчину. Якщо вона лужна, то в розчині присутні солі сильних основ і слабких кислот. Якщо реакція кисла, то в розчині присутні солі сильних кислот і слабких основ. Нейтральна реакція вказує на присутність солей сильних кислот і сильних основ.

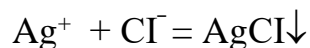
2. Аналіз катіонів. Дією групових реагентів відкривають наявність окремих груп катіонів. Потім відкривають окремі катіони.

3. Визначення тих або інших катіонів в досліджуваному розчині значно полегшує визначення аніонів. Користуючись таблицею розчинності, можна зробити деякі висновки про наявність окремих аніонів в розчині. Потім дією групового реагенту встановлюють, аніони яких аналітичних груп присутні в розчині. Після цього дробовим методом відкривають аніони.

Приклади розв'язання типових задач

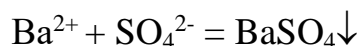
Приклад. Як можна розділити і підтвердити наявність в розчині іонів: Ag^+ , Ba^{2+} , NO_3^- ? Наведіть можливі рівняння реакцій в іонному вигляді.

Розв'язання. Катіон Ag^+ за кислотно-лужною класифікацією відноситься до другої групи катіонів, груповим реагентом якої є хлоридна кислота (2н). Тому дією цим розчином на вихідний розчин утворюється осад білого кольору (AgCl):



Цей осад розчиняється в надлишку розчину амоніаку ($\omega = 25\%$) з утворенням у воді комплексної сполуки $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Таким чином, переведенням катіону Ag^+ в осад у вигляді аргентум хлориду і відокремленням цього осаду можна розділити катіон Ag^+ від інших іонів.

В розчині, що залишився після відокремлення осаду AgCl , можна підтвердити наявність катіону Ba^{2+} , тому що барій хлорид розчинний у воді і в осад не випадає. Катіон Ba^{2+} відноситься до катіонів третьої аналітичної групи і дією групового реагента H_2SO_4 можна перевести Ba^{2+} в осад у вигляді BaSO_4 – осаду, що не розчиняється у воді і кислотах:



У розчині, що залишається після відокремлення осаду BaSO_4 , підтверджуємо наявність NO_3^- - аніону третьої аналітичної групи аніонів, яка не має групового реагента (аргентум і барій нітрата розчинні у воді) дією дифеніламіном в присутності H_2SO_4 (конц). Поява інтенсивного синього забарвлення свідчить про наявність аніону NO_3^- в розчині.

Таким чином, нами доведено, що у досліджуваному розчині знаходилися катіони Ag^+ та Ba^{2+} і аніон NO_3^- .

Індивідуальні завдання

91. На чому заснований принцип аналітичної класифікації катіонів? Скільки та які аналітичні групи катіонів існують в кислотно-лужній класифікації?

92. Розподіліть катіони Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} на аналітичні групи, вкажіть групові реагенти та їх дію на ці катіони, складіть відповідні рівняння реакцій.

93. Що називають груповим реагентом? Які реакції є загальними, а які - специфічними? Наведіть приклади.

94. Розподіліть катіони Mn^{2+} , Al^{3+} , Ag^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} на аналітичні групи, вкажіть групові реагенти та їх дію на ці катіони, складіть відповідні рівняння реакцій.

95. Яку реакцію називають аналітичною (якісною)? Які вимоги до неї надаються? Що таке чутливість хімічної реакції?

96. За якою ознакою катіони Ag^+ , Pb^{2+} утворюють окрему аналітичну групу? Яка розчинність їх хлоридів у воді та як це використовують в аналізі?

97. Розподіліть катіони Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} на аналітичні групи, вкажіть групові реагенти та їх дію на ці катіони, складіть відповідні рівняння реакцій.

98. На чому заснований принцип аналітичної класифікації аніонів? Які ви знаєте аналітичні групи аніонів?

99. Розподіліть катіони Cr^{3+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} на аналітичні групи, вкажіть групові реагенти та їх дію на ці катіони, складіть відповідні рівняння реакцій.

100. Яке значення для аналітичних досліджень харчової сировини та продуктів харчування має визначення рН? Визначте рН розчину, концентрація іонів H^+ якого дорівнює $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

101. Розподіліть катіони Fe^{3+} , Ag^+ , Al^{3+} , Co^{2+} на аналітичні групи, вкажіть групові реагенти та їх дію на ці катіони, складіть відповідні рівняння реакцій.

102. Яке значення мають процеси гідролізу солей в якісному аналізі харчової сировини та продуктів харчування? Наведіть приклади.

103. Яке значення для аналітичних досліджень харчової сировини та продуктів харчування мають процеси комплексоутворення? Наведіть приклади.

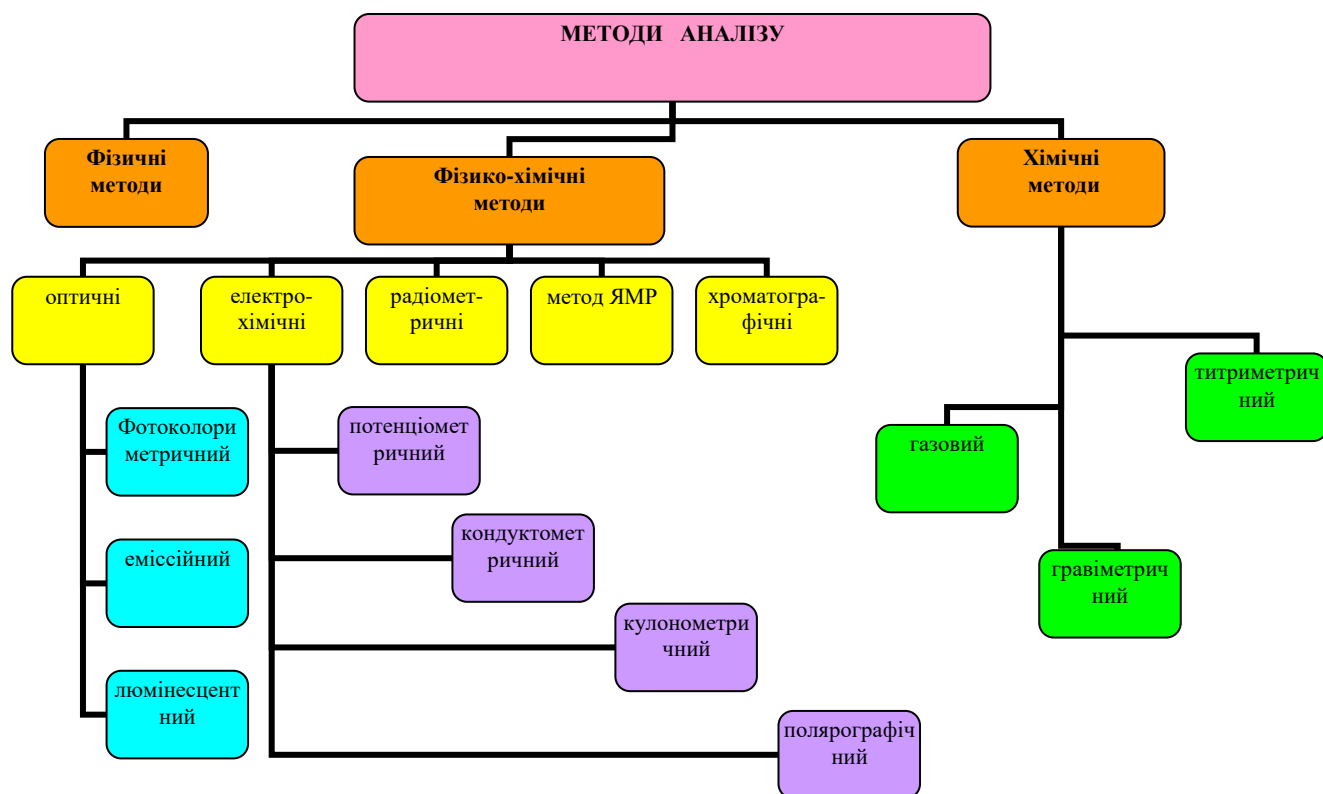
104. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна підтвердити наявність в харчовій сировині або продуктах харчування таких аніонів: PO_4^{3-} , CH_3COO^- , CO_3^{2-} .

105. Розподіліть аніони SO_4^{2-} , Br^- , SO_3^{2-} , NO_2^- , Cl^- на аналітичні групи, вкажіть групові реагенти та їх дію на ці аніони, складіть відповідні рівняння реакцій.

2.2 Кількісний аналіз. Основи гравіметричного (вагового) аналізу

Кількісний аналіз - метод дослідження системи (речовини), що дозволяє визначити, в яких кількісних співвідношеннях знаходяться складові частини системи.

Методи кількісного аналізу можна поділити на три основні групи: хімічні, фізичні, фізико-хімічні. В основі всіх хімічних методів лежать два найважливіших хімічних закони - закон еквівалентів та закон сталості складу, відповідно до яких всі речовини взаємодіють між собою в кількостях, пропорційних їх хімічним еквівалентам і кожна система має певний хімічний склад. Хімічні методи поділяють на газовий, гравіметричний (ваговий) та титриметричний (об'ємний). При **газовому** аналізі проводиться замір об'ємів газоподібних речовин. **Гравіметричним** називають метод, при якому склад невідомої речовини встановлюється за допомогою вимірювання мас. **Титриметричним** називають метод, при якому вміст невідомої речовини знаходять за об'ємом розчину другої речовини точно відомої концентрації, доданої в еквівалентній кількості, що регулюється за допомогою індикаторів. Методи аналізу, які дозволяють визначити склад речовини без використання хімічних реакцій, називають **фізичними**. Наприклад, за густиною розчину визначають його масову частку. Методи аналізу, засновані на спостереженні фізичних явищ після проведення певних хімічних реакцій називають **фізико-хімічними методами**. Їх існує більше ніж 50.



Гравіметричним (ваговим) аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, що базується на точному вимірюванні маси речовини, яка визначається, або її складових частин, що виділені у хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук (точно відомого постійного складу).

Гравіметричний аналіз відрізняється високою точністю (до 0,2%) і доброю відтворюваністю.

В основі гравіметричного аналізу лежать **закони**:

- сталості складу, відповідно до якого відношення маси елементів, що входять до складу речовини, завжди однакове;
- закон еквівалентів, за яким маси елементів, що приймають участь в реакції, завжди проявляють постійне і незмінне відношення один до одного;
- закон збереження маси речовин тощо.

Основні операції гравіметричного аналізу:

- відбір середньої проби;
- узяття наважки;
- розчинення наважки;
- осадження;
- перевірка на повноту осадження;
- фільтрування;
- перевірка на повноту відмивання;
- висушування;
- прожарювання;
- зважування осаду;
- розрахунок.

Гравіметричний аналіз застосовується при визначенні вологи та зольності в продуктах харчування, мінерального складу, загального вмісту харчових волокон, пектину тощо.

Індивідуальні завдання

106. В чому полягає сутність гравіметричного (вагового) аналізу? Назвіть основні операції, що застосовуються в методі осадження.

107. Яким вимогам повинні відповідати хімічні реакції, що використовуються в гравіметричному аналізі?

108. Що називається формою осадження. Які вимоги надаються формі осадження?

109. Що називається ваговою формою? Яким вимогам повинна відповідати вагова форма?

110. Які вимоги надаються до осадів? Яка із наступних солей кальцію найбільш пригодна як форма осадження: CaSO_4 ($\text{ДР} = 2,37 \cdot 10^{-5}$), CaCO_3 ($\text{ДР} = 4,8 \cdot 10^{-9}$), CaC_2O_4 ($\text{ДР} = 2,3 \cdot 10^{-9}$)?

111. Чи застосовуються як вагові форми такі сполуки, як алюміній гідроксид чи купрум(II) гідроксид? Чому їх необхідно прожарювати протягом аналізу?

112. Осад $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при прожарюванні перетворюється в безводний кальцій оксид. Як ця речовина відноситься до вуглекислого газу та водяній парі? Чи зручні ці властивості для аналізу?

113. Обґрунтуйте умови утворення кристалічних осадів (вплив концентрації розчинів, температури, швидкості приливання осаджувача). Які процеси відбуваються при созріванні осадів?

114. Обґрунтуйте умови утворення амфорних осадів (вплив концентрації розчинів, температури, швидкості приливання осаджувача).

115. З якою метою промивають осаді? Як обирають промивні рідини в конкретних випадках?

116. Обчисліть аналітичні множники (фактори перерехунку): а) для визначення хлора, якщо вагова форма AgCl ; б) для визначення заліза, якщо вагова форма Fe_2O_3 .

117. Обчисліть аналітичні множники (фактори перерехунку): а) для визначення магнію, якщо вагова форма $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; б) для визначення сульфура, якщо вагова форма BaSO_4 .

118. Обчисліть аналітичні множники (фактори перерехунку): а) для визначення алюмінію, якщо вагова форма Al_2O_3 ; б) для визначення кальцію, якщо вагова форма CaO .

119. Які типи промивних рідин існують? Чим необхідно промивати осаді BaSO_4 ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

120. Яким вимогам повинні задовільняти хімічні реакції, що використовуються в гравіметричному аналізі?

2.2.1 Методи виділення, відгонки та осадження

В гравіметричному аналізі можна виділити три типи гравіметричних досліджень визначень: **відгонка, виділення, осадження**.

В методах **відгонки** компонент, що визначається, кількісно відганяють у вигляді легкої речовини. Відокремлення частини, яка визначається, здійснюють шляхом нагрівання аналізуємої речовини або дією відповідних реагентів, що супроводжується виділенням легких продуктів. Методи відгонки бувають прямі і непрямі.

В загальному вигляді при розрахунках процентного вмісту компонента, що визначається прямим методом відгонки, використовують формулу:

$$X = \frac{g}{a} \cdot 100\%,$$

де g – маса речовини, яка визначається за збільшенням маси приладу, що поглинає, г; a – наважка зразку речовини, що аналізується, г.

Процентний вміст легкого компонента при непрямому визначенні розраховують за формулою:

$$X = \frac{(a - a_1)}{a} \cdot 100\%,$$

де a – наважка зразку речовини, що аналізується, г; a_1 – маса речовини після видалення летких компонентів, що визначаються, г.

В методах **виділення** компонент, що визначають, кількісно виділяють у вільному стані з аналізуємої речовини і зважують на аналітичних терезах. Розрахунки результатів визначення за методом виділення:

$$X = \frac{g}{a} \cdot 100\%,$$

де g – маса компонента, що визначається, г; a – наважка зразка речовини, що аналізується, г.

В методах **осадження** компонент, що визначається, кількісно осаджують хімічним способом у вигляді малорозчинної сполуки суворо постійного складу. Осад, що утворився, промивають, висушують, прожарюють. При цьому осад перетворюється в речовину точно відомого складу, яку і зважують на аналітичних терезах.

В гравіметричному аналізі розрізняють: **форму осадження**, тобто форму, у вигляді якої осаджують речовину, що визначається, і **гравіметричну (вагову) форму**, тобто форму, у вигляді якої речовину, що визначається, зважують. Форма осадження і вагова форма повинні відповідати певним вимогам.

Вимоги, яким повинна відповідати форма осадження:

- осад повинен бути малорозчинним (розчинність не більше 10^{-7} - 10^{-8} моль/дм³;
- осад повинен бути крупнокристалічним;
- необхідно, щоб форма осадження достатньо легко перетворювалась в вагову форму.

Вимоги, яким повинна відповідати гравіметрична (вагова) форма:

- точна відповідність складу хімічній формулі;
- достатня хімічна стійкість (не взаємодіяти з повітрям, вуглекислим газом тощо);
- вміст компонента, що визначається, в ваговій формі повинен бути як можна меншим.

Розрахунки в методі осадження проводять за рівнянням реакції. У випадку, коли форма осадження та гравіметрична форма співпадають, використовують **фактор перерахунку або аналітичний множник**, який показує, скільки грамів визначаємого компонента містить 1г отриманого осаду.

$$F = \frac{mM_A}{nM_B},$$

де m та n – коефіцієнти рівняння реакції.

Для розрахунку маси компонента необхідно фактор перерахунку помножити на масу вагової форми.

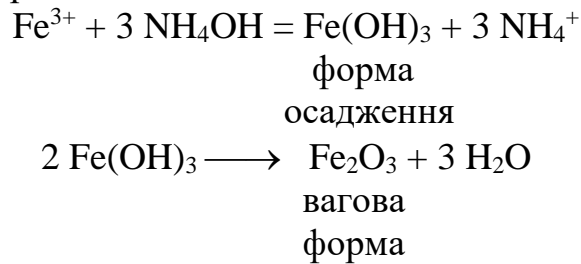
$$q = aF$$

де q – маса визначаємого компонента; F – фактор перерахунку; a – маса вагової форми.

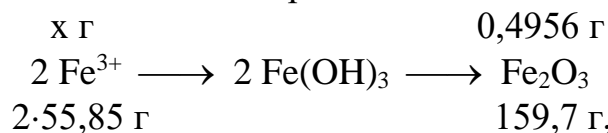
Приклади розв'язання типових задач

Приклад. У результаті аналізу харчової сировини на вміст Феруму отримали 0,4956 г феруму (III) оксиду. Визначити масову частку Феруму в харчовій сировині, якщо для її аналізу взяли наважку масою 1,2140 г.

Розв'язання. Розрахунки слід проводити, виходячи з реакції, що представлена рівнянням:



Виходячи з даного стехіометричного співвідношення



визначаємо невідоме – масу Феруму в харчовій сировині:

$$X = \frac{2 \cdot 55,85 \cdot 0,4956}{159,7} = 0,6994 \cdot 0,4956 = 0,3465 \text{ г.}$$

$$\frac{2 \cdot 55,85}{159,7}$$

Тут величина $\frac{2 \cdot 55,85}{159,7} = 0,6994$ є постійним числом для даного аналізу і

називається **фактором перерахунку (F) або аналітичним множником.**

Фактор перерахунку показує, скільки грамів компонента, що визначається, містить 1 г осаду, який отримали. Для визначення маси компонента, що визначають, необхідно фактор перерахунку помножити на масу осаду.

Визначаємо масову частку Феруму в харчовій сировині:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m_{\text{загальну}}} \times 100\% = 28,56\%$$

Індивідуальні завдання

121. Скільки відсотків вологи та попелу містить харчова сировина, якщо її наважка масою 1,0836 г після висушування складає 0,8214 г, а після прожарювання - 0,1662 г?

122. Цукор-пісок, маса якого 1000 кг, що зберігався на харчовій базі, поглинув вологу масою 14 кг. Зробіть висновок, чи здатний цукор до реалізації, якщо стандарт передбачає масову частку вологи не більше 0,14%.

123. Яка масова частка (у відсотках) неорганічного компонента у харчовому продукті, якщо його наважка масою 1,0836 г після прожарювання становила 0,1662 г?

124. Розрахувати вологість пшеничного борошна 1-го гатунку, якщо наважка зразку масою 9,7651 г після висушування та зважування становила 8,0020 г. Стандартом передбачено вміст вологи не більше 15%. Зробіть висновок, чи відповідає цей зразок стандартів.

125. При спалюванні наважки 4,3020 г деякої органічної сполуки отримано 13,2000 г карбон оксиду (IV). Визначити масову частку Карбону в відсотках у даній органічній сполуці.

126. Для печива, виготовленого з борошна вищого гатунку, стандартом передбачено вміст вологи від 3 до 8,5%. Зробіть висновок про якість печива, якщо наважка зразку печива 9,9725 г після висушування у сушильній шафі важила 8,5110 г.

127. Для визначення вмісту гігроскопічної вологи в пробі натрій хлориду, в тиглі, який зважили, була взята наважка, яку висушили до постійної ваги. Обчислити вміст гігроскопічної вологи у відсотках за такими даними (у грамах): маса тиглю - 9,0005; маса тиглю з наважкою – 9,4211; маса тиглю з наважкою після прожарювання – 9,4143.

128. Який об'єм 0,5 М розчину сульфатної кислоти необхідно для повного осадження іонів Барію з 0,2617 г солі $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

129. Скільки грамів осаду утвориться з 0,2536 г плюмбум(II) ацетату при дії на нього невеликого надлишку сульфатної кислоти?

130. Який об'єм 1 М розчину амоніаку необхідно для повного осадження іонів Феруму з розчину, що містить 0,3256 г ферум(III) хлориду?

131. Скільки грамів H_2SO_4 міститься у 0,5 дм^3 розчину сульфатної кислоти, якщо дією на 50 дм^3 його розчином барій хлориду отримали 0,2126 г барій сульфату?

132. Який об'єм розчину AgNO_3 , у 1 дм^3 якого міститься 17 г цієї солі, необхідно для повного осадження іонів Хлору з 1 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

133. Скільки см^3 0,25 М розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ необхідно для осадження іонів Кальцію з розчину, що отримали при розчиненні 0,7 г CaCO_3 у хлоридній кислоті?

134. Обчисліть число молекул води в молекулі кристалогідрату манган(II) сульфату, якщо з його наважки 0,3240 г отримали 0,2031 г MnSO_4 .

135. Обчисліть число молекул води в молекулі кристалогідрату хром(III) сульфату, якщо з його наважки 0,8500 г отримали 0,4654 г $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

2.3 Основи титриметричного (об'ємного) аналізу

Титриметричний аналіз базується на точному вимірюванні об'єму розчину, в якому міститься певна сполука, та об'єму, що витрачається на

реакцію з нею реактиву, для якого відома точна концентрація (молярна концентрація еквівалента або титр).

Розчин, титр якого встановлено з високою точністю, називають **робочим титрованим або стандартним розчином**.

Процес поступового додавання робочого титрованого (стандартного) розчину до розчину, що аналізується, до встановлення моменту, коли витрачена кількість стандарту еквівалента кількості речовини, що аналізується, або, як кажуть, до досягнення **точки еквівалентності**, називають **титруванням**. Точка еквівалентності визначається на основі кривих титрування. Для фіксування точки еквівалентності часто застосовують індикатори – речовини, що близько точки еквівалентності змінюють свій колір.

У титриметричному аналізі важливе значення мають поняття еквівалента, молярної маси еквівалента складних речовин, молярної концентрації еквівалента (нормальної концентрації).

Для виконання дослідів користуються хімічним посудом і приладами. Дуже важливо вміти вибрати посуд і правильно користуватися ним. Для проведення хімічних реакцій використовують звичайно тонкостінний хімічно стійкий скляний або рідше фарфоровий посуд. В окремих випадках користуються також посудом з кварцового скла, графіту, пластмас і деяких металів.

Методи титриметричного аналізу поділяють на чотири групи в залежності від типу хімічної реакції, що лежить в основі визначення:

1) методи кислотно-основного титрування (нейтралізації).

В основі цих методів лежать такі реакції:



При використанні методів кислотно-основного титрування точка еквівалентності визначається за допомогою індикаторів, які змінюють свій колір в залежності від реакції середовища (величини рН). Цими методами визначають концентрації кислот, лугів і солей, що гідролізують в водних розчинах.

2) методи окиснення-відновлення (редоксиметрія). Дана група методів базується на реакціях окиснення-відновлення, які протікають між робочим розчином і речовиною, що визначається. До цієї групи відносяться:

- перманганатометрія – робочий розчин KMnO_4 – окисник, за допомогою якого визначають Fe^{2+} , NO^{2-} , CNS^- тощо;

- йодометрія, де як окисник використовують I_2 , а як відновник I^- . Цим методом визначають калій перманганат, манган(IV) оксид, хлор, натрій сульфід тощо;

- хроматометрія – як окисник застосовують робочий розчин калій дихромату;

- а також броматометрія, ванадометрія, цериметрія.

3) методи осадження, які ґрунтуються на реакціях обміну, при яких елемент (іон), що визначають, переходить в осад. Точку еквівалентності встановлюють різними способами. В залежності від того, який реагент

використовують як робочий розчин, існують: аргентометрія, роданометрія, меркурометрія тощо.

4) методи комплексонометрії дають можливість визначати цілий ряд катіонів та аніонів, що мають здатність утворювати малодисоційовані комплексні іони. Особливий інтерес являють комплекси, які широко використовуються в якісному аналізі, – комплексон III (трилон Б).

Хімічні реакції в об'ємному аналізі мають відповідати певним вимогам:

- реакції повинні відбуватися стехіометрично, тобто згідно з рівнянням;
- робочий розчин реактиву повинен реагувати тільки з речовиною, яку визначають, тобто не повинно відбуватися побічних реакцій;
- реакції між робочим розчином і розчином речовини, яку визначають, мають відбуватися швидко.

Способи приготування розчинів

Титровані розчини можна приготувати такими способами:

1) метод взяття наважки. Якщо взяти точну наважку потрібної речовини (m , г), кількісно перенести її до мірної колби, розчинити і долити дистильованої води до мітки, а потім закрити пробкою і перемішати, то одержимо розчин необхідної концентрації, титр якого можна визначити за формулою

Титровані розчини, що приготовлені таким способом, називають

$$T = \frac{m}{V}$$

стандартними розчинами або розчинами з приготовленим титром. Однак далеко не всі речовини можуть бути використані для приготування таких розчинів. Наприклад, гідроксид калію, хлороводень та ін. не придатні для приготування таких розчинів, тому що в процесі взяття наважки їхня концентрація буде мінятися – гідроксид калію буде вступати в реакцію з оксидом карбону (IV) і парами води, що знаходяться у повітрі, хлороводень є літким тощо.

Речовини, які можуть бути використані для отримання розчинів з приготовленим титром, називають **вихідними (стандартними) речовинами.** Вони повинні задовольняти таким вимогам:

- речовини повинні бути хімічно чистими, їхній склад повинен строго відповідати хімічній формулі;
- вони повинні бути стійкими в розчині і при зберіганні в твердому стані;
- для підвищення точності концентрації розчину величина їх молярної маси еквівалента повинна бути як можна найбільшою.

Приготування титрованих розчинів з реагентів проводять таким же чином. Наважку m речовини А, необхідну для отримання певного об'єму розчину V потрібної концентрації $C(1/zA)$, розраховують за формулою:

$$m = \frac{C\left(\frac{1}{Z} A\right) \cdot M\left(\frac{1}{Z} A\right) \cdot V}{1000},$$

де $M\left(\frac{1}{Z} A\right)$ молярна маса еквіваленту речовини А.

2) метод приготування розчину з концентрованого. Багато розчинів, що використовуються як робочі, приготувати цим способом неможливо з-за нестійкості реактиву або розчину в процесі приготування. Тоді готують розчин приблизної концентрації, а точну концентрацію встановлюють титруванням ним розчину наважки стандартної речовини (або навпаки). Такі стандартні розчини називають **встановленими**. Так готують, наприклад, робочі розчини лугів, хлоридної, сульфатної кислот.

3) метод приготування з фіксаналів (стандарт-розчинів). Стандарт-титр – це точна наважка сухої речовини (або точно відміряна кількість розчину речовини відомої концентрації), яка вміщена в запаяну скляну ампулу і розрахована для виготовлення 1 літру (частіше за все) 0,1 н розчину. Існують фіксанали не тільки реагентів, а й інших. Для виготовлення робочого розчину ампулу розбивають і кількісно переносять речовину у мірну колбу місткістю 1 літр.

За своїм призначенням титровані розчини поділяють на **робочі і вихідні**. За допомогою робочих розчинів проводять титриметричні визначення, встановлюють кількість речовин, що визначають в розчинах. За допомогою цих же вихідних розчинів визначають титр і молярну концентрацію еквіваленту робочих розчинів.

Точну концентрацію розчинів встановлюють титруванням. Титрування при виконанні титриметричних визначень проводять двома способами:

1) спосіб окремих наважок, при якому беруть декілька (2-3) близьких за величиною наважок вихідної речовини, поміщають кожену в окрему колбу для титрування, розчиняють в невеликій кількості дистильованої води і отримані розчини титрують. Розрахунки ведуть за наступною формулою:

$$\frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{Z} A\right)} = \frac{C\left(\frac{1}{Z} B\right) \cdot V(B)}{1000},$$

2) спосіб піпетування – в цьому способі наважку речовини, що аналізується, переносять до мірної колби, розчиняють в дистильованій воді, доводять розчин до мітки і ретельно перемішують. Потім піпеткою беруть певну (аліквотну) частину розчину і титрують її. Титрування повторюють 3-4 рази. Розрахунки ведуть за наступною формулою:

$$C\left(\frac{1}{Z} A\right) \cdot V(A) = C\left(\frac{1}{Z} B\right) \cdot V(B);$$

Спосіб окремих наважок дає більш точні результати, тому що вимірювання об'єму буде виконуватися тільки один раз за бюреткою. Але спосіб піпетування характеризується зручністю і швидкістю визначень. Титриметричний аналіз застосовується, наприклад, для визначення кислотності та лужності харчових продуктів, кислотного та йодного чисел жирів тощо.

2.3.1 Методи кислотно-основного титрування

В основі цих методів лежать наступні реакції:



Як стандартний розчин зазвичай використовують 0,1 н розчини NaOH, KOH та HCl, H₂SO₄.

Якщо стандартним розчином є луг, то метод називається *алкаліметриєю* (алкалі - луг). За допомогою методу алкаліметрії можна визначити кількість кислот та солей, розчини яких мають кисле середовище.

В методі *ацидіметрії* (ацидум - кислота) стандартним розчином є кислота. Методом ацидіметрії визначають кількість лугів та солей, розчини яких мають лужне середовище.

Як первинний стандарт в методі алкаліметрії для встановлення титру лугів використовують титрований розчин дигидрату щавлевої кислоти H₂C₂O₄·2H₂O, бурштинової кислоти H₆C₄O₄. А в методі ацидіметрії – розчин соди Na₂CO₃ або натрій тетраборату Na₂B₄O₇ (бури).

При використанні методів кислотно-основного титрування точка еквівалентності визначається за допомогою індикаторів, які змінюють свій колір в залежності від реакції середовища (величини рН).

Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. На титрування 20 см³ 0,1 н розчину натрій тетраборату (бури) витратили 19,20 см³ розчину сульфатної кислоти. Визначити молярну концентрацію еквівалента розчину сульфатної кислоти та титр розчину сульфатної кислоти.

Розв'язання. Визначаємо молярну концентрацію еквівалента розчину сульфатної кислоти:

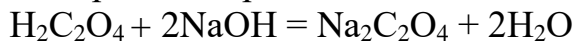
$$C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{бури}) \cdot V(\text{бури}) / V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1042 \text{ моль / дм}^3.$$

Визначаємо титр розчину сульфатної кислоти:

$$T_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) / 1000 = 0,005106 \text{ г/см}^3.$$

Приклад 2. Обчислити молярну концентрацію еквівалента розчину натрій гідроксиду, якщо на титрування ним наважки 0,1590г (х.ч.) щавлевої кислоти H₂C₂O₄·2H₂O (розчиненої в певній кількості води) пішло 24,60 см³ розчину натрій гідроксиду.

Розв'язання. Запишемо рівняння реакції:



$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,06/2 = 63,03 \text{ г/моль}$$

За законом еквівалентів кількість еквівалентів натрій гідроксиду дорівнює кількості еквівалентів щавлевої кислоти, або

$$\frac{C(1/z \text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/z \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{Звідси } C(1/z \text{NaOH}) = \frac{1000 \cdot 0,1590}{24,60 \cdot 63,03} = 0,1026 \text{ моль / дм}^3$$

Індивідуальні завдання

136. а) В чому полягають основні відмінності титриметричного аналізу від гравіметричного?

б) Скільки грамів Na_2CO_3 знаходилося у 200 см^3 розчину, якщо на титрування $20,00 \text{ см}^3$ цього розчину необхідно $20,00 \text{ см}^3$ $0,112 \text{ н}$ розчину хлоридної кислоти?

137. а) Які вимоги надають до реакцій в титриметричному аналізі?

б) Скільки грамів хімічно чистої щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необхідно для приготування 2000 см^3 $0,1 \text{ н}$ розчину?

138. а) Які речовини називають первинними стандартами або вихідними? Наведіть приклади таких сполук.

б) Скільки см^3 розчину сульфатної кислоти ($\omega=50\%$, $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$) необхідно додати до води, щоб отримати 2 дм^3 $0,25 \text{ н}$ розчину кислоти?

139. а) Які вимоги надають до первинних стандартів?

б) Скільки см^3 розчину калій гідроксиду з масовою часткою 40% та густиною $1,41 \text{ г/см}^3$ необхідно для приготування 2 дм^3 $0,1 \text{ н}$ розчину?

140. а) Охарактеризуйте основні способи приготування титрованих розчинів.

б) До якого об'єму необхідно розвести 50 см^3 розчину сульфатної кислоти з масовою часткою 38% та густиною $1,29 \text{ г/см}^3$, щоб отримати $0,5 \text{ н}$ розчин по відношенню до реакції повної нейтралізації?

141. а) Охарактеризуйте методи титриметричного аналізу.

б) Скільки літрів 5 н розчину натрій гідроксиду можна приготувати з 4 літрів 50% -ного розчину густиною $1,52 \text{ г/см}^3$?

142. а) Як класифікують методи титриметричного аналізу?

б) Як приготувати 500 см^3 $0,1 \text{ н}$ розчину хлоридної кислоти з 30% -ного розчину густиною $1,15 \text{ г/см}^3$?

143. а) Який посуд використовують для приготування титрованих розчинів, а який – для титрування?

б) Скільки мілілітрів розчину фосфатної кислоти з масовою часткою 40% та густиною $1,25 \text{ г/см}^3$ необхідно для приготування $2,5 \text{ дм}^3$ $0,5 \text{ н}$ розчину по відношенню до реакції повної нейтралізації?

144. а) Який розчин називають титрованим? Як необхідно зберігати такі розчини?

б) В мірній колбі на 200 см^3 приготовлений розчин з $1,4200 \text{ г}$ кристалічного амоній оксалату $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента розчину та його титр.

145. а) Які розчини використовують в титриметричному аналізі? В чому різниця їх приготування?

б) На титрування $0,3451 \text{ г}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ витрачається $20,00 \text{ см}^3$ розчину NaOH . Обчисліть молярну концентрацію еквівалента та титр розчину NaOH .

146. а) Якими розрахунковими формулами користуються в титриметричному аналізі при титрування способом окремих наважок? Поясніть цей спосіб титрування.

б) В лабораторії є 0,1046н розчин НСІ. Визначить молярну концентрацію розчину НСІ, $T_{\text{НСІ}}$, $T_{\text{НСІ}/\text{Ca}(\text{OH})_2}$.

147. а) Як можна приготувати титрований розчин калій гідроксиду?

б) На титрування розчину, що отриманий розчиненням 3,1580 г технічного КОН, витрачається 27,45 см³ НСІ ($T_{\text{НСІ}/\text{NaOH}} = 0,07862$ г/см³). Визначте масову частку калій гідроксиду в зразку технічного продукту.

148. а) Для чого необхідні індикатори? Що називається інтервалом переходу індикатора? Сформулюйте правило вибору індикатора. Наведіть приклади безіндикаторного титрування.

б) На титрування наважки 0,1907 г натрій тетраборату $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ витрачається 10 см³ розчину НСІ. Обчисліть титр та молярну концентрацію еквівалента розчину НСІ.

149. а) Як приготувати титрований розчин хлоридної кислоти?

б) На титрування наважки 0,2584 г зневодненої Na_2CO_3 витрачено 27,30 см³ розчину сульфатної кислоти. Визначити титр і молярну концентрацію розчину сульфатної кислоти.

150.а)Якими розрахунковими формулами користуються в титриметричному аналізі при титрування способом піпетування? Поясніть цей спосіб титрування.

б) Скільки літрів 5 н розчину натрій гідроксиду можна приготувати з 4 літрів 50%-ного розчину густиною 1,52 г/см³?

2.3.2 Методи окисно-відновного титрування.

Метод перманганатометрії

В перманганатометрії використовується окиснювальна здатність KMnO_4 в кислому середовищі. Робочим розчином в даному методі є розчин калій перманганату. Даним методом при безпосередньому титруванні робочим титрованим розчином KMnO_4 можна визначати кількість відновників.

Перманганатометрія - безіндикаторний метод, тому що точку еквівалентності можна зафіксувати на основі перетворення іонів MnO_4^- рожевого кольору в безкольорові іони Mn^{2+} .

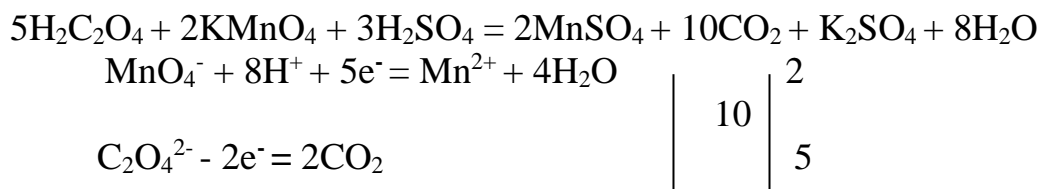
Метод перманганатометрії застосовують для кількісного визначення феруму (II), пероксиду водню, нітратів, хрому, кальцію, марганцю.

В кондитерських виробках методом перманганатометрії можна визначити кількість цукру, азотистих речовин тощо.

Встановити титр калій перманганату за точною його наважкою неможливо, тому що він легко змінюється під впливом відновників, наприклад, аміаку, органічних речовин, що попадають в воду з пилом, тощо. Внаслідок цього концентрація розчину KMnO_4 в перший час після приготування декілька зменшується. Титр його встановлюють через 7-10 днів після приготування розчину. За цей час окиснення присутніх в розчині домішок відновників встигає закінчитися і концентрація KMnO_4 перестає змінюватися.

Звідси виходить, що брати точну наважку KMnO_4 не має сенсу, а титр його слід встановлювати за якимось первинним стандартом, що має відновні

властивості. Титр і концентрацію розчину калій перманганату встановлюють за безводним оксалатом натрію $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або дигідратом щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В основі процесу стандартизації розчину KMnO_4 за щавлевою кислотою лежить реакція окиснення іону $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ іонами MnO_4^- в сильно кислому середовищі (до розчину, що титрують додають сульфатну кислоту). Реакція каталізується іонами Mn^{2+} .



За даною реакцією молярна маса еквівалента калій перманганату дорівнює $1/5 M(\text{KMnO}_4)$:

$$M(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г/моль}$$

Фактор еквівалентності щавлевої кислоти дорівнює $-1/2$, тому молярна маса еквіваленту дигідрату щавлевої кислоти дорівнює:

$$M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ г/моль}$$

Всі продукти безкольорові, тому точку еквівалентності можна зафіксувати за появою рожевого кольору від надлишку, що дає крапля KMnO_4 . Взаємодія іонів MnO_4^- з іонами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ протікає дуже повільно, тому пропонують титрувати гарячий розчин щавлевої кислоти.

Метод йодометрії

Йодометрія є одним з титриметричних методів окиснення-відновлення. В основі цього методу лежать наступні окисно-відновні реакції :



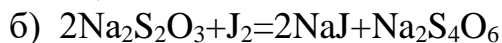
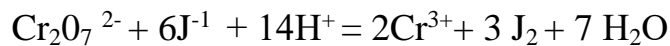
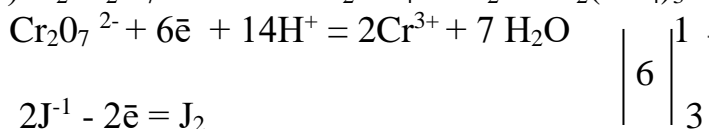
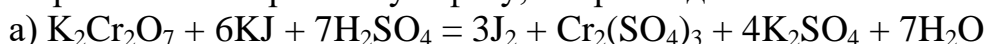
Реакція (1) протікає в присутності таких відновників, які можуть бути окиснені вільним йодом, тобто мають окисно-відновний потенціал менший, ніж у системи $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ (+ 0,54 В), наприклад, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (натрій тіосульфат), H_2SO_3 , H_2S тощо.

Реакція (2) протікає в присутності окисників, що віднімають електрони від іонів йоду, тобто ті, у яких окисно-відновний потенціал більше +0,54 В, наприклад: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 , Br_2 та ін. Отже, методом йодометрії можуть бути визначені як окисники, так і відновники.

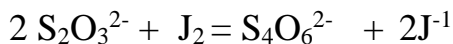
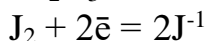
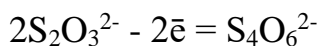
Як робочі титровані розчини у цьому методі застосовуються такі: титрований розчин йоду (окисник) і титрований розчин натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (відновник).

Визначення відновників здійснюють або безпосереднім титруванням розчином йоду, або способом зворотнього титрування. Для цієї мети до визначеного об'єму відновника додають у надлишку визначений об'єм титрованого розчину йоду, а потім надлишок відтитровують другим робочим розчином — натрій тіосульфатом.

Визначення окисників не проводять безпосереднім титруванням робочим розчином натрій тіосульфату, тому що реакція між окисником і натрій тіосульфатом проходить складно і важко визначити точку еквівалентності. Визначення окисників здійснюють методом заміщення. Для цього до розчину окисника додають надлишок KJ і H₂SO₄. При цьому окисник виділяє еквівалентну кількість йоду з калій йодиду, який потім відтитровують робочим розчином натрій тіосульфату, наприклад:



натрій тетратіонат

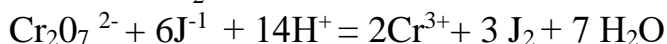
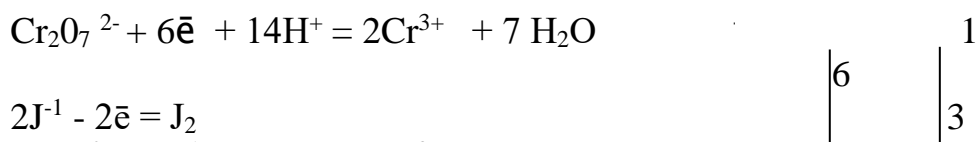
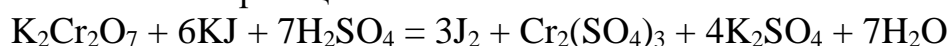


Знаючи об'єм титрованого розчину натрій тіосульфату, що витрачений на титрування йоду, який виділений в еквівалентній кількості визначеним об'ємом окисника, обчислюють молярну концентрацію еквівалента розчину окисника.

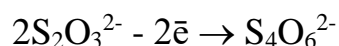
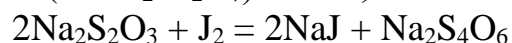
Еквівалентна точка в йодометрії визначається за допомогою індикатора — розчину крохмалю.

Кристали натрій тіосульфату або гіпосульфіту Na₂S₂O₃ × 5H₂O, що містять 5 молекул кристалізаційної води, на повітрі легко вивітрюються, тобто втрачають частину води, тому їхній склад не завжди відповідає формулі Na₂S₂O₃ × 5H₂O. Тому готують розчин натрій тіосульфату лише приблизної концентрації, при цьому наважку натрій тіосульфату беруть на технічних терезах, а потім визначають титр шляхом титрування за вихідною речовиною, наприклад, калій дихромату K₂Cr₂O₇.

В основі процесу стандартизації розчину Na₂S₂O₃ × 5H₂O за калій дихроматом лежать реакції:



$$M(1/6 K_2Cr_2O_7) = 294,22 : 6 \text{ г/моль} = 49,03\text{г/моль}$$



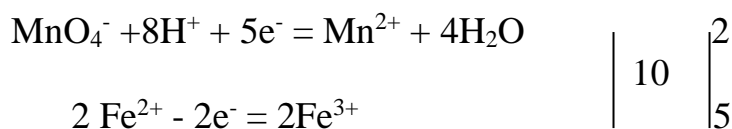
$$M(1/2 J_2) = M(J_2)/2 = 126,92\text{г/моль}$$

При встановленні титру натрій тіосульфату за калій дихроматом застосовують метод заміщення. Для цього використовують допоміжний розчин калій йодиду. Калій дихромат як окисник виділяє з калій йодиду вільний йод у кількості, еквівалентній взятій наважці калій дихромату. Йод, що виділився, титрують натрій тіосульфатом. Індикатор — розчин крохмалю.

Приклади розв'язання типових задач

Приклад. Розрахувати кількість заліза в 250 см³ розчину, якщо на титрування 25 см³ його в присутності сульфатної кислоти витрачено в середньому 23,80 см³ 0,05081н розчину калій перманганату.

Розв'язання. Складемо рівняння реакції.



$$M(1/zFe^{2+}) = M(Fe^{2+}) = 55,85 \text{ г/моль}$$

Розрахуємо титр калій перманганату за залізом, тобто встановимо, скільки грамів іонів Fe²⁺ взаємодіють з 1 см³ цього розчину.

$$T_{KMnO_4/Fe^{2+}} = \frac{C(1/5KMnO_4) \cdot M(1/1Fe^{2+})}{1000} = \frac{0,05081 \cdot 55,85}{1000} = 0,002838\text{г/см}^3$$

В данному випадку витрачено 23,8 см³ розчину калій перманганату, тобто, в аліквотній частині знаходилося (0,002838·23,8) г заліза. Для того, щоб встановити, скільки заліза в 250 см³ розчину, необхідно цю кількість поділити на об'єм піпетки та помножити на загальний об'єм мірної колби:

$$m_{Fe^{2+}} = T_{KMnO_4/Fe^{2+}} \cdot V_{KMnO_4} \cdot \frac{V_{\text{мерн.колб.}}}{V_{\text{піпетки}}}$$

$$m_{Fe^{2+}} = 0,0022838 \cdot 23,80 \cdot 10 = 0,6754 \text{ г}$$

Індивідуальні завдання

151. Як можна приготувати титрований розчин калій перманганату (для титрування в кислому середовищі)?

152. Опишіть роботу по визначенню заліза в солі Мора за методом перманганатометрії. Як провести розрахунки?

153. Як визначають точку еквівалентності в методі перманганатометрії?

154. Чому титрування калій перманганатом проводять частіше за все в кислому середовищі? Наведіть приклади, напишіть рівняння реакцій.

155. На титрування наважки 0,2070 г щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ витрачається 40,0 cm^3 розчину KMnO_4 . Обчисліть титр та молярну концентрацію еквівалента розчину калій перманганату.

156. Обчисліть ваговий вміст H_2O_2 в 100 cm^3 розчину, якщо на титрування 25 cm^3 цього розчину пішло 21,5 cm^3 0,050 н розчину KMnO_4 .

157. На титрування 25 cm^3 розчину FeSO_4 , який був взятий з мірної колби на 200 cm^3 , пішло 23,5 cm^3 0,050 н розчину KMnO_4 . Визначте ваговий вміст заліза в розчині, що досліджується, та титр розчину FeSO_4 .

158. Скільки cm^3 0,05 н калій перманганату витрачається на титрування 20 cm^3 розчину, якщо в 100 cm^3 цього розчину міститься 0,42 г водню пероксиду?

159. На титрування 20 cm^3 розчину щавлевої кислоти, що містить 5г $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 500 cm^3 розчину, витрачено 25 cm^3 розчину KMnO_4 . Визначте молярну концентрацію еквівалента розчину KMnO_4 .

160. На титрування 0,1085 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в кислому середовищі витрачено 20,5 cm^3 розчину KMnO_4 . Обчисліть молярну концентрацію еквівалента розчину KMnO_4 .

161. Обчисліть масу солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, якщо на її титрування в кислому середовищі витрачено 12,8 cm^3 0,1 н розчину KMnO_4 .

162. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента розчину KNO_2 , якщо на титрування 10 cm^3 його витрачено 15,6 cm^3 0,05 н розчину KMnO_4 . Напишіть схему реакції.

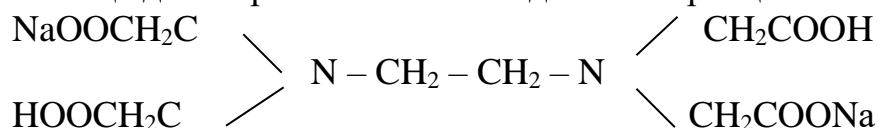
163. Обчисліть об'єм 0,2 н KMnO_4 , що необхідний для титрування 0,25 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в кислому середовищі. Напишіть рівняння реакції.

164. Опишіть, як стандартизують робочий розчин KMnO_4 ? Наведіть рівняння відповідних реакцій.

165. На титрування 25 cm^3 розчину FeSO_4 , що взяли з мірної колби на 200 cm^3 , пішло 23,5 cm^3 0,050 н розчину KMnO_4 . Визначте ваговий вміст заліза в мірній колбі та титр розчину FeSO_4 .

2.3.3 Метод комплексонометричного титрування

Трилонометрія - один з комплексонометричних методів, в якому використовують як стандартний 0,05 н розчин трилону Б (комплексону III). Трилон Б - це дивонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти:



Трилон Б ($\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) з катіонами багатьох металів утворює міцні внутрішньокмлексні сполуки за рахунок заміщення металом атомів гідрогену карбоксильних груп і одночасним зв'язуванням його координаційними зв'язками з атомами нітрогену аміногруп ($-\text{NH}_2$).

Оскільки незалежно від ступеня окиснення металів, що визначаються (Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} тощо), кожний катіон витискує два іони гідрогену з молекули трилону Б, молярна маса еквіваленту останнього розраховується поділом його молекулярної маси на два.

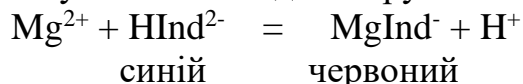
Як індикатори використовуються так звані метал-індикатори, що утворюють з катіонами металів забарвлені комплекси (хром темносиній, хромоген чорний та ін.). Для стандартизації розчину трилону Б можна використовувати солі CaCO_3 , MgSO_4 .

Основним робочим розчином комплексонометрії є розчин дигідрату двозаміщеної натрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, що відома під назвою трилону Б. Скорочено цю сіль можна представити у вигляді $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}]$.

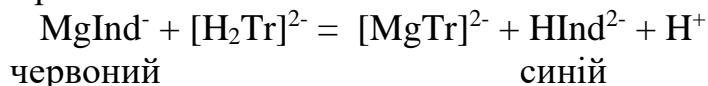
Титровані розчини трилону Б можна готувати за точною наважкою, однак, частіше його титр установлюють за розчинами солей цинку, кальцію або магнію в амонійному буферному розчині в присутності метал-індикаторів.

В основі процесу стандартизації лежать такі реакції, що проходять в амонійному буферному розчині:

а) реакція між іоном металу і аніоном індикатору в аміачному середовищі:



б) при титруванні з амонійним буферним розчином біля точки еквівалентності процес протікає за рівнянням:



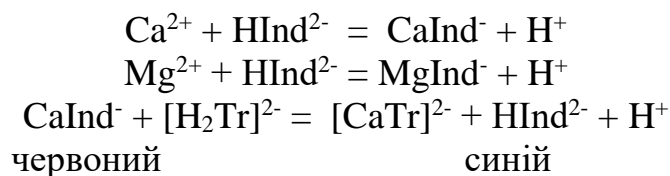
В точці еквівалентності забарвлення розчину змінюється від червоно-фіолетового до синє-фіолетового. З наведених вище рівнянь реакцій можна бачити, що фактор еквівалентності трилону Б дорівнює $1/2$, а молярна маса його еквівалента розраховується за формулою:

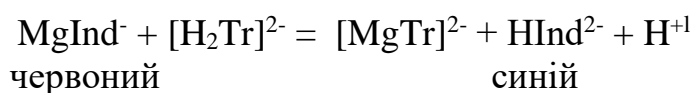
$$M(1/2\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}] \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2}, \text{ г/моль}$$

Методом комплексонометрії можна визначити загальну твердість води.

Твердість води характеризують молярною концентрацією еквівалентів кальцію і магнію ($f_{\text{екв}} = 1/2$) і виражають в ммоль/дм³. Вміст цих елементів визначають титруванням проби води (100 см³) в амонійному буферному розчині розчином трилону Б. Індикатором може бути хром темно-синій.

Рівняння реакцій:





Загальну твердість води розраховують за формулою:

$$C(1/2\text{Mg}^{2+} + 1/2\text{Ca}^{2+}) = \frac{C(1/2 \text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}]) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}]) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ ммоль/дм}^3$$

Приклади розв'язання типових задач

Приклад. На титрування 100 см³ води, що аналізується, пішло в середньому 6,5 см³ 0,09820 н розчину трилона Б. Обчисліть загальну твердість води.

Розв'язання. За формулою, яка наведена для розрахунку твердості води, отримуємо наступні дані:

$$C(1/2\text{Mg}^{2+} + 1/2\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,09820 \cdot 6,5}{100} \cdot 1000 = 6,3830 (\text{ммоль} / \text{дм}^3)$$

Вода, в якій молярна концентрація еквівалента солей кальцію та магнію має значення до 7 ммоль/дм³ вважається м'якою, а більше 7 – твердою.

Індивідуальні завдання

166. В чому полягає сутність методу комплексометрії?

167. Які речовини є комплексонами? До якого класу сполук вони відносяться та які їх властивості?

168. Назвіть робочі розчини, індикатори методу комплексометрії.

169. Як приготувати розчин трилона Б та встановити його молярну концентрацію еквівалента?

170. Які іони (катіони та аніони) можна визначити комплексометричним методом? Напишіть схему реакції взаємодії Ca²⁺ з Na₂[H₂Tr].

171. Які типи титрування можна використовувати в комплексометричному методі? Опишіть спосіб прямого титрування. Які компоненти повинні бути в колбі для титрування, що наливається в бюретку? Напишіть формулу, за якою розраховують концентрацію компонента, що визначається.

172. Які типи титрування можна використовувати в комплексометричному методі? Опишіть зворотне титрування. Напишіть схеми реакцій, що лежать в основі такого титрування (наприклад, для Me²⁺) та формули, за якими можна розрахувати масу Me²⁺.

173. Які типи титрування можна використовувати в комплексометричному методі? Опишіть титрування за заміщенням. Чому в даному титруванні використовують розчин [MgTr]²⁻ як допоміжний? Напишіть схеми реакцій та формули для визначення Me²⁺.

174. Чому можливо використання фенолфталеїну як індикатора? Опишіть алкаліметричне титрування в методі комплексометрії? До якого способу титрування можна віднести це титрування? Які компоненти повинні бути в колбі для титрування; що наливається в бюретку? Напишіть формули, за якими можна розрахувати масу катіона Me^{2+} , що визначається.

175. Чому загальну твердість води можна визначати комплексометричним методом? Опишіть виконання цієї роботи. Обчисліть загальну твердість води, якщо на титрування 100 см^3 її витрачається $27,6\text{ см}^3$ $0,05\text{н}$ розчину трилона Б.

176. Що таке твердість води? Обчисліть загальну твердість води, якщо на титрування 50 см^3 води витрачається $12,35\text{ см}^3$ $0,0493\text{н}$ розчину трилона Б. Чи є вода в даному випадку м'якою? Чому?

177. До 10 мл розчину, що містить іони заліза (III), додали 20 см^3 $0,1\text{н}$ розчину трилона Б. На титрування надлишку трилона Б, який не прореагував з Fe^{3+} пішло $6,9\text{ см}^3$ $0,0991\text{н}$ розчину магній сульфату. Визначте масу Fe^{3+} в 200 см^3 розчину, що аналізується. Напишіть схеми відповідних реакцій.

178. Обчисліть масу Mg^{2+} в 20 см^3 розчину, на титрування якого витрачено $9,8\text{ см}^3$ $0,1\text{н}$ розчину трилона Б. Напишіть рівняння реакції.

179. Коли в комплексометричному методі точка еквівалентності визначається переходом кольору з винно-червоного в синьо-фіолетовий та навпаки? Чому?

180. Чому загальну твердість води можна визначати комплексометричним методом? Опишіть виконання цієї роботи. Обчисліть загальну твердість води, якщо на титрування 100 см^3 її витрачається $27,6\text{ см}^3$ $0,05\text{н}$ розчину трилона Б.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Скоробогатий Я.П. Харчова хімія: пос. / Я. П Скоробогатий, А. В. Гузій, О. М.Заверуха. Львів: Новий Світ. 2012. 514 с.
2. Дуленко Л.В. Харчова хімія : навчальний посібник / Л.В. Дуленко, Ю.А. Горяйнова, А.В. Полякова В.Д. Малигіна, І.В. Дітріх, Д.О. Борзенко. К.: Кондор, 2011. 248с.
3. Малиновський В.В. Неорганічна хімія: Навч. посібник для студ. спец.«Технологія харчування» / В.В.Малиновський, П.Г. Нагорний. К.: Київ. нац.торг.-екон. ун-т, 2003. 184 с.
4. Степаненко О.М. Загальна та неорганічна хімія. У двох частинах / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов. Київ.: “Педагогічна преса”, 2002. 507 с.
5. Нечаев А.П. Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др.; Под ред. А.П. Нечаева. Издание 4-е, испр. и дополн. СПб.: ГИОРД, 2007. 640 с.
6. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. К.: Ірпінь, ВТФ “Перун”, 1998. 480с.
7. Горяйнова Ю.А. Харчова хімія та біохімія: курс лекцій / Ю.А. Горяйнова; ДонНУЕТ. Кривий Ріг, 2018. 174 с.
8. Скоробогатий Я.П. Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів: навч. пос. 2015. Львів: Новий Світ, 2012. 432с.
9. Хомченко Г.П. Неорганическая химия / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. М.: Высшая шк., 1987. 464 с.
10. Логинов Н.Я. Аналитическая химия / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. М.: Просвещение, 1979. 480 с.
11. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: В 4-х книгах. 2-е изд., перераб. и доп. М.: КолосС, 2005. 239 с.: ил. (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).
12. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М.: Высшая шк., 1988. 640 с.

Навчальне видання

Горайнова Юлія Артурівна

ХАРЧОВА ХІМІЯ ТА БІОХІМІЯ

(1 частина)

Навчальний посібник

2-ге видання, перероблене і доповнене

Підписано до друку

Формат 60×84/8. Ум. др. арк. 6,3.

Донецький національний університет
економіки і торгівлі
імені Михайла Туган-Барановського
вул. Курчатова, 13, м. Кривий Ріг, 50042
ДК № 4929 від 07.07.2015 р.