

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Красноярский государственный аграрный университет

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром высшего профессионального образования для межвузовского использования в качестве учебного пособия для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений

Красноярск 2006

Рецензенты:

Рубчевская Л.П., д-р хим. наук, профессор СибГТУ

Киселев В.П., канд. хим. наук, доц. КрасГАСА

Общая, неорганическая и аналитическая химия: учеб. пособие /И.И. Головнева, О.В. Демина, Е.В. Грачева, В.А. Чихачев; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск. – 2006. – 158 с.

В первой части пособия приводятся лабораторные работы по разделам курса химии и общей химии с теоретической частью, примерами решения типовых задач, контрольными вопросами и заданиями.

Во второй части пособия изложен рациональный метод определения элементов или ионов, входящих в состав веществ. Даны качественный и количественный методы анализа. Предназначено для лабораторных занятий студентов нехимических специальностей.

ББК 24 я 73

© Головнева И.И., 2006
© Демина О.В., 2006
© Грачева Е.В., 2006
© Чихачев В.А., 2006
© Красноярский государственный
аграрный университет, 2006

ЧАСТЬ 1. ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВВЕДЕНИЕ

“Широко простирает химия руки свои в дела человеческие. Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся – везде обращаются перед очами нашими, успехи ее применения”. Эти слова великого М.В. Ломоносова в наши дни стали весьма очевидными. В современной жизни, особенно в производственной деятельности человека, химия играет исключительно важную роль. Нет почти ни одной отрасли производства, не связанной с применением химии. Этим и объясняется включение изучения химии в учебные планы всех сельскохозяйственных и технических учебных заведений. Непременным условием успешного изучения курса химии является выполнение студентами лабораторных работ. Лабораторные занятия имеют своей задачей глубокое усвоение законов и теоретических положений химии.

Эти занятия приносят студенту пользу лишь в том случае, если они выполняются сознательно, а не механически.

Поэтому в каждой лабораторной работе данного руководства имеется краткая теоретическая часть, содержащая необходимые сведения для осмысленного выполнения опытов, для понимания их химической и физико-химической сущности; примеры решения типовых задач по темам и контрольные вопросы и задания для самопроверки.

Руководство составлено согласно учебной программе по общей, неорганической и аналитической химии. Доступность рекомендуемых реактивов и простота оборудования, наличие небольшого раздела теории перед каждой работой позволяют надеяться, что настоящее руководство будет особенно полезным для студентов заочников.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Работа в химической лаборатории требует ответственного и осведомленного поведения. В противном случае не исключена возможность аварий и несчастных случаев, для предотвращения которых необходимо соблюдать правила работы в лаборатории.

1. Перед каждой лабораторной работой необходимо внимательно ознакомиться с теоретическим материалом, используя методиче-

ские разработки, конспекты лекций, учебники. Тогда лабораторные занятия будут полезными и продуктивными.

2. В химической лаборатории следует работать в халате. Запрещается находиться в лаборатории в верхней одежде, громко разговаривать, курить, принимать пищу, трогать приборы и установки, не относящиеся к данной работе.

3. Рабочее место необходимо содержать в чистоте, не загромождать посторонними предметами. Запрещается класть на рабочее место портфели, посторонние книги, свертки и т.д.

4. Не расходовать реактивов больше требуемого количества. Это дает экономию реактивов и времени. Выполняя работу, необходимо пользоваться реактивами только указанной концентрации.

5. Чтобы не спутать пипетки и пробирки со склянками с химическими реактивами, их следует немедленно возвращать на место после отбора требуемого количества реактивов. Если раствор взят в избытке и полностью не израсходован, запрещается выливать его обратно в склянку для предотвращения порчи реактивов.

6. Категорически запрещается проводить опыты, не предусмотренные программой.

7. По окончании работы вымыть химическую посуду, тщательно убрать рабочее место, выключить воду и электроприборы.

8. Аккуратно вести записи проведённых работ в лабораторном журнале. Если выполненный опыт не записан, не переходить к следующему. Не следует вести записи на отдельных листках, так как они могут потеряться, кроме того, это приводит к ненужной переписке и приучает к неряшливости. Рекомендуется следующая форма записи:

1. Дата выполнения и название лабораторной работы.

2. Номер опыта и его название. Уравнения реакций, расчеты, таблицы, графики.

3. Выводы.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ

1. Все опыты, связанные с применением или образованием ядовитых веществ, а также вредных паров и газов, разрешается проводить только в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией. В случае прекращения работы вентиляционных установок опыты должны быть немедленно прекращены.

2. Запрещается проводить опыты со взрывоопасными и огнеопасными смесями. Опыты со спиртовыми растворами следует проводить вдали от огня и с малыми количествами (1-2 мл).

3. При нагревании и кипячении растворов в пробирке необходимо пользоваться держателями и следить за тем, чтобы отверстие пробирки не было обращено в сторону самого работающего или соседа по рабочему столу. Это особенно важно соблюдать при нагревании концентрированных растворов кислот и щелочей.

4. Во избежание попадания брызг в лицо или глаза не следует наклоняться над сосудом, в котором происходит нагрев или кипение жидкости. При необходимости определить запах выделяющегося пара или газа – не вдыхать их непосредственно из рабочего сосуда, а лёгким движением руки направить газы к себе и осторожно вдохнуть.

5. При разбавлении концентрированных кислот и щелочей следует небольшими порциями вливать кислоту и щелочь в воду, а не наоборот, непрерывно перемешивая раствор.

ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ

1. При воспламенении горючей жидкости на одежде работающего необходимо немедленно погасить пламя, завернув пострадавшего в шерстяное одеяло, которое должно находиться в лаборатории.

2. При ожогах концентрированными растворами кислот обожженное место промывают сильной струей воды в течение 2-3 минут, затем 2-3%-м раствором соды, после чего накладывают марлевую повязку, смоченную 1-2%-м раствором перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи следует обратиться к врачу.

3. При ожогах концентрированными растворами щелочей обожженное место промывают большим количеством воды до тех пор, пока кожа не перестанет казаться скользкой, затем 1-2% - м раствором борной или уксусной кислот, после чего накладывают марлевую повязку, смоченную спиртовым раствором танина или 1-2% - м раствором перманганата калия.

4. При ожогах горячим металлом или стеклом обожженное место многократно смачивают раствором перманганата калия или спиртом, а затем смазывают мазью от ожогов.

5. При попадании кислоты, щелочи или других реактивов в глаза их следует промыть большим количеством воды и немедленно отправить пострадавшего к врачу.

б. При отравлении сероводородом, хлором, парами брома, оксида углерода (II) пострадавшего надо вывести на свежий воздух, а затем направить к врачу.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Выделение или поглощение энергии в ходе реакции зависит от соотношения количества энергии, затраченной на разрыв химических связей в исходных веществах и энергии, выделяющейся при образовании новых химических связей в продуктах реакции. Изучением превращения энергии в химических реакциях и способностью химических систем совершать полезную работу занимается химическая термодинамика.

Системой называется тело или группа тел, отделенных от окружающей среды воображаемой или реальной границей раздела. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем. В *изолированной* системе отсутствует обмен энергией и веществом, в *открытой* системе возможен обмен и энергией, и веществом, в *закрытой* системе возможен обмен энергией и невозможен обмен веществом.

Изменение свойств системы определяется термодинамическими параметрами состояния – давлением, концентрацией, температурой, объемом и др., и характеристическими функциями состояния – внутренней энергией U , энтальпией H , энтропией S и энергией Гиббса G . Характеристические функции состояния зависят только от начального и конечного состояния системы, но не от пути и способа, которыми это состояние достигнуто.

Энергетический эффект химической реакции возникает за счет изменения в системе внутренней энергии U . Внутренняя энергия U – это общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия.

Известны две формы передачи энергии от одной системы к другой. Упорядоченную форму передачи энергии называют *работой* (A), неупорядоченную – *теплотой* (Q). Количество работы, которое можно получить от системы в самых благоприятных условиях протекания

процесса, ограничено, в то время как ограничений по количеству теплоты в пределах общей суммы энергообмена не существует.

Обычно в ходе химической реакции теплота или поглощается из окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы возрастает ($\Delta U > 0$, эндотермические реакции), или выделяется в нее, в этих случаях внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta U < 0$, экзотермические реакции).

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии – *запас внутренней энергии системы остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой* (первый закон термодинамики). Для закрытых систем уравнение первого закона термодинамики имеет следующий вид:

$$Q = \Delta U + A.$$

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (на-пример, в открытой колбе) или при постоянном объеме (на-пример, в автокла-ве), т. е. являются соответственно изобарными или изохорными процессами.

В изохорном процессе ($V = \text{const}$) поглощенная системой теплота идет полностью на увеличение запаса внутренней энергии, поскольку работа расширения при постоянном объеме равна нулю:

$$A = P \cdot \Delta V = 0; \quad Q_v = \Delta U.$$

В изобарном процессе ($P = \text{const}$) совершается работа против внешнего (атмосферного) давления. Теплота, поглощенная в ходе реакции (Q_p), расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU и совершение работы:

$$A = P \cdot \Delta V, \quad Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad \text{или} \quad Q_p = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1).$$

Раскроем скобки и сгруппируем члены с одинаковыми индексами:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Сумму $U + PV$ называют энтальпией системы и обозначают буквой H . Энтальпия (теплосодержание системы) является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании или нагреве:

$$H = U + PV.$$

Следовательно, $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$, т. е. теплота, поглощенная системой при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы.

При эндотермических реакциях энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$), а при экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$).

Таким образом, в изохорном процессе тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы, а в изобарном процессе – изменению энтальпии системы. В термохимии принято, что в том случае, когда в результате реакции теплота выделяется, $\Delta Q > 0$, т. е.

$$Q_v = -\Delta U; \quad Q_p = -\Delta H.$$

Для того чтобы можно было сравнивать тепловые эффекты различных процессов, расчеты обычно относят к 1 молю вещества и условиям, принятым за стандартные: давление 101,3 кПа (1 атм.) и любая температура, чаще всего, 298 К (25 °С). Стандартные энергетические эффекты принято обозначать ΔH°_{298} , ΔU°_{298} (кратко ΔH° , ΔU°).

В термохимических расчетах используют термохимические уравнения. В них указывают тепловой эффект реакции, а также фазовое состояние и полиморфную модификацию компонентов реакции: г – газовое, ж – жидкое, к – кристаллическое, т – твердое, р – растворенное и др. Термохимическое уравнение горения ромбической серы в стандартных условиях имеет вид



Термохимические расчеты проводят, используя стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ. Стандартная энтальпия образования $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ – это тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых, находящихся в стандартном состоянии. Из определения следует, что стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразные кислород, водород, жидкий бром, ромбическая сера, графит и др.), приняты равными нулю. Тепловой эффект приведенной выше реакции является энтальпией образования SO_2 ; $\Delta H^\circ(SO_2) = -296,9$ кДж/моль. Стандартные энтальпии образования некоторых веществ приведены в табл. 1 приложения.

В основе термохимических расчетов лежит закон Г. И. Гесса (1840 г.): *тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния реагентов и продуктов реакции*. Для расчета тепловых эффектов химических реакций используют следствие из закона Гесса: *тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом числа молей участвующих в реакции веществ*, т. е.

$$\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{продуктов}) - \sum \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{исходных веществ}).$$

Реакцию, идущую без воздействия внешних факторов, называют самопроизвольной. Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов: 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией; 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т. е. состояния наибольшего беспорядка.

Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$). Еще в прошлом веке Бертло и Томсен утверждали, что самопроизвольно могут протекать экзотермические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, т. е. уменьшением энтальпии. Однако некоторые самопроизвольные процессы являются эндотермическими. Например, растворение солей в воде, плавление льда, испарение воды. Следовательно, уменьшение энтальпии не единственный фактор, определяющий возможность протекания реакции. Все приведенные выше самопроизвольные процессы сопровождаются переходом из упорядоченного состояния частиц в менее упорядоченное. *Степень беспорядка, или неупорядоченности, в системе характеризуется функцией состояния системы, называемой энтропией.* Энтропия является мерой вероятности состояния системы, ее величина пропорциональна логарифму термодинамической вероятности:

$$S = k \ln W,$$

где постоянная Больцмана $k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, W – термодинамическая вероятность состояния системы, т. е. число равновероятных микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. Макросостояние характеризуется определенными значениями параметров системы (температуры, давления, объема и т. д.); микросостояние характеризуется определенным состоянием каждой частицы, входящей в состав системы. Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру, обычно ее относят к 1 молю вещества (молярная энтропия) и выражают в Дж/моль · К.

В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии – это одна из формулировок второго начала термодинамики, определяющего направление самопроизвольного протекания процесса.

Энтропия возрастает при плавлении, растворении, кипении, диссоциации молекул и т. п. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимериза-

ция, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

Рассчитывают изменение стандартной энтропии по уравнению:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р.}} = \sum S^{\circ}_{\text{обр.}}(\text{продуктов}) - \sum S^{\circ}_{\text{обр.}}(\text{исходных веществ}).$$

Оба фактора – изменения энтальпии и энтропии – важны в оценке возможности совершения физического и химического превращения. Эти две величины объединены в уравнение:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

где ΔG – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал).

Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом ΔG° образования простого вещества принимают равной нулю. Изменение свободной энергии равно полезной максимальной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе.

Все самопроизвольные физические и химические превращения идут в направлении уменьшения энергии Гиббса. Они могут сопровождаться увеличением или уменьшением энтальпии и энтропии, но энергия Гиббса при этом всегда уменьшается. *Реакции, в которых $\Delta G < 0$ идут самопроизвольно в прямом направлении. Если $\Delta G > 0$, то самопроизвольно протекает обратная реакция, а при значении $\Delta G = 0$ – система находится в состоянии равновесия.*

$$\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} = \Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{х.р.}}$$

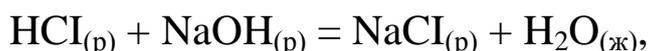
Как и в случае с $\Delta H_{\text{х.р.}}$ и $\Delta S_{\text{х.р.}}$, изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{обр.}}(\text{продуктов}) - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{обр.}}(\text{исходных веществ}).$$

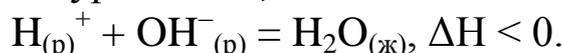
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации

Реакция между растворами сильной кислоты и сильного основания, например



может быть представлена после сокращения ионов натрия и хлора в виде краткого ионного уравнения, составляющего суть процесса:



Определение теплоты нейтрализации проводят в калориметрической установке.

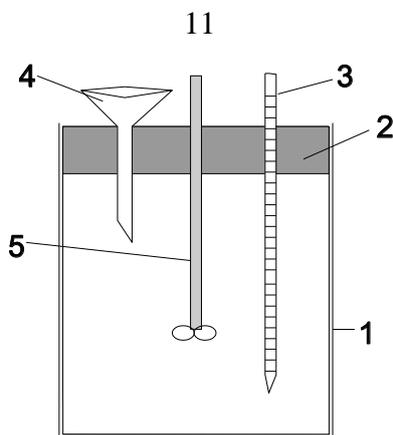


Рис. 1. Калориметрическая установка:

1 – сосуд Дьюара емкостью 250–300 мл; 2 – крышка сосуда с отверстиями; 3 – термометр с делениями до десятых долей градуса; 4 – небольшая воронка с широким тубусом; 5 – вертикальная мешалка

В калориметрический сосуд налейте 25 мл 1М раствора гидроксида калия или натрия. Опустите в раствор щелочи (не касаясь дна сосуда) термометр и измерьте температуру раствора с точностью до 0,1 °С.

В стакан налейте 25 мл 1М раствора хлороводородной кислоты и измерьте ее температуру (при хранении растворов щелочи и кислоты в одном помещении их температуры одинаковы). Быстро, но осторожно вылейте раствор хлороводородной кислоты через стеклянную воронку в сосуд со щелочью и, перемешивая раствор мешалкой, наблюдайте за повышением температуры. Измерьте максимальную температуру раствора с точностью до 0,1 °С. Определите количество теплоты (кДж), выделившейся при нейтрализации 25 мл 1М раствора HCl щелочью по формуле: $Q = mC\Delta t$. Массу кислоты и щелочи рассчитайте как произведение объема раствора на плотность, а теплоемкость приравняйте к теплоемкости воды, т. е. 4,184 Дж/г · град:

$$Q = (m_{\text{HCl}} + m_{\text{NaOH}}) \cdot 4,184 \cdot \Delta t, \text{ Дж.}$$

Сделайте перерасчет теплового эффекта на один моль кислоты, учитывая, что 25 мл 1М раствора хлороводородной кислоты содержит 0,025 моля HCl, т. е. найдите $\Delta H_{\text{x.p.}}^{\circ} = -Q_{\text{x.p.}}$

По закону Гесса рассчитайте теоретическое значение теплового эффекта реакции нейтрализации (см. табл. 1.1).

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{исходных веществ}),$$

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^{\circ} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - (\Delta H_{\text{H}^+}^{\circ} + \Delta H_{\text{OH}^-}^{\circ}).$$

Определите относительную ошибку опыта X в процентах по формуле

$$X = (\Delta H_{\text{эксп.}} - \Delta H_{\text{расчетн.}} / \Delta H_{\text{эксп.}}) \cdot 100, \%.$$

Опыт 2. Влияние температуры на направления химической реакции

Рассмотрим реакцию образования димера диоксида азота из диоксида

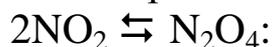


Рассчитайте изменение стандартной энтальпии реакции:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{исходных веществ}).$$

Ориентируясь на знак и величину ΔH реакции, предскажите вероятное направление вышеуказанной реакции (в прямом или обратном направлениях).

Рассчитайте изменение стандартной энтропии в реакции



$$\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum \Delta S_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum \Delta S_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{исходных веществ}).$$

Ориентируясь на знак и величину $\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ}$, предскажите вероятное направление самопроизвольного течения реакции в сторону образования N_2O_4 или NO_2 .

Чтобы учесть влияние обоих факторов (ΔH и ΔS) на направление реакции $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$, вычислите изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{х.р.}}$) по уравнению

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \Delta H_{\text{х.р.}} - T \cdot \Delta S_{\text{х.р.}}$$

По величине и знаку ΔG реакции предскажите состояние газовой смеси (смещение равновесия в сторону образования NO_2 или N_2O_4).

Как нужно изменить температуру (понизить или повысить), чтобы увеличить выход NO_2 , N_2O_4 ?

Подтвердите теоретические расчеты экспериментальными данными. Поместите сосуд с газовой смесью ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$) в тающий лед (рис. 2). Отметьте изменение окраски, смещение равновесия в сторону образования N_2O_4 – бесцветного газа. Затем опустите этот сосуд с газовой смесью в кипящую воду. Отметьте изменение окраски: усиление красно-бурой окраски.

Рассчитайте температуру, при которой наступает химическое равновесие. По результатам расчетов составьте таблицу. В последней графе стрелкой покажите смещение равновесия реакции при изменении температуры.

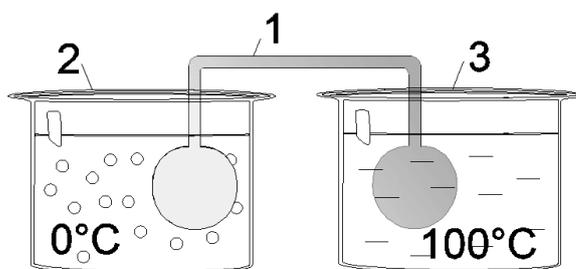


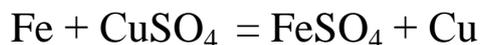
Рис. 2. Установка для определения направления химической реакции
1 – сосуд с газовой смесью ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$); 2 – стакан со льдом; 3 – стакан с кипящей водой

Результаты расчетов по определению направления реакции

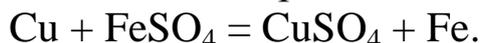
T, °C	T, K	$\Delta H_{\text{x.p.}}$, кДж	$\Delta S_{\text{x.p.}}$, Дж/К	$\Delta G_{\text{x.p.}}$, кДж	Направление реакции
25					
0					
100					

Опыт 3. Определение направления окислительно-восстановительной реакции восстановления ионов меди железом

Возьмите два стакана объемом 250–500 мл. В один стакан налейте раствор сульфата меди (II), в другой – раствор сульфата железа (II). Опустите в стакан с раствором CuSO_4 железную пластину на 5–10 секунд (перед опытом тщательно вычистите пластину наждачной бумагой). В другой стакан с раствором FeSO_4 опустите медную пластину. В каком стакане произошла реакция (наблюдайте изменение поверхности пластины)? Проведите термо-динамические расчеты, подтверждающие возможность взаимодействия по уравнению



и опровергающие возможность реакции по уравнению



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

Вычислите теплоту образования оксида железа, исходя из уравнения

$$8\text{Al} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}, \quad \Delta H^0 = -3326 \text{ кДж.}$$

Энтальпия образования оксида алюминия равна -1669 кДж/моль.

Решение

В основе термохимических расчетов лежит следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{продуктов}} - \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{исходных веществ}}$$

Распишем тепловой эффект реакции восстановления железа, используя это следствие:

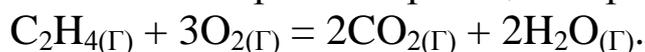
$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (9 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}) + 4 \cdot \Delta H^0(\text{Al}_2\text{O}_3)) - (8 \cdot \Delta H^0(\text{Al}) + 3 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)).$$

Поскольку энтальпии образования простых веществ равны нулю, а тепловой эффект реакции и энтальпия образования оксида алюминия даны в условии задачи, то можно рассчитать энтальпию образования оксида железа.

$$\begin{aligned} -3326 &= [9 \cdot 0 + 4 \cdot (-1669)] - (8 \cdot 0 + 3\Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)), \\ \Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) &= \frac{4 \cdot (-1669) + 3326}{3} = -1116,7 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 2

Вычислите изменение энтропии в реакции горения этана:



Решение

Термодинамическая функция энтропия (S) характеризует возможные состояния вещества и их непрерывные изменения. Чем больше таких изменений, тем больше беспорядок в системе, количественной характеристикой которого и служит энтропия.

Энтропия, как и энтальпия, является функцией состояния, т. е. подчиняется закону Гесса и следствию из него:

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = \sum n S^0_{\text{продукт.}} - \sum n S^0_{\text{исход. веществ.}}$$

По условию задачи нужно вычислить ΔS^0 реакции горения этана. Для этого из таблицы выпишем энтропии образования веществ и подставим их в уравнение:

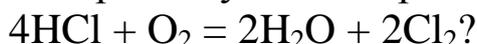
Вещество	C_2H_4 (Г)	O_2 (Г)	CO_2 (Г)	H_2O (Г),
S^0 , Дж/моль · К	219,45	205,03	213,65	188,72,

$$\Delta S^0_{x.p.} = [2S^0(H_2O) + 2S^0(CO_2)] - [S^0(C_2H_4) + 3S^0(O_2)] =$$

$$= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 213,65) - (219,45 + 3 \cdot 205,03) = -29,80 \text{ Дж/К.}$$

Пример 3

Возможна ли в стандартных условиях реакция



Решение

Для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, введена термодинамическая функция ΔG – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), определяющая влияние энтальпии и энтропии на ход реакции. Энергия Гиббса является функцией состояния системы и расчет ее ведут по формуле:

$$\Delta G^0_{x.p.} = \Delta H^0_{x.p.} - T \Delta S^0_{x.p.}$$

По знаку и величине энергии Гиббса можно судить о направлении реакции. Если $\Delta G^0 < 0$, возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Чтобы ответить на вопрос, поставленный в условии задачи, необходимо рассчитать энергию Гиббса реакции горения хлороводорода. Выпишем из справочных таблиц необходимые данные:

Вещество	HCl (Г)	O_2 (Г)	Cl_2 (Г)	H_2O (Г),
ΔH^0 , кДж/моль	-92,31	0	0	-241,83,
S^0 , Дж/моль · К	-186,68	205,03	222,95	188,72,

$$\Delta H^0_{x.p.} = [2\Delta H^0(H_2O) + 2\Delta H^0(Cl_2)] - [4\Delta H^0(HCl) + \Delta H^0(O_2)] =$$

$$= [(2 \cdot (-241,83) + 2 \cdot 0) - [4 \cdot (-92,31) + 0]] = -112 \text{ кДж,}$$

$$\Delta S^0_{x.p.} = [2S^0(H_2O) + 2S^0(Cl_2)] - [4S^0(HCl) + 3S^0(O_2)] =$$

$$= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 222,95) - (4 \cdot 186,68 + 205,03) = -130 \text{ Дж/К} =$$

$$-0,13 \text{ кДж/К,}$$

$$\Delta G^0_{x.p.} = \Delta H^0_{x.p.} - T\Delta S^0_{x.p.},$$

$$\Delta G^0_{x.p.} = (-112) - 298 \cdot (-0,13) = -73,36 \text{ кДж.}$$

Энергия Гиббса химической реакции меньше нуля, следовательно, в стандартных условиях эта реакция возможна.

Пример 4

При какой температуре наступит равновесие в системе $\text{BaO}_{(\text{кр.})} + 0,5 \text{O}_{2(\text{Г})} \rightleftharpoons \text{BaO}_{2(\text{кр.})}$, если $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = -81,51$ кДж, а $\Delta S^0_{\text{х.р.}} = -0,11$ кДж/К?

Решение

В состоянии равновесия энергия Гиббса равна нулю, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, если $\Delta G = 0$, то $\Delta H = T\Delta S$. Из этого равенства можно рассчитать температуру, при которой наступит равновесие в системе:

$$T_p = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}; \quad T_p = \frac{-81,51}{-0,11} = 731,9 \text{ К или } 458,9 \text{ }^\circ\text{С.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какие из следующих термодинамических функций относятся к функциям состояния системы: теплота, энтальпия, энтропия, работа расширения газа, свободная энергия Гиббса?

2. Какой смысл имеют знаки «плюс» или «минус» перед термодинамическими функциями: энтальпией, теплотой, работой, энтропией?

3. Опишите способ определения стандартной энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Объясните, почему результаты нейтрализации гидроксида натрия азотной, хлороводородной и серной кислотами одинаковы, но отличаются от результатов нейтрализации уксусной кислотой?

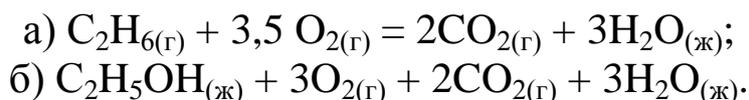
4. Сформулируйте первый закон термодинамики. Изменение теплоты реакции можно выразить через величины ΔH и ΔU . В чем различие между ними? Напишите уравнение связи ΔH и ΔU .

5. Величину ΔH или ΔU целесообразнее использовать при изучении химических реакций. Почему?

6. Сформулируйте закон Гесса, следствие из закона Гесса.

7. При образовании 1 моля газообразного HF выделилось 270,7 кДж теплоты. Чему равна стандартная энтальпия образования фтороводорода?

8. Вычислите изменение стандартной энтальпии при 298 К реакций:



9. В смеси, состоящей из 22,4 л фтора и 44,8 л водорода, произошла реакция. Определите изменение стандартной энтальпии реакции.

10. Найдите знак изменения энтропии в следующих процессах:

- а) сгорание водорода;
- б) конденсация водяного пара;
- в) разложение воды на водород и кислород;
- г) испарение ацетона;
- д) замерзание воды;
- е) растворение хлорида калия в воде;

и знак изменения энтропии в следующих реакциях:

- а) $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})}$;
- б) $\text{COCl}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$;
- в) $\text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{PCl}_{5(\text{г})}$;
- г) $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$.

11. Растворение гидроксида натрия в воде сопровождается увеличением температуры, при растворении же нитрата аммония температура уменьшается. В чем дело?

12. Для каких условий справедливо соотношение $\Delta H = T \cdot \Delta S$? При каких условиях это не так?

13. Вычислите стандартную энтропию испарения воды при условии, что $\Delta H_{\text{исп.}} = 41,0$ кДж/моль.

14. Возможна ли при комнатной температуре (298 К) реакция $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$, если $\Delta H_{\text{х.р.}} = -185$ кДж/моль и $\Delta S_{\text{х.р.}} = 20$ Дж/моль · К.

15. Вычислите величину изменения стандартной энергии Гиббса и определите возможность протекания реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при температурах 300 и 800 К.

16. Изменением какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания процесса:

- а) при постоянном давлении и температуре;
- б) в изолированной системе?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Раздел химии, изучающий закономерности протекания химических реакций, называется химической кинетикой.

Скоростью химических реакций называется изменение концентрации реагирующих (или продуктов реакции) веществ в единицу времени.

Скорость химических реакций зависит от ряда факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, наличия катализатора, степени дисперсности и т.д. Зависимость скорости реакции от концентрации определяется законом действия масс: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Так, для реакции $aA + bB = cC + dD$ закон действия масс выражается следующим образом:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b,$$

где $[A]$, $[B]$ – концентрации веществ; a , b – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции; k – константа скорости реакции, равная скорости реакции при концентрации веществ, равной единице. Значение константы скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, от температуры и от присутствия катализатора, но не зависит от концентраций веществ. В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твёрдой фазе, обычно представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости. Например, для реакции горения угля $C(т) + O_2(г) = CO_2(г)$ закон действия масс запишется так

$$V = k^1 \cdot \text{const} [O_2] = k[O_2],$$

где $k = k^1 \cdot \text{const}$.

Зависимость скорости химической реакции от температуры приближенно подчиняется *правилу Вант-Гоффа*, согласно которому повышение температуры на каждые 10°C увеличивает скорость химических реакций в 2 – 4 раза. Эта зависимость математически выражается следующим уравнением:

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

где Vt_2 – скорость химической реакции после повышения температуры; Vt_1 – скорость химической реакции до повышения температуры; t_1 и t_2 – начальная и конечная температуры соответственно; γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Скорость химической реакции очень сильно возрастает при повышении температуры. Это связано с тем, что элементарный акт химической реакции протекает не при всяком столкновении реагирующих молекул: реагируют только те молекулы (*активные молекулы*), которые обладают достаточной энергией, чтобы разорвать или ослабить связи в исходных частицах и тем самым создать возможность образования новых молекул. Поэтому каждая реакция характеризуется определенным энергетическим барьером; для его преодоления необходима *энергия активации* – некоторая избыточная энергия (по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре), которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение было эффективным, т. е. привело бы к образованию нового вещества. Энергию активации (E_a) выражают в кДж/моль. С ростом температуры число активных молекул быстро увеличивается, что приводит к резкому возрастанию скорости реакции.

Скорость химической реакции возрастает в присутствии катализатора (вещества, не расходующегося в ходе реакции, но влияющего на ее скорость). В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы. Действие катализатора объясняется тем, что при его участии возникают нестойкие промежуточные соединения (*активированные комплексы*), распад которых приводит к образованию продуктов реакции. При этом энергия активации резко понижается и активными становятся некоторые молекулы, энергия которых была недостаточна для осуществления реакции в отсутствие катализатора. В результате общее число активных молекул возрастает и скорость реакции увеличивается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации

1. Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой.

Для проведения опыта готовят два раствора: раствор тиосульфата натрия и серной кислоты. В результате реакции между серной кислотой и тиосульфатом натрия образуется сера, выделяющаяся в виде мути.

Уравнение реакции:



Необходимо замерить по секундомеру время от момента сливания растворов до появления едва заметной мути серы. Зная время протекания реакции t , можно определить скорость реакции по величине, обратной времени:

$$V = 1/t.$$

На стенках восьми сухих и чистых пробирок поставить восковым карандашом номера: 1, 2, 3, 4, 1¹, 2¹, 3¹, 4¹. В первые четыре пробирки налейте из бюретки по 6 мл раствора серной кислоты. В другие четыре пробирки налейте указанное в таблице количество миллилитров раствора тиосульфата натрия и воды. Приведенную ниже таблицу перепишите в лабораторный журнал.

Вылейте содержимое пробирки 1¹ в пробирку 1 и тотчас же включите секундомер. Перемешайте растворы, зажав отверстие пробирки большим пальцем и опрокидывая вверх дном и обратно. Как только заметите появление мути (осадка), выключите секундомер. Данные запишите, а таблицу. Проведите аналогичные опыты во всех остальных пробирках. По полученным данным постройте на миллиметровой бумаге график зависимости скорости реакции от концентрации и вклейте в журнал.

Номера пробирок	Число мл		Номера пробирок	Число мл	Время появления мути, t (с)	Относительная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, x	Скорость в условных единицах $V = (100 \cdot x)/t$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O		H_2SO_4			
1 ¹	6	0	1	6		1	
2 ¹	4	2	2	6		2/3	
3 ¹	3	3	3	6		1/2	
4 ¹	2	4	4	6		1/3	

2. Взаимодействие хлорида железа (III) с йодидом калия.

Хлорид железа (III) с йодидом калия реагирует по уравнению:



В одну пробирку налить из бюретки 8 мл раствора йодида калия, во вторую – 4 мл раствора йодида калия и 4 мл воды, в третью – 2 мл раствора йодида калия и 6 мл воды.

Таким образом, при одинаковом общем объеме растворов концентрация йодида калия в пробирках будет в отношении 1:2:4. В каждую пробирку добавить по 2 мл крахмала. В каждую пробирку быстро внести по 2 капли раствора хлорида железа (III), включив секундомер. Следить за появлением синей окраски в растворах. Результаты наблюдения записать в таблицу:

Но- мера про- би- рок	Объем, мл			Раствор FeCl ₃ , капель	Относи- тельная концентра- ция KI, x	Продол- житель- ность ре- акции t, с	Условная скорость реакции $V = (100 \cdot x) / t$
	KI	H ₂ O	Крах- мал				
1	8	–	2	2	1		
2	4	4	2	2	0,5		
3	2	6	2	2	0,25		

3. Взаимодействие иодата натрия с сульфитом натрия. Процесс окисления сульфита натрия иодатом натрия выражается общим уравнением:



В первую пробирку внести 4 капли 0,02н раствора иодата натрия и 12 капель дистиллированной воды, во вторую пробирку 8 капель этого же раствора иодата натрия и 8 капель воды. Таким образом, во втором случае концентрация иодата натрия будет в два раза больше, чем в первом.

Внести две капли приготовленной восстановительной смеси (раствор сульфита натрия и серной кислоты + свежеприготовленный крахмал) в пробирку 1. По секундомеру замеряем время от момента добавления восстановительной смеси до появления в растворе синей окраски и записываем в таблицу. То же самое проделываем и во второй пробирке. Сопоставьте различие в концентрации иодата натрия с различием времени течения реакции (появления окраски) в пробирках 1 и 2.

Но- ме- ра про- би- рок	Число ка- пель NaIO ₃	Число капель H ₂ O	Число капель восста- нови- тельной смеси	Общий объем раствора (число капель)	Концен- трация NaIO ₃ , x	Время появ- ления синей окраски t, с	Скорость реакции $V = (100 \cdot x) / t$
1	4	12	2	18	1		
2	8	8	2	18	2		

Опыт 2. Влияние катализатора на скорость реакции

1. Каталитическое разложение пероксида водорода. В пробирку налейте 2-3 мл 3% раствора пероксида водорода. Отметьте, что в обычных условиях заметного разложения пероксида водорода не наблюдается. На кончике шпателя добавьте в пробирку немного диоксида марганца. Наблюдайте энергичное выделение газа и с помощью тлеющей лучинки убедитесь, что это кислород. Запишите уравнение реакции разложения пероксида водорода.

2. Каталитическое восстановление железа (III).

В две пробирки внести по 10 капель 0,5н раствора роданида калия и по одной капле 0,5н раствора хлорида железа (III).

В одну из пробирок добавить 1 каплю 1н раствора сульфата меди. В обе пробирки внести по 10 капель раствора тиосульфата калия. Наблюдайте различную скорость обесцвечивания растворов, которое происходит вследствие восстановления железа (III) до железа (II) тиосульфатом калия (натрия):



3. Каталитическое влияние воды на реакцию взаимодействия алюминия с водой.

На асбестовую сетку насыпьте 4г порошка алюминия и 0,5г мелко растертого сухого йода, тщательно перемешайте. Отметьте, что реакция практически не идет. Добавьте 1-2 капли воды. Составьте уравнение реакции.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

Как изменится скорость реакции образования аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, если увеличить давление в системе в два раза и увеличить объем газовой смеси в три раза?

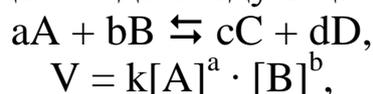
Решение

Для того чтобы началась химическая реакция, необходимо выполнение условия $\Delta G < 0$. Это условие необходимо, но недостаточно. Оно указывает на то, что нет энергетического запрета на протекание реакции, однако скорость ее может быть настолько мала, что реакция практически не идет.

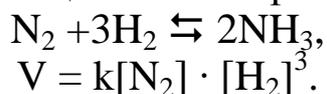
Скорость химической реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема:

$$V = \pm \frac{dc}{dt}.$$

По условию задачи меняются объем и давление в системе, которые тесно связаны с изменением концентрации компонентов реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражает закон действия масс (з.д.м.). Аналитическая запись закона для реакции в общем виде следующая:



где k – константа скорости реакции, равная скорости реакции при концентрации компонентов, равной единице. Запишем уравнение реакции и по закону действующих масс выразим скорость реакции:



Чтобы увеличить давление в системе в два раза, можно в два раза уменьшить объем, при этом во столько же раз увеличится концентрация каждого компонента, и скорость реакции в этих случаях будет представлена формулой

$$V' = k' [2N_2] \cdot [2H_2]^3 = k' \cdot 16 [N_2][H_2]^3.$$

Найдем отношение скоростей реакций до и после увеличения давления:

$$\frac{V'}{V} = \frac{k' \cdot 16 [N_2] \cdot [H_2]^3}{k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3} = 16.$$

Таким образом, при увеличении давления в два раза скорость реакции увеличится в 16 раз.

Увеличение объема газовой смеси в три раза равносильно уменьшению концентрации компонентов во столько же раз, и скорость реакции будет представлена формулой

$$V' = k' \left[\frac{N_2}{3} \right] \cdot \left[\frac{H_2}{3} \right]^3 = k' \frac{1}{81} [N_2] \cdot [H_2]^3.$$

Найдем отношение скоростей до и после увеличения объема:

$$\frac{V'}{V} = \frac{k' \cdot 1 \cdot \overline{N_2} \cdot \overline{H_2}^3}{k' \cdot 81 \cdot \overline{N_2} \cdot \overline{H_2}^3} = \frac{1}{81}.$$

Итак, при увеличении объема газовой смеси в три раза скорость химической реакции уменьшится в 81 раз.

Пример 2

Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, зная, что с повышением температуры на 60° С скорость возрастает в 128 раз.

Решение

Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается эмпирическим правилом Вант-Гоффа: «При повышении температуры на каждые 10°С скорость большинства реакций увеличивается в два – четыре раза».

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{(t_2 - t_1) / 10},$$

где V_{t_2} – скорость реакции при температуре t_2 ; V_{t_1} – скорость реакции при температуре t_1 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{(t_2 - t_1) / 10}; \quad 128 = \gamma^{60/10}; \quad 128 = \gamma^6; \quad \gamma = 2.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называется скоростью химической реакции (средней, истинной), каковы единицы измерения скорости?
2. Какую зависимость дает закон действия масс? Сформулируйте его и дайте математическую запись закона для конкретных реакций: а) реакции синтеза аммиака; б) реакции окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI).
3. Как зависит скорость химических реакций от температуры? Дайте понятия энергии активации и активных молекул.
4. Что такое катализ? В чем заключается суть действия катализатора? Дайте понятие гомогенного и гетерогенного катализа.
5. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 20°С до 80°С? Температурный коэффициент равен двум.
6. Как изменится скорость реакции образования аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, если увеличить давление в три раза?

7. Окисление аммиака идет по уравнению:

$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$. Через некоторое время концентрации веществ стали равными: $[\text{NH}_3] = 0,09$ моль/литр, $[\text{O}_2] = 0,002$ моль/литр, $[\text{NO}] = 0,003$ моль/литр. Вычислите концентрацию водяного пара в этот момент и исходные концентрации аммиака и кислорода.

Ответ: $[\text{H}_2\text{O}] = 0,0045$ моль/литр, $[\text{NH}_3]$ исх. = $0,093$ моль/литр, $[\text{O}_2]$ исх. = $0,0057$ моль/литр.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В химии известно множество реакций, протекающих как в прямом, так и в обратном направлениях. Такие реакции называются *обратимыми*. При протекании химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются; в соответствии с законом действующих масс это приводит к уменьшению скорости прямой реакции. Одновременно появляются продукты реакции, и их концентрация увеличивается, следовательно, с течением времени скорость обратной реакции будет возрастать. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, устанавливается *динамическое химическое равновесие* ($v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$). В общем виде химическую реакцию можно изобразить следующим образом: $m\text{A} + n\text{B} = p\text{C} + g\text{D}$. Константа равновесия этой реакции выражается так:

$$K = \frac{[\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^g}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n}.$$

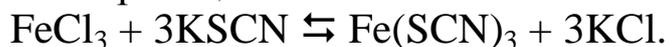
Здесь K – *константа равновесия реакции*. Концентрации, входящие в выражение константы равновесия, называются *равновесными концентрациями*. Константа равновесия – постоянная при данной температуре величина, выражающая соотношение между равновесными концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель). Чем больше константа равновесия, тем "глубже" протекает реакция, т. е. тем больше выход продуктов.

Равновесие химических реакций смещается с изменением концентрации, температуры, давления и других факторов. Закономерность смещения химического равновесия определяется известным принципом Ле-Шателье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

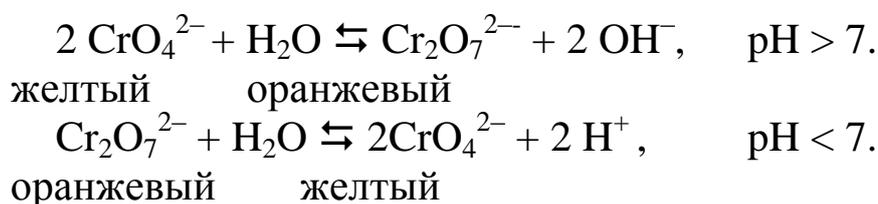
Смещение равновесия при изменении концентрации рассмотрим на примере обратимой реакции:



Из веществ этой реакции только роданид железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ окрашен в красный цвет. Поэтому всякое изменение его концентрации сказывается на интенсивности изменения окраски раствора. Это позволяет наблюдать, в каком направлении смещается равновесие при изменении концентрации реагирующих веществ. Смешайте в стакане 10 мл 0,02н раствора хлорида железа (III) и 10 мл 0,02н раствора роданида калия. Разлейте полученную смесь в 4 пробирки. Прилейте в первую пробирку 0,5-1 мл насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую – 0,5-1 мл насыщенного раствора роданида калия, в третью – несколько кристаллов хлорида калия. Перемешайте содержимое пробирок стеклянной палочкой. Сравните окраску растворов в трех пробирках с окраской исходного раствора в четвертой пробирке. Как изменилась концентрация роданида железа (III) в каждой из трех пробирок? По изменению интенсивности окраски определите направление смещения равновесия. Объясните наблюдаемое явление на основе принципа Ле Шателье. Результаты опытов запишите в таблицу:

Добавленный раствор	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия (вправо, влево)	Изменение концентрации компонентов (увеличение, уменьшение)			
			$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	KCl	KSCN	FeCl_3

Опыт 2. Смещение химического равновесия при изменении среды (кислой или щелочной) Изучение влияние кислотности среды на положение гомогенного химического равновесия проводится на примере взаимного превращения хромат- и дихромат ионов



Хромат-ионы CrO_4^{2-} существуют преимущественно в нейтральных и щелочных средах, дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – в кислотных.

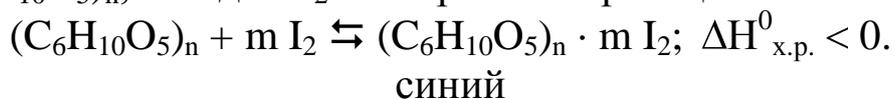
Две пробирки на 1/4 наполните раствором дихромата калия, другие две – раствором хромата калия. Отличаются ли они по цвету?

В одну из пробирок с раствором дихромата калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прилейте 1-2 мл 2н раствора гидроксида калия. Вторая пробирка служит для сравнения. Заметна ли разница в окраске?

В одну из пробирок с раствором хромата калия, K_2CrO_4 прилейте 1-2 мл 2н раствора серной кислоты. Как изменяется цвет раствора? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

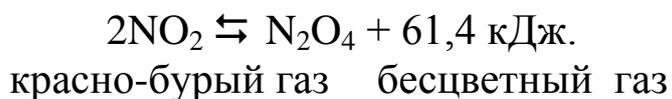
Опыт 3. Влияние температуры на химическое равновесие

1. Влияние температуры на смещение равновесия изучается на процессе образования соединения включения (или клатратного соединения) между крахмалом, состав которого можно выразить формулой $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, и йодом I_2 по обратимой реакции:



В две пробирки налейте по 2-3 мл раствора крахмала и по 1-2 капли раствора йода (до появления синей окраски). Нагрейте одну из пробирок и наблюдайте изменение окраски. Затем охладите пробирку водой из-под крана – синее окрашивание появляется вновь. Объясните наблюдаемое явление на основе принципа Ле-Шателье.

2. Рассмотрим реакцию образования димера диоксида азота из диоксида:



Состояние равновесия этой реакции в сильной степени зависит от температуры. Прибор, в котором изучается смещение равновесия, состоит из двух круглых стеклянных баллонов, соединенных между собой стеклянной трубкой и заполненных диоксидом азота. Один баллон прибора опустите в стакан горячей воды, другой в стакан с тающим льдом (см. рис. 2). Отметьте изменение окраски, смещение равновесия при нагревании в сторону образования красно-бурого димера диоксида азота, при охлаждении – в сторону образования бесцветного диоксида азота.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

Окисление аммиака идет по уравнению $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$.

Через некоторое время концентрации веществ стали равными (моль/л):

$$[\text{NH}_3]_{\tau} = 0,009; \quad [\text{O}_2]_{\tau} = 0,002; \quad [\text{NO}]_{\tau} = 0,003.$$

Вычислите концентрацию водяного пара в этот момент и исходные концентрации аммиака и кислорода.

Решение

До начала реакции концентрации продуктов равны нулю, а через некоторое время концентрация $[\text{NO}]$ стала равной 0,003 моль/л, т. е.

$$[\text{NO}]_{\tau} = \Delta[\text{NO}] = 0,003.$$

Изменение концентрации компонентов реакции происходит в строгом соответствии со стехиометрическим соотношениями, т. е. коэффициентами уравнения. Тогда

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\tau} = \Delta[\text{H}_2\text{O}],$$

$$\Delta[\text{H}_2\text{O}] : \Delta[\text{NO}] = 6 : 4,$$

$$\Delta[\text{H}_2\text{O}] : 0,003 = 6 : 4,$$

$$\Delta[\text{H}_2\text{O}] = (6 \cdot 0,003) : 4 = 0,0045 \text{ моль/л},$$

$$\Delta[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_{\tau} = 0,0045 \text{ моль/л}.$$

Чтобы найти исходные концентрации аммиака и кислорода, необходимо рассчитать их убыль в ходе реакции и сложить с конечной концентрацией $[\text{NH}_3]_{\tau}$ и $[\text{O}_2]_{\tau}$:

$$\Delta[\text{NH}_3] : \Delta[\text{NO}] = 4 : 4; \Rightarrow \Delta[\text{NH}_3] = (0,003 \cdot 4) : 4 = 0,003 \text{ моль/л};$$

$$\Delta[\text{NH}_3] : 0,003 = 4 : 4; \quad \Delta[\text{H}_2\text{O}] : \Delta[\text{O}_2] = 6 : 5;$$

$$\Rightarrow \Delta[\text{O}_2] = (0,0045 \cdot 5) : 6 = 0,00375 \text{ моль/л}; \quad 0,0045 : \Delta[\text{O}_2] = 6 : 5.$$

Отсюда

$$[\text{NH}_3]_{\text{исх.}} = [\text{NH}_3]_{\tau} + \Delta[\text{NH}_3] = 0,009 + 0,003 = 0,012 \text{ моль/л};$$

$$[\text{O}_2]_{\text{исх.}} = [\text{O}_2]_{\tau} + \Delta[\text{O}_2] = 0,02 + 0,00375 = 0,0238 \text{ моль/л}.$$

Пример 2

Равновесие системы $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ установилось, когда концентрации компонентов (моль/л) были: $[\text{SO}_2]_{\text{равн.}} = 0,6$; $[\text{O}_2]_{\text{равн.}} = 0,24$; $[\text{SO}_3]_{\text{равн.}} = 0,21$.

Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации кислорода и диоксида серы.

Решение

Химическим равновесием называется такое состояние, когда скорости прямой и обратной реакций равны. В условии задачи даны равновесные концентрации. Поэтому сразу можно рассчитать константу химического равновесия для реакции:

$$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3;$$

$$K = [\text{SO}_3]^2 / [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = 0,21^2 / 0,6^2 \cdot 0,24 = 0,51.$$

Чтобы рассчитать исходные концентрации кислорода и диоксида серы, необходимо найти, сколько этих компонентов было израсходовано на получение 0,21 моля оксида серы (VI) и сложить с равновесными концентрациями. Согласно уравнению реакции для получения 2 молей оксида серы (VI) требуется 2 моля диоксида серы, а для получения 0,21 моля оксида серы (VI) – X молей диоксида серы. Отсюда

$$X = 0,21 \cdot 2 / 2 = 0,21 \text{ моля.}$$

Итак, $[\text{SO}_2]_{\text{изр.}} = 0,21$ моль/л.

На получение SO_3 было израсходовано 0,21 моля SO_2 , тогда

$$[\text{SO}_2]_{\text{исх.}} = [\text{SO}_2]_{\text{равн.}} + [\text{SO}_2]_{\text{изр.}} = 0,6 + 0,21 = 0,81 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{SO}_2]_{\text{исх.}} = 0,81 \text{ моль/л.}$$

Для получения 2 молей SO_3 требуется 1 моль O_2 . Для получения 0,21 моля SO_3 – X молей O_2 .

$X = (0,21 \cdot 1) / 2 = 0,105$ молей. Итак, $[\text{O}_2]_{\text{изр.}} = 0,105$ моль/л.

$$[\text{O}_2]_{\text{исх.}} = [\text{O}_2]_{\text{равн.}} + [\text{O}_2]_{\text{изр.}} = 0,24 + 0,105 = 0,345 \text{ моль/л.}$$

Пример 3

В каком направлении сместится равновесие в реакциях:

1. $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}; \quad \Delta H^0 = -41,84 \text{ кДж};$
2. $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}; \quad \Delta H^0 = 92,40 \text{ кДж};$
3. $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}; \quad \Delta H^0 = -20,50 \text{ кДж.}$

при повышении температуры, понижении давления и увеличении концентрации водорода?

Решение

Химическое равновесие в системе устанавливается при постоянстве внешних параметров (P , C , T и др.). Если эти параметры меняются, то система выходит из состояния равновесия и начинает преобладать прямая или обратная реакции. Влияние различных факторов на смещение равновесия отражено в принципе Ле-Шателье: *«Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится»*. Используем этот принцип для решения задачи.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, т. е. реакции, идущей с поглощением тепла. Первая и третья реакции – экзотермические ($\Delta H^0 < 0$), следовательно, при повышении температуры равновесие сместится в сторону обратной реакции, а во второй реакции ($\Delta H^0 > 0$) – в сторону прямой реакции.

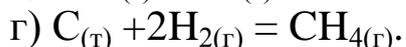
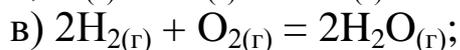
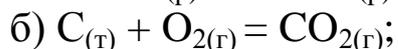
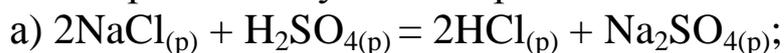
При понижении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молей газов, то есть в сторону большего давления. В первой и третьей реакциях в левой и правой частях уравнения одинаковое число молей газов (2–2 и 1–1 соответственно). Поэтому изменение давления не вызовет смещения равновесия в системе. Во второй реакции в левой части 4 моля газов, в правой – 2 моля, поэтому при понижении давления равновесие сместится в сторону обратной реакции.

При увеличении концентрации компонентов реакции равновесие смещается в сторону их расхода. В первой реакции водород находится в продуктах и увеличение его концентрации усилит обратную реакцию, в ходе которой он расходуется. Во второй и третьей реакциях водород входит в число исходных веществ, поэтому увеличение его концентрации смещает равновесие в сторону прямой реакции, идущей с расходом водорода.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какие реакции называются обратимыми? Что такое химическое равновесие? Константа равновесия?
2. Каковы особенности математической записи константы равновесия для гетерогенных реакций?

3. Напишите выражение для константы равновесия следующих обратимых реакций с учетом агрегатного состояния вещества:



4. Равновесие системы $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{3(г)}$ установилось, когда концентрации компонентов были (моль/л): $[\text{SO}_2]_{\text{равн.}} = 0,6$; $[\text{O}_2]_{\text{равн.}} = 0,24$; $[\text{SO}_3]_{\text{равн.}} = 0,21$. Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации кислорода и оксида серы (IV).

Ответ: $K = 0,51$; $[\text{O}_2]$ исх. = 0,345 моль/литр; $[\text{SO}_2]$ исх. = 0,81 моль/литр.

5. В каком направлении сместится равновесие в реакциях при повышении температуры, понижении давления, увеличении концентрации водорода и хлора:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Распад молекул или кристаллов растворяемого вещества на ионы называется *электролитической диссоциацией*. Причиной распада растворяемых веществ на ионы заключается в их взаимодействии с молекулами растворителя – *сольватации*. Процесс диссоциации обратимый, поэтому в растворах существует равновесие между молекулами и ионами (катионами – K^+ и анионами – A^-): $\text{KA} = \text{K}^+ + \text{A}^-$.

За счет распада молекул на ионы – заряженные частицы растворы веществ способны проводить электрический ток и называются *электролитами*. Чем больше концентрация ионов в растворе, тем больше электропроводность электролита. Электролиты делятся на сильные и слабые.

Сильные электролиты – это вещества, которые при растворении практически полностью диссоциируют на ионы. К сильным электролитам относятся: большинство солей, которые уже в кристаллическом состоянии построены из ионов (NaCl , KI , CoCl_2 ..), гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (LiOH , CsOH , Ca(OH)_2 , NaOH ...), сильные кислоты (HCl , HNO_3 , HMnO_4 , H_2SO_4 ...). В раство-

рах сильных электролитов концентрация ионов довольно велика, так что силы межионного взаимодействия заметно проявляются даже при малой концентрации электролита. Поэтому для описания состояния ионов в растворе пользуются, наряду с концентрацией ионов, их *активностью*, т. е. условной (эффективной) концентрацией ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах. Активность иона a (моль/л) связана с его молярной концентрацией в растворе C_m соотношением: $a = f \cdot C_m$, где f – коэффициент активности иона (безразмерная величина).

Электролиты, которые в растворе не полностью диссоциируют на ионы, называются *слабыми электролитами*. Сила электролита определяется степенью его диссоциации.

Степень диссоциации (α) – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества. Степень диссоциации измеряется в долях единицы или в процентах.

Для сравнительной характеристики электролитов служит константа электролитической диссоциации K_d , которая равна отношению произведения концентраций ионов в растворе (в моль/л) к концентрации непродиссоциированных молекул K_A (в моль/л).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Сравнение химической активности сильных и слабых электролитов

1. В пробирку налейте 5 мл 0,1н раствора HCl, в другую – столько же 0,1н раствора уксусной кислоты. Опустите в каждую пробирку по одинаковому кусочку цинка. Обе пробирки поместите в стакан с горячей водой. Какой газ выделяется в пробирках? Напишите уравнения происходящих реакций. В какой кислоте процесс идет энергичнее?

2. Поместите в пробирки одинаковое количество мела и прилейте в одну 1 мл 2н HCl, в другую такой же объем 2н уксусной кислоты. В каком случае энергичнее происходит выделение углекислого газа? Почему? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. Влияние одноименного иона на степень электролитической диссоциации

Налейте в две пробирки по 1-2 мл 0,1н раствора гидроксида аммония, добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Затем в одну из пробирок внесите несколько кристалликов хлорида аммония. Сравните цвет растворов в обеих пробирках. Пользуясь выражением константы диссоциации, объясните причину смещения равновесия.

Аналогичный опыт проделайте с 0,1н раствором уксусной кислоты, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый, и добавляя ацетат натрия.

Опыт 3. Реакции, идущие с образованием слабого электролита

В пробирку с 1-2 мл раствора ацетата натрия добавьте несколько капель серной кислоты (1:1). Растворы перемешайте и слегка подогрейте. Определите по запаху образование слабой уксусной кислоты. Во вторую пробирку внесите 1-2 мл раствора хлорида аммония и несколько капель 4н раствора щелочи, подогрейте раствор. Определите по запаху выделение аммиака. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 4. Реакции нейтрализации

В две пробирки внесите по 1-2 мл раствора щелочи и по капле фенолфталеина. В одну пробирку по каплям добавляйте 2н раствор серной кислоты, в другую – 2н раствор уксусной кислоты до обесцвечивания растворов. В каком случае обесцвечивание наступило быстрее? Почему? Объясните причину смещения равновесия второй реакции в сторону образования воды при наличии в левой части равенства малодиссоциированных молекул уксусной кислоты.

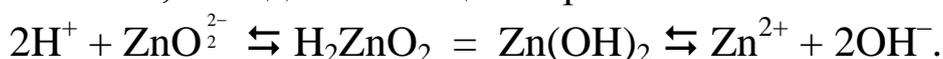
Опыт 5. Реакции, идущие с образованием газа

К 1-2 мл раствора карбоната натрия добавьте несколько капель серной кислоты (1:1) и наблюдайте выделение газа. Составьте уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Опыт 6. Смещение равновесия в растворах амфотерных электролитов

Электролиты, которые при диссоциации образуют и ионы водорода, и ионы гидроксида, называются амфотерными электролитами.

Налейте в пробирку 3-4 мл раствора хлорида цинка и по каплям прибавьте раствор едкого натрия. Раствор с выпавшим осадком разлейте в две пробирки. Прилейте в одну пробирку раствор HCl, в другую – избыток раствора едкого натрия. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения реакций: образование осадка и растворение его в кислоте и щелочи. Почему гидроксид цинка ведет себя в кислом растворе как основание, а в щелочном – как кислота? Дайте объяснение, исходя из смещения равновесия:



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами:

1. $\text{AgNO}_3 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$
2. $\text{Na}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow$
3. $\text{HCN} + \text{KOH} \rightarrow$
4. $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow$

Решение

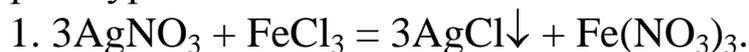
Реакции в растворах электролитов протекают между ионами, их записывают с помощью ионных уравнений. Большинство этих реакций относят к типу обменных, и сущность их сводится к соединению ионов в молекулы новых веществ. Обязательным условием протекания реакций обмена между электролитами в растворах является образование:

*малорастворимых веществ,
слабых электролитов,
газообразных веществ,
комплексных ионов.*

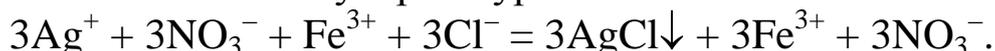
При составлении ионно-молекулярного уравнения все перечисленные выше вещества пишутся в виде молекул, а сильные электролиты – в виде ионов, независимо от того, в левой или правой частях уравнения они находятся.

Распишем реакции, приведенные в условии задачи в молекулярном и ионном виде.

Молекулярное уравнение:



Полное ионно-молекулярное уравнение:

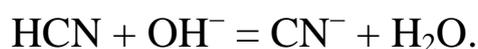
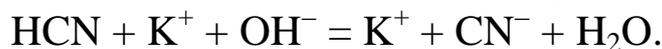
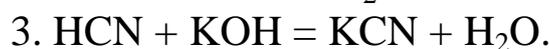
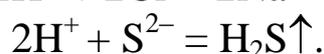
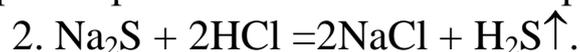


Если из правой и левой частей уравнения исключить одинаковые ионы, то получим краткое ионное уравнение, выражающее суть данной реакции.

Краткое ионно-молекулярное уравнение:



Подобным образом расписываем остальные реакции.

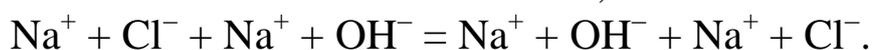
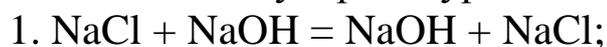


Пример 2

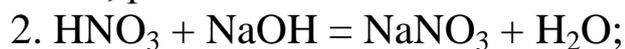
К растворам NaCl, HNO₃, CuSO₄, KNO₃ прибавили раствор гидроксида натрия. В каком случае произошла реакция? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

Решение

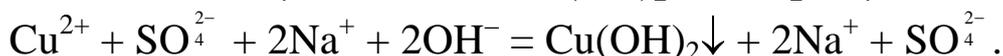
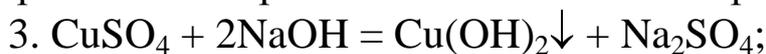
Чтобы определить, произошла или нет реакция, распишем молекулярные и ионно-молекулярные уравнения:



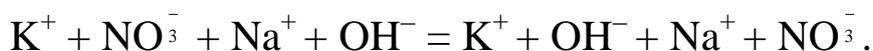
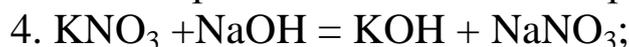
В левой и правой частях уравнения одни и те же ионы, нет никакого изменения, реакция не идет.



Реакция протекает с образованием слабого электролита – воды.



Реакция протекает с образованием осадка гидроксида меди.



Реакция не идет, левая и правая части уравнения идентичны.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Дайте определение понятиям: электролит, неэлектролит, катион, анион, электролитическая диссоциация.

2. От каких факторов зависит степень электролитической диссоциации? Как ее увеличить?

3. Сильные и слабые электролиты. Приведите примеры.

4. Составьте уравнения диссоциации для следующих электролитов: NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2S , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CH_3COOH , Na_3PO_4 , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ZnCl_2 .

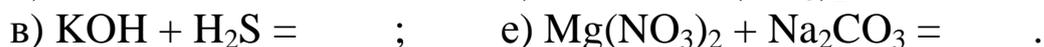
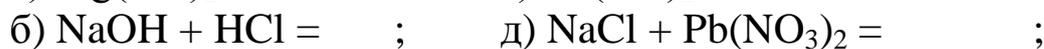
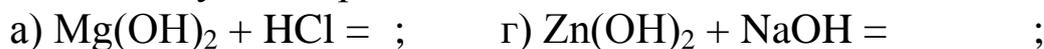
5. Составьте уравнения ступенчатой диссоциации для электролитов: H_3PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_2S .

6. Что называется константой диссоциации электролита? Приведите примеры.

7. Какие уравнения называются ионно-молекулярными? Каковы условия смещения равновесия в ионных реакциях?

8. Раствор содержит смесь солей: AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, BaI_2 . К нему добавили в избытке HCl . Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.

9. Допишите молекулярные и напишите ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:



10. Напишите уравнение ступенчатой диссоциации сероводородной кислоты. В каком направлении сместится равновесие при добавлении Na_2S и при добавлении NaOH ?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Наиболее распространённым на Земле и почти универсальным жидким растворителем является вода. Вода – слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы H^+ (*автопротолиз*). В результате взаимодействия между молекулами в чистой воде содержатся помимо молекул H_2O гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода H^+ (точнее, катионы оксония H_3O^+): $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Часто это равновесие изображают упрощённым уравнением: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Количественно диссоциация воды описывается константой диссоциации

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

и ионным произведением воды $K_{\text{В}}$

$K_{\text{В}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (при 25°C), (учитывая, что $[\text{H}_2\text{O}] = 55,56$ моль/л).

Следовательно, в чистой воде и нейтральных растворах:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{В}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Содержание катионов водорода и гидроксид-ионов выражается также через *водородный показатель* pH – это отрицательный десятичный логарифм концентрации (активности) ионов водорода в растворе: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ и *гидроксильный показатель* : $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$.

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$, а в чистой воде и *нейтральных* растворах, когда концентрации ионов равны: $\text{pH} = \text{pOH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

При $\text{pH} < 7$ среда раствора называется *кислой*. В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше 10^{-7} моль/л.

При $\text{pH} > 7$ среда раствора называется *щелочной*. В щелочных растворах $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$, т.е. больше 10^{-7} моль/л.

Для точного измерения pH используют специальные приборы – pH -метры, датчиками в которых служат стеклянные электроды. Для приблизительного определения pH служат *кислотно-основные индикаторы* – это вещества, которые изменяют окраску в зависимости от pH раствора. Широкое распространение получили индикаторы, пред-

ставляющие собой слабые органические кислоты или основания, ионная и молекулярная формы которых сообщают раствору различную окраску. Например, молекулы индикатора *метилового оранжевого* окрашивают раствор в красный цвет, а его анион – в жёлтый.

Гидролиз солей – это реакция обменного разложения между водой и солью, взаимодействие ионов соли с молекулами воды, ведущее к образованию слабого электролита, нарушающее диссоциацию воды и, как правило, изменяющее рН раствора.

Нарушение равновесия диссоциации воды при гидролизе соли происходит вследствие того, что ионы соли связывают один или оба иона воды, образуя малодиссоциированное соединение.

Можно выделить **три типа гидролиза**:

1. *Гидролиз по аниону* происходит в растворах солей, состоящих из анионов слабых кислот и катионов сильных оснований. Например, цианид калия KCN – соль, образованная слабой циановодородной кислотой HCN и сильным основанием KOH, испытывает гидролиз по аниону CN⁻.

2. *Гидролиз по катиону* происходит в растворах солей, состоящих из катионов слабых оснований и анионов сильных кислот. Например, хлорид алюминия AlCl₃ – соль, образованная катионом слабого основания Al(OH)₃ и анионами сильной кислоты HCl, подвергается гидролизу по катиону Al³⁺.

3. *Гидролиз по катиону и аниону* одновременно характерен для солей, которые образованы из катионов слабых оснований и анионов слабых кислот. Например, ацетат аммония CH₃COONH₄, который является солью слабой уксусной кислоты CH₃COOH и слабого основания – гидроксида аммония NH₄OH, подвергается гидролизу и по аниону CH₃COO⁻, и по катиону NH₄⁺.

Поскольку сильные кислоты и сильные основания практически полностью диссоциируют на ионы, то, очевидно, что из ионов, входящих в состав солей, могут связываться с H⁺ или OH⁻ воды только ионы кислотных остатков слабых кислот (CH₃COOH, H₂CO₃, H₂S, HCN и др.) и ионы металлов, образующих слабые основания (NH₄OH, Fe(OH)₃, Al(OH)₃ и др.). Поэтому соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Знакомство с индикаторами

Индикаторы – вещества, которые меняют свой цвет в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. По изменению окраски индикатора можно судить о реакции раствора (нейтральная, кислая, щелочная).

1. В три пробирки налейте по 2 мл дистиллированной воды, прибавьте 1-2 капли фенолфталеина. В первую пробирку добавьте 2 мл раствора кислоты, вторая остается для сравнения цветов, в третью добавьте 1 мл раствора щелочи. Запишите в таблицу цвета растворов.

2. В три пробирки налейте по 2 мл дистиллированной воды и 1-2 капли метилоранжа. В первую пробирку добавьте раствор кислоты, вторая для сравнения, в третью добавьте раствор щелочи. Запишите в таблицу цвета растворов.

3. Аналогичный опыт проделайте с лакмусом.

Индикаторы	Среда растворов		
	Кислотная	Нейтральная	Щелочная
Фенолфталеин			
Метилоранж			
Лакмус			

Опыт 2. Гидролиз солей и исследование реакции среды

1. В пробирку налейте 1 мл соли карбоната натрия и 1-2 капли фенолфталеина. Определите среду раствора. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах, учитывая, каким основанием и какой кислотой образована эта соль.

2. В пробирку налейте 1 мл раствора соли сульфата алюминия и 1-2 капли метилоранжа. Определите среду раствора, учитывая, какого основания и какой кислоты данная соль. Запишите уравнения гидролиза в молекулярной и ионной формах.

3. В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида натрия. Исследовать реакцию среды индикаторами. Почему данная соль гидролизу не подвергается?

Опыт 3. Влияние температуры на степень гидролиза

1. Налейте в пробирку 2 мл раствора соли ацетата натрия и 1-2 капли фенолфталеина. Нагрейте раствор до кипения. Обратите внимание на цвет раствора. Охладите и снова наблюдайте окраску. Дайте объяснение и составьте уравнение гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

2. Смешайте в пробирке по 1 мл растворов, сульфата алюминия и ацетата натрия, нагрейте до кипения. Охладите пробирку. Растворяется ли осадок при охлаждении? Дайте объяснение и составьте уравнение гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах, зная, что при кипении в осадок выпадает основная соль $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ и что в реакции принимает участие вода.

Опыт 4. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза

Налейте в пробирку раствор нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и разбавьте в 5-6 раз водой. Что происходит? Дайте объяснение. Составьте уравнение реакции гидролиза, учитывая, что в осадок выпадает основная соль висмута $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$.

Опыт 5. Полный (необратимый) гидролиз

К 1 мл раствора сульфата алюминия прилейте приблизительно такой же объём раствора карбоната натрия. Наблюдайте выделение углекислого газа и образование осадка гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Напишите уравнение реакции с участием воды.

Опыт 6. Влияние силы кислоты и силы основания, образующих соль, на степень ее гидролиза

Налейте в пробирки по 1-2 мл 1н раствора сульфита и карбоната натрия. В каждую пробирку добавьте по 1 капле фенолфталеина. Почему окраска в этих растворах различная? Объясните наблюдаемое явление, сравнив константы диссоциации угольной кислоты ($K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$) и сернистой ($K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6,8 \cdot 10^{-8}$) кислот. Напишите уравнение гидролиза сульфита натрия.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

Какое значение рН (больше или меньше 7) имеют растворы следующих солей: Na_2SO_4 , Na_2S , NaCl , CuSO_4 ? Ответ мотивируйте, составив молекулярные и ионные уравнения гидролиза соответствующих солей.

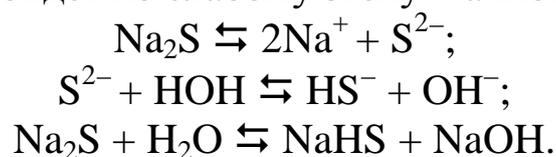
Решение

Гидролиз солей – это реакция обменного разложения между водой и ионами соли, ведущая к образованию слабого электролита, нарушающая диссоциацию воды и, как правило, изменяющая рН раствора. Поэтому гидролизу не подвергаются соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, так как они не могут дать слабых электролитов.

Если гидролизу подвергаются многозарядные ионы, гидролиз всегда протекает ступенчато с преобладанием первой стадии и образованием основных и кислых солей. Гидролиз можно усилить, если раствор подогреть или сильно разбавить.

Из солей, приведенных в условии задачи, NaCl и Na_2SO_4 образованы сильными основаниями и сильными кислотами, поэтому они гидролизу не подвергаются, рН растворов этих солей будет примерно равен 7.

Соль Na_2S образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой H_2S . Гидролиз пойдет по слабому звену – аниону – ступенчато:

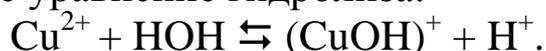


Выше записано краткое ионное уравнение гидролиза. Чтобы написать на его основе молекулярное уравнение, необходимо к ионам краткого ионного уравнения дописать до компенсации зарядов противоположные ионы от исходной соли, в данном случае ионы Na^+ .

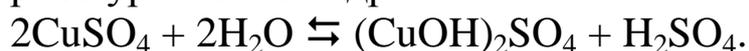
Соль CuSO_4 образована слабым основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой H_2SO_4 . Гидролиз пойдет по слабому звену – катиону Cu^{2+} :



Краткое ионное уравнение гидролиза:



Молекулярное уравнение гидролиза:

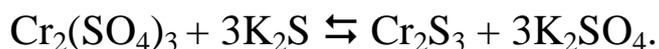


Пример 2

Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза, происходящего при сливании растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_2S , зная, что образующийся сульфид хрома не существует в водной среде и полностью гидролизуется.

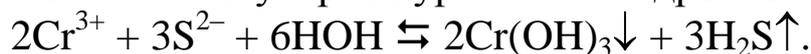
Решение

При сливании растворов солей происходит следующая обменная реакция:



Соль K_2SO_4 образована сильным основанием KOH и сильной кислотой H_2SO_4 и гидролизу не подвергается. Соль Cr_2S_3 образована слабым основанием $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и слабой кислотой H_2S , поэтому гидролиз пойдет по катиону и по аниону до конца.

Краткое ионно-молекулярное уравнение гидролиза соли Cr_2S_3 :



Молекулярное уравнение реакции с учетом гидролиза соли:

*Пример 3*

Концентрация ионов водорода в растворе равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Определить pH раствора.

Решение

Округляя значение логарифма до 0,01, получим:

$$\text{pH} = -\lg(4 \cdot 10^{-3}) = -\bar{3},60 = -(-3 + 0,60) = 2,40.$$

Пример 4

Определить концентрацию ионов водорода в растворе, pH которого равен 4,60.

Решение

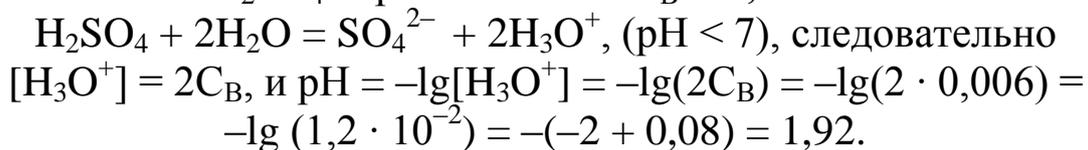
Согласно условию задачи, $-\lg[\text{H}^+] = 4,60$. Следовательно, $\lg[\text{H}^+] = -4,60 = \bar{5},40$. Отсюда по таблице логарифмов находим: $[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Пример 5

Определить водородный показатель pH в 0,006М растворе серной кислоты при 25⁰С.

Решение

Обозначим H₂SO₄ через В. Значит C_В = 0,006 моль/л.



Ответ: 0,006М раствор H₂SO₄ имеет pH 1,92.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называется гидролизом соли? Какие вещества образуются в результате гидролиза?
2. Какие соли подвергаются гидролизу? Чем это объясняется?
3. Почему соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются?
4. Какова реакция среды в водных растворах солей, образованных:
 - а) слабым основанием и сильной кислотой; б) сильным основанием и слабой кислотой; в) слабым основанием и слабой кислотой?
5. Какие соли гидролизуются полностью? Приведите примеры.
6. В каких случаях гидролиз протекает ступенчато? В каких случаях образуются кислые и основные соли?
7. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения первой ступени сульфида натрия и сульфата железа (II). Какая будет реакция среды в результате гидролиза?
8. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения первой ступени гидролиза хлорида олова и нитрата железа (III). Определите реакцию среды.
9. Как влияют на гидролиз нагревание и разбавление раствора?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6
РАСТВОРЫ, СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ

Растворами называются многокомпонентные однородные термодинамические устойчивые системы переменного состава.

Раствор состоит из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия.

Одной из важнейших характеристик раствора является его концентрация. Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора (растворителя).

В сельскохозяйственной практике пользуются растворами для борьбы с вредителями и болезнями растений и животных, для протравливания семян, для борьбы с сорняками и т.д. Поэтому специалисты сельского хозяйства должны быть хорошо знакомы со свойствами растворов и уметь приготавливать растворы разного назначения.

В химической практике используются различные способы количественного выражения состава раствора.

1. *Массовая доля вещества* – отношение массы растворённого вещества к общей массе раствора:

$\omega(B) = m(B)/m(p)$, где $m(B)$ – масса растворённого вещества; $m(p)$ – масса раствора. Массовая доля – величина безразмерная. Её можно выражать в долях единицы. Например, если в 200 г раствора содержится 4 г сульфата калия, то массовая доля этого вещества равна

$$\omega(K_2SO_4) = m(K_2SO_4)/m(p) = 4/200 = 0,02.$$

Массовую долю можно выражать и в процентах. Например, если в 1000г раствора содержится 12 г хлорида натрия, то массовая доля (%) этого вещества равна

$$\omega(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{m(p)} 100\%; \quad \omega(NaCl) = \frac{12}{1000} 100\% = 1,2\%.$$

В очень разбавленных растворах массовую долю растворённого вещества выражают в тысячных долях, которые называют промилле и обозначают ‰.

2. *Молярная концентрация (С_т)* определяется числом моль растворенного вещества в 1000 г растворителя.

$$C_t = \frac{m(B)}{M(B)m(L)}, \text{ (моль/кг),}$$

где $m(B)$ – масса растворённого вещества В, $M(B)$ – молярная масса вещества В, г/моль; $m(L)$ – масса растворителя.

3. *Молярная концентрация*, или молярность (С_м или М), определяется количеством вещества (моль), содержащегося в 1 л раствора.

$$C_M = \frac{m(B)}{M(B)V} 1000, \text{ (моль/л),}$$

где $m(B)$ – масса растворённого вещества B ; $M(B)$ – молярная масса вещества B , г/моль; V – объём раствора, мл; 1000 – коэффициент перевода миллилитров в литры. Вместо обозначения моль/л допускается обозначение – М (после числа). Например, раствор с молярной концентрацией сульфата калия $C_m(K_2SO_4) = 1$ моль/л может быть обозначен как 1М K_2SO_4 (одномолярный раствор сульфата калия в воде). Аналогично записи 0,1М, 0,01М и 0,001М означают соответственно деци-, санти- и миллимолярный растворы.

4. *Эквивалентная концентрация*, или нормальная ($C_{\text{ЭКВ}}$ или n), соответствует количеству эквивалента вещества (моль), содержащегося в 1 л раствора.

$$C_{\text{ЭКВ}}(B) = \frac{m(B)}{f_{\text{ЭКВ}}(B)M(B)V} 1000 \quad (\text{моль/л}),$$

где в знаменателе записана молярная масса эквивалента, равная произведению фактора эквивалентности и молярной массы вещества.

Для обозначения размерности эквивалентной концентрации вместо моль/л допускается использовать сокращение – n (после числа). Например, раствор с эквивалентной концентрацией серной кислоты $C_{\text{ЭКВ}}(H_2SO_4) = 1$ моль/л может быть обозначен как 1н H_2SO_4 (однонормальный раствор серной кислоты).

5. *Титр раствора* (T) соответствует числу граммов растворённого вещества в одном миллилитре раствора и равен:

$$T(B) = \frac{m(B)}{V} \quad (\text{г/мл}),$$

где $m(B)$ – масса растворённого вещества; V – объём раствора. Например, титр раствора, 100 мл которого содержат 5 г Na_2CO_3 , равен

$$T(Na_2CO_3) = m(Na_2CO_3)/V; \quad T(Na_2CO_3) = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ г/мл}.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Приготовление раствора серной кислоты заданной концентрации

Приготовить 100 мл 0,1н раствора серной кислоты из имеющейся в лаборатории более концентрированной кислоты и воды. Прежде чем приступить к выполнению задания, сделаем необходимые расчеты. Рассчитаем количество серной кислоты, необходимое для приготовления 100 мл 0,1н H_2SO_4 .

0,1н H_2SO_4 означает, что в 1000 мл раствора содержится 0,1 эквивалент серной кислоты. Для приготовления 100 мл раствора требуется соответственно 0,01 эквивалент серной кислоты, что составит 0,49 г H_2SO_4 .

Если теперь к этому количеству кислоты добавить воды до 100 мл, задание было бы выполнено. Где взято 0,49 г H_2SO_4 ? Для решения этой задачи вам предлагается более концентрированная кислота с неизвестной концентрацией.

Для определения концентрации исходной кислоты используйте денсиметр (ареометр). Опустите его в раствор кислоты, налитой в цилиндр. Следите, чтобы он не касался стенок и дна цилиндра. По таблице найдите, какая концентрация кислоты, %, соответствует плотности. Результаты запишите.

Процентная концентрация серной кислоты в зависимости от плотности раствора при 20°C

%	Плотность, г/см ³	%	Плотность, г/см ³	%	Плотность, г/см ³	%	Плотность, г/см ³
1	1,005	6	1,038	12	1,080	30	1,219
2	1,012	7	1,045	14	1,095	40	1,303
3	1,018	8	1,052	16	1,109	50	1,395
4	1,025	9	1,059	18	1,124	60	1,498
5	1,032	10	1,066	20	1,139	70	1,611

Допустим, $\rho = 1,059$ г/см³. Это соответствует 9%-й серной кислоте. Теперь необходимо рассчитать, в каком количестве 9%-й серной кислоты содержится необходимое вам для выполнения поставленной задачи 0,49 г H_2SO_4 .

9%-я H_2SO_4 :

9 г H_2SO_4 в 100 г раствора содержится $100/1,059 = 94,4$ мл

0,49 г H_2SO_4 _____ “ _____ “ _____ “ _____ Х мл.

Отсюда:

$$X = \frac{94,4 \cdot 0,49}{9} = 5,14 \text{ мл } 9\% \text{-й } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Таким образом, в 5,14 мл 9%-й H_2SO_4 содержатся нужные вам 0,49 г серной кислоты.

Выполнение задания

Отберите пипеткой с делениями рассчитанное количество 9%-й H_2SO_4 , т.е. 5,14 мл, перенесите в мерную колбу (м.к.) на 100 мл и добавьте воды до метки.

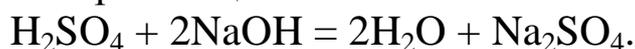
Опыт 2. Проверка концентрации приготовленной кислоты

В первом опыте вы приготовили 100 мл 0,1н раствора серной кислоты. Необходимо проверить, насколько вам это удалось.

Определение концентрации приготовленной кислоты осуществляется методом титрования: сравнения концентрации двух растворов по реакции между ними. Причем концентрация (С) и титр (Т) одного из растворов точно известны (раствор готовится лаборантом из фиксаналов). В основе метода титрования лежит закон эквивалентов: все вещества реагируют друг с другом в строгих весовых отношениях, пропорциональных их эквивалентам:

$$m_1 / m_2 = M_{э1} / M_{э2}.$$

В нашем опыте определяем концентрацию приготовленной кислоты по реакции нейтрализации:



Момент эквивалентности фиксируется с помощью индикатора – вещества, которое при этом изменяет окраску.

Выполнение задания

В три конические колбы на 100 мл отберите пипеткой Мора (мерной с шариком) три пробы по 5 мл приготовленной вами кислоты. Добавьте 3 капли индикатора метилового-оранжевого (раствор при этом приобретает розовый цвет) и приступайте к титрованию: приливайте по каплям 0,1н раствор щелочи из бюретки к исследуемому раствору кислоты, постоянно перемешивая, до изменения окраски индикатора (оранжевый цвет – нейтральная среда). Вычислите объем щелочи, пошедший на нейтрализацию 5 мл кислоты, по разности объемов щелочи в бюретке до и после титрования с точностью до 0,1 мл. Результаты работы запишите в виде таблицы

№ опыта	Объем кислоты	Объем щелочи	Средний объем щелочи
1	5,0		
2	5,0		
3	5,0		

Концентрацию приготовленного раствора кислоты вычислите, используя формулу: $C_k \cdot V_k = C_{щ} \cdot V_{щ}$, откуда $C_k = (C_{щ} \cdot V_{щ}) / V_k$, где C_k – определяемая концентрация кислоты;

$C_{щ}$ – нормальная концентрация щелочи, приготовленная лаборантом;

V_k – объем кислоты, взятой на анализ, мл;

$V_{щ}$ – объем раствора щелочи, пошедший на титрование кислоты, мл.

Вычислите титр раствора кислоты по формуле: г/мл

$$T = \frac{C_{\tilde{e}} \cdot \tilde{Y}_{\tilde{e}}}{1000}$$

Вычислите абсолютную и относительную ошибки при выполнении задания. Абсолютная ошибка: $\Delta C = C_{к\ теор.} - C_{к\ найденная}$.

Относительная ошибка вычисляется в процентах:

$$C_{к\ теор.} \quad \frac{\quad}{\quad} \quad \frac{\quad}{\quad} \quad 100\%;$$

$$\Delta C \quad \frac{\quad}{\quad} \quad \frac{\quad}{\quad} \quad X.$$

Отсюда:

$$\tilde{O} = \frac{\Delta \tilde{N} \cdot 100}{\tilde{N}_{\tilde{e} \rightarrow a'' \tilde{i} \tilde{d}}}, \%$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

К 1 литру 20%-го раствора HCl ($d = 1,100$ г/см³) добавили 400 см³ 5%-го раствора HCl ($d = 1,024$ г/см³). Вычислите массовую долю полученного раствора.

Решение

В условии задачи требуется рассчитать массовую долю ω , которая показывает отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = m \cdot 100 / d \cdot V,$$

где m – масса растворенного вещества, г; d – плотность раствора, г/см³; V – объем раствора, мл.

Рассчитаем массу HCl, содержащуюся в $1000 \cdot 1,100 = 1100$ г раствора из соотношения:

в 100 г 20%-го раствора HCl содержится 20 г HCl;

в 1100 г раствора HCl содержится X г HCl.

Отсюда, $X = 1100 \cdot 20 / 1000 = 220$ г;

400 см³ 5%-го раствора HCl весят $m = d \cdot V = 400 \times 1,024 = 409,6$ г; количество HCl в этом растворе определим из соотношения:

в 100 г 5%-го раствора HCl содержится 5 г HCl;

в 409,6 г – X г HCl.

Найдем X: $X = 409,6 \cdot 5/100 = 20,48$ г.

Общая масса раствора после сливания будет $1100 + 409,6 = 1509,6$ г. Количество растворенной в нем кислоты будет $220 + 20,48 = 240,48$ г.

Массовую долю полученного раствора вычислим из соотношения:

в 1509,6 г раствора HCl содержится 240,48 г HCl;

в 100 г раствора HCl содержится X г HCl.

Отсюда $X = 100 \cdot 240,48 / 1509,6 = 15,93$ г, а $\omega = 15,93\%$.

Пример 2

Вычислите молярную концентрацию раствора сульфата калия, в 20 мл которого содержится 1,74 г этой соли.

Решение

Молярная концентрация указывает на количество молей вещества в 1000 мл раствора. Ее вычисляют по формуле, (моль/л):

$$C_M = m \cdot 1000 / M \cdot V,$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г; V – объем раствора, мл.

Молярная масса сульфата калия (K_2SO_4) равна: $39,10 + 32,06 + 4 \cdot 16 = 174$ г/моль.

Рассчитаем массу сульфата калия, содержащегося в 1 литре раствора, из соотношения:

в 20 мл раствора K_2SO_4 содержится 1,74 г K_2SO_4 ;

в 1000 мл – X г K_2SO_4 .

Тогда $X = (1000 \cdot 1,74) / 20 = 87$ г.

Молярная масса сульфата калия 174,26 г/молей, а 87 г этой соли составят $87 : 174,26 = 0,5$ молей.

Итак, в 1 литре раствора сульфата калия содержится 0,5 молей этой соли. Следовательно, раствор 0,5 молярный (0,5 М). Эту же задачу можно решить по формуле

$$C_M = m \cdot 1000 / M \cdot V = 1,74 \cdot 1000 / 174,26 \cdot 20 = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Пример 3

Сколько граммов оксида кальция содержится в 200 мл 0,3н раствора? Рассчитайте титр раствора.

Решение

Эквивалентная концентрация ($C_{\text{экв.}}$) показывает, сколько эквивалентов вещества содержится в 1 литре раствора, ее рассчитывают по формуле, (моль/л):

$$C_{\text{экв.}} = m \cdot 1000 / M_{\text{Э}} \cdot V.$$

Здесь m – масса растворенного вещества, г; $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль; V – объем раствора, мл.

Титр раствора (T) показывает, сколько граммов вещества содержится в 1 мл раствора. Титр раствора связан с нормальной концентрацией соотношением, (г/мл):

$$T = C_{\text{экв.}} \cdot M_{\text{Э}} / 1000.$$

Рассчитаем молярную массу эквивалента гидроксида кальция (см. пример 1):

$$M_{\text{Э}}\text{Ca(OH)}_2 = M[\text{Ca(OH)}_2] / n = 74 / 2 = 37 \text{ г/моль}$$

и массу Ca(OH)_2 в 200 мл раствора по формуле

$$\begin{aligned} C_{\text{экв.}} &= m \cdot 1000 / M_{\text{Э}} \cdot V \Rightarrow m = C_{\text{Э}} \cdot M_{\text{Э}} \cdot V / 1000 = \\ &= 0,3 \cdot 37 \cdot 200 / 1000 = 2,22 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Зная эквивалентную концентрацию раствора, можно рассчитать его титр:

$$T = C_{\text{экв.}} \cdot M_{\text{Э}} / 1000 = 0,3 \cdot 37 / 1000 = 0,0111 \text{ г/мл.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что такое раствор? Какие существуют способы определения концентрации растворов? Приведите примеры.

2. Каким прибором и как измеряется плотность растворов? Как определяют концентрацию растворов по плотности?

3. В чем заключается сущность процесса титрования? Что такое точка эквивалентности?

4. Для чего при титровании применяются индикаторы? Какие индикаторы вы знаете?

5. Что называется эквивалентной концентрацией раствора?

6. Сколько граммов КОН и воды надо взять, чтобы приготовить 300 г 15%-го раствора?

7. Какова эквивалентная концентрация раствора, если в 3,5 л его содержится 4,8 г NaOH?

8. Определить молярную концентрацию раствора, содержащего в 2,5 л 250 г гидроксида натрия.

9. Вычислить массовую долю карбоната натрия, если известно, что 25 г Na_2CO_3 растворены в 250 мл воды (250 г).

10. Приготовьте 250 мл 0,2н раствора NaOH из раствора той же щелочи плотностью 1,12 г/см³.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Мы знаем, что при растворении твёрдого тела в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т.е. когда между растворимым веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества установится равновесие. При растворении электролита, например, соли, в раствор переходят не молекулы, а ионы; следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твёрдой солью и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие



твёрдая соль ионы в растворе

Константа равновесия для этого процесса выразится уравнением

$$K_c = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]} .$$

Знаменатель дроби, концентрация твёрдой соли, представляет собой постоянную величину, которую можно ввести в константу. Тогда, обозначая $K_c[\text{CaSO}_4] = K'_c$, получим:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K'_c .$$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться; её называют произведением растворимости электролита и обозначают буквами **ПР**.

Заменив величину K'_c на ПР (CaSO_4), получим:

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] .$$

Численное значение произведения растворимости электролита нетрудно найти, зная его растворимость. Например, растворимость сульфата кальция при 20⁰С равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Это значит, что в насыщенном растворе концентрация каждого из ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Следовательно, произведение растворимости этой соли

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4}.$$

Приведённый расчёт, сделанный на основе классической теории электролитической диссоциации, не вполне точен, так как здесь не учтено влияние на растворимость электролита электростатических сил, действующих между ионами. Если учесть это влияние, то величина произведения растворимости несколько уменьшится; уточнённое значение $\text{ПР}(\text{CaSO}_4)$ равно $1,3 \cdot 10^{-4}$.

В случае очень мало растворимых электролитов влияние указанных сил можно не принимать во внимание.

В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, при вычислении произведения растворимости должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

$$\text{ПР}(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2.$$

Знание произведения растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадком при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии. *Условие образования осадка:* малорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентрации ионов становится больше величины ПР электролита, то есть в случае PbI_2 , когда $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 > \text{ПР}(\text{PbI}_2)$. Это будет достигнуто путём прибавления избытка электролита, содержащего ионы Pb^{2+} или I^- -ионы. *Растворение осадка* будет происходить тогда, когда произведение концентрации ионов станет меньше величины ПР электролита, то есть в случае PbI_2 , когда $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 < \text{ПР}(\text{PbI}_2)$. Последнего можно достигнуть, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор. Например, образованием малодиссоциированного соединения, комплексного иона, менее растворимого соединения или изменением заряда иона в окислительно-восстановительной реакции. Надо, однако, иметь в виду, что *произведение растворимости, вычисленное без учёта коэффициентов активности, является постоянной величиной только для малорастворимых электролитов* и при условии, что концентрации других находящихся в растворе ионов невелики. Это объясняется тем, что коэффициенты активности близки к единице только в очень разбавленных

растворах. Для хорошо растворимых электролитов значение произведения концентраций ионов в насыщенном растворе может сильно изменяться в присутствии других веществ. Это происходит вследствие изменения коэффициентов активности ионов. Поэтому расчёты, производимые по произведению растворимости без учёта коэффициентов активности, приводят в этих случаях к неверным результатам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Образование осадка

1. Налейте в два стаканчика по 8 мл 0,05М раствора нитрата свинца, $Pb(NO_3)_2$. В один из них добавьте 8 мл 0,5М раствора хлорида натрия, в другой – 2 мл 0,5М раствора хлорида натрия и 6 мл дистиллированной воды. В каком из стаканчиков появился осадок хлорида свинца? Каковы концентрации ионов Cl^- и Pb^{2+} до и после смешивания растворов?

Рассчитайте произведение концентрации ионов в каждой смеси.

В каком случае это произведение больше, чем произведение растворимости хлорида свинца равное $1,7 \cdot 10^{-5}$? Все расчеты сведите в таблицу.

№ стакана	Раствор	$[Pb^{2+}]$ моль/л	$[Cl^-]$ моль/л	$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$
1-й стакан	Исходный р-р после смешивания			
2-й стакан	Исходный р-р после смешивания			

2. В две пробирки налейте по 1 мл 0,05М раствора нитрата свинца. В одну из них прибавьте такой же объем 0,05М раствора йодида калия, а в другую – 0,05М раствор хлорида калия. В какой из пробирок выпал осадок? Объясните полученный результат, используя знания ПР (ПР $PbI_2 = 8,7 \cdot 10^{-9}$). Напишите уравнение реакций.

Опыт 2. Растворение осадков

1. К 1-2 мл раствора хлорида магния прилейте 1-2 мл раствора гидроксида аммония. Образовавшийся осадок разделите на 2 пробирки. В одну пробирку влейте соляную кислоту, в другую – раствор

хлорида аммония. Наблюдайте растворение осадка. Напишите в молекулярной и ионной формах реакции образования гидроксида магния, растворения его в кислоте и хлориде аммония.

2. В две пробирки бросьте немного кристалликов оксалата кальция CaC_2O_4 . В одну из них налейте 0,1н раствор соляной кислоты, в другую – 0,1н раствор уксусной кислоты. В какой кислоте оксалат кальция растворился, в какой нет? Дайте объяснение, исходя из степени диссоциации соляной, уксусной и щавельной кислот.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

Определите ПР фторида магния, если его растворимость в воде равна 0,001 моль/л при некоторой температуре.

Решение

$$\begin{array}{l|l} \text{ПР} = ? \\ L = 0,001 \text{ моль/л} \\ \hline [\text{Mg}^{2+}] = L \\ [\text{F}^-] = 2L \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{MgF}_{2(\text{т})} \\ \text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = L(2L)^2 = 4L^3 = \\ = 4(0.001)^3 = 4 \cdot 10^{-9}. \end{array} \right.$$

Ответ: Произведение растворимости MgF_2 равно $4 \cdot 10^{-9}$.

Пример 2

Рассчитайте равновесную молярную концентрацию (моль/л) аниона в насыщенном растворе карбоната серебра (I) при 25°C

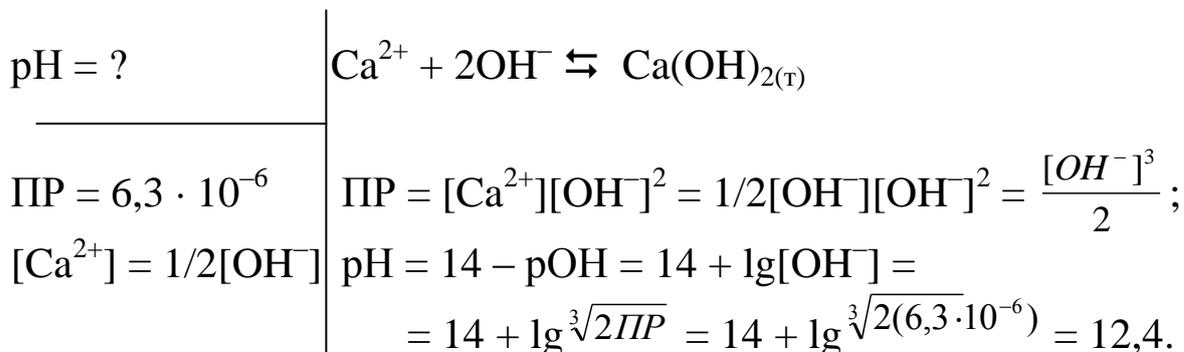
$$\begin{array}{l|l} [\text{CO}_3^{2-}] = ? \\ \hline \text{ПР} = 8,7 \cdot 10^{-12} \\ [\text{Ag}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{Решение} \\ 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CO}_{3(\text{т})} \\ \text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] = \\ = \{2[\text{CO}_3^{2-}]\}^2 [\text{CO}_3^{2-}] = 4[\text{CO}_3^{2-}]^3; \\ [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,7 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{array} \right.$$

Ответ: Равновесная концентрация иона CO_3^{2-} в насыщенном растворе Ag_2CO_3 при 25°C равна $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 3

Определите рН насыщенного раствора гидроксида кальция при 25⁰ С.

Решение

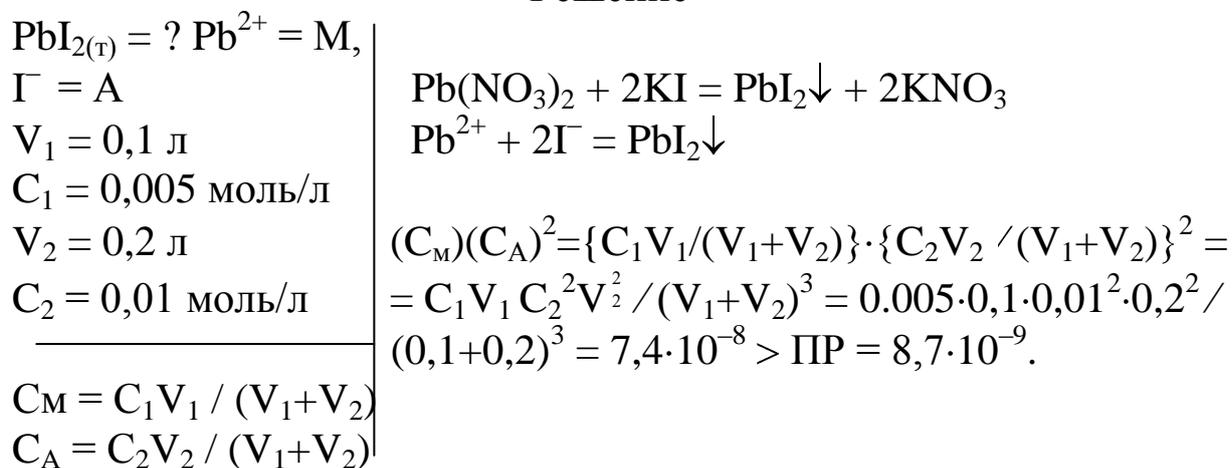


Ответ.: Насыщенный раствор Ca(OH)₂ имеет рН 12,4.

Пример 4

Определите, выпадает ли осадок иодида свинца (II) при 25⁰С после сливания 100 мл 0,005М раствора нитрата свинца (II) и 200 мл 1,01М раствора иодида калия.

Решение



Ответ.: PbI₂ осаждается, так как соблюдается условие выпадения осадка (C₁ и C₂ – концентрации ионов в начальных растворах до смешивания; V₁ и V₂ – объёмы начальных растворов в порядке перечисления в условии задачи. Концентрации ионов в конечном растворе уменьшаются в [V₁ / (V₁+V₂)] и [V₂ / (V₁+V₂)] раз, где (V₁+V₂) – объём конечного раствора. При смешивании равных объёмов начальных растворов концентрации ионов в конечном растворе уменьшаются в 2 раза по сравнению с C₁ и C₂).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называется произведением растворимости? Напишите математическое выражение ПР хлорида серебра, хлорида свинца, сульфида меди, йодида ртути, фосфата кальция.

2. Дайте определение насыщенного, ненасыщенного и перенасыщенного растворов с точки зрения произведения растворимости.

3. Сравните растворимость солей: сульфида меди, сульфида железа и сульфида цинка по величине произведения растворимости. Какая из солей наименее растворима?

4. На основании величины ПР скажите, в какой последовательности будут осаждаться ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} в случае совместного их присутствия в растворе при постепенном прибавлении к раствору Na_2CrO_4 ?

5. Как пользоваться правилом ПР при решении вопроса об образовании осадка? В каких случаях осадок образуется при смешивании растворов двух электролитов, в каких случаях осадок не образуется?

6. Как влияет введение одноименного иона на растворимость осадка? Объясните с точки зрения гетерогенного равновесия, почему введение избытка осадителя понижает растворимость осадка?

7. Каковы условия растворения осадка? Объясните с точки зрения гетерогенного равновесия: а) почему гидроксид магния растворяется в кислотах и в хлориде аммония; б) почему карбонат бария легко растворяется в соляной кислоте, а сульфат бария – не растворяется?

8. Образуется ли осадок сульфата серебра, если к 0,02М раствору нитрита серебра добавить равный объем 1н раствора серной кислоты?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются *окислительно-восстановительными*.

Степень окисления – это условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении являются чисто ионными, а само соединение состоит из ионов. Для вычисления степеней окисления используют следующие правила.

Атомы в простых веществах (Zn, S, H₂...) имеют степень окисления, равную нулю.

1. Степени окисления катионов металлов равны: для щелочных металлов +1, для щелочноземельных металлов +2, для алюминия +3.

2. Водород во всех своих соединениях проявляет степень окисления +1, кроме гидридов щелочных и щелочноземельных металлов (NaH, CaH₂ и т. п.), где его степень окисления равна -1.

3. Кислород в соединениях имеет степень окисления, равную -2. Исключения составляют пероксиды (-1) и фторид кислорода OF₂ (+2).

4. Фтор во всех соединениях имеет степень окисления -1.

5. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна нулю, а в сложном ионе - заряду иона.

Например, вычислим степень окисления хлора в молекуле хлорной кислоты HClO₄. Просуммируем степени окисления всех атомов, обозначив неизвестную степень окисления хлора через x и подставив степени окисления водорода (правило 3) и каждого из четырёх атомов кислорода (правило 4). В соответствии с правилом 6 сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, должна равняться нулю: $1 + x + 4(-2) = 0$. Отсюда степень окисления хлора в HClO₄ равна +7.

Целесообразно запомнить важнейшие окислители и восстановители.

К важнейшим *окислителям* относятся:

1. Свободные неметаллы (галогены, кислород, сера), которые в результате реакций превращаются в одноатомные анионы.

2. Кислородсодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет высшую или высокую степень окисления (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_3^- и т.д.).

3. Одноатомные катионы, в которых элементы проявляют свою высшую степень окисления (Ge^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , H^+ , Ag^+).

Важнейшими *восстановителями* являются:

1. Свободные металлы, а из неметаллов - углерод и водород.

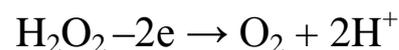
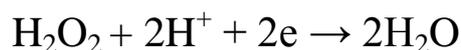
2. Многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет низшую или низкую степень окисления (H_2S , NH_3 , SO_3^{2-} , NO_2^-).

3. Одноатомные ионы, в которых элементы проявляют низшую или низкую степень окисления (I^- , S^{2-} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+).

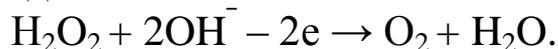
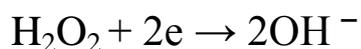
Следует запомнить поведение H₂O₂ как окислителя и как восстановителя в кислой и щелочной средах.

H_2O_2 – окислитель H_2O_2 – восстановитель

Кислая среда



Щелочная среда



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Окисление ионов двухвалентного железа дихроматом калия

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора дихромата калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкислите его серной кислотой (1 мл) и прибавьте немного кристаллического сульфата железа (II), FeSO_4 . Перемешайте содержимое пробирки. Как изменится цвет раствора? Составьте уравнение реакции, учитывая, что ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливаются до Cr^{3+} .

Опыт 2. Окисление ионов трехвалентного хрома пероксидом водорода

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора хлорида хрома (III) и по каплям раствор щелочи до полного растворения выпавшего осадка. К раствору добавьте пероксид водорода. Переход зеленой окраски раствора в желтый свидетельствует о появлении в растворе ионов CrO_4^{2-} .

Опыт 3. Окислительные и восстановительные свойства нитритов

1. 1-2 мл раствора перманганата калия подкислите серной кислотой и прибавьте раствор нитрита натрия, NaNO_2 . Наблюдайте обесцвечивание раствора вследствие восстановления ионов MnO_4^- до Mn^{2+} .

2. Налейте в пробирку 2-3 капли раствора йодида калия, KI , 1-2 мл серной кислоты и несколько капель раствора крахмала. Прибавьте немного раствора нитрита натрия. Что наблюдается? Сравните 1 и 2 варианты ответа. В каком случае нитрит натрия является окислителем, а в каком – восстановителем? Напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Влияние реакции среды на восстановление

1. В пробирку налейте 1-2 мл раствора KMnO_4 , 1-2 мл концентрированного раствора KOH и по каплям приливайте свежеприготов-

ленный раствор сульфита натрия, Na_2SO_3 до перехода малиновой окраски в зеленую.

Закончите уравнения реакции:



2. В пробирку налейте 1-2 мл раствора KMnO_4 , 1-2 мл воды и по каплям раствор Na_2SO_3 до образования темно-коричневого осадка.

Закончите уравнения реакции:



3. В пробирку налейте 1-2 мл раствора KMnO_4 , 1-2 мл раствора H_2SO_4 и по каплям приливайте до обесцвечивания раствор Na_2SO_3 .

Закончите уравнения реакции:



Опыт 5. Восстановление ионов меди металлическим железом

В пробирку налейте 3-5 мл раствора CuSO_4 и погрузите туда на несколько минут очищенный наждачной бумагой железный гвоздь или железную проволоку. Сделайте соответствующий вывод и напишите уравнение реакции.

Опыт 6. Восстановление алюминием анионов азотной кислоты до аммиака

Насыпьте на дно пробирки немного алюминиевых опилок или стружек, залейте их 2-3 мл раствора NaNO_3 и прилейте 2-3 мл NaOH . Пробирку поставьте в штатив, закрыв кусочком ваты, на которую положите смоченную водой красную лакмусовую бумажку. Через несколько минут окраска бумажки изменится.

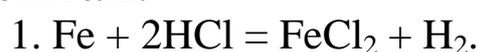
Закончите уравнение реакции:



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными? Укажите для каждой из них окислитель и восстановитель.



2. $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$.
3. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{KNO}_3$.
4. $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$.

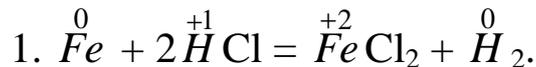
Решение

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов. Степень окисления – это условный заряд, появляющийся на атоме в результате смещения электронного облака к более электроотрицательному атому. Степень окисления может быть отрицательной, положительной и нулевой.

Окисление – это процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления. Атомы, молекулы и ионы, отдающие электроны, называются восстановителями.

Восстановление – процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением степени окисления. Атомы, молекулы и ионы, принимающие электроны, называют окислителями.

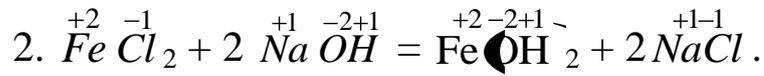
Определим степени окисления атомов.



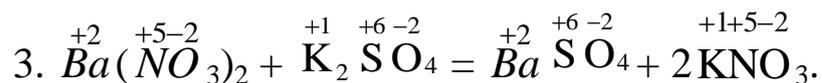
Железо и водород меняют степени окисления. Следовательно, данная реакция относится к окислительно-восстановительным:



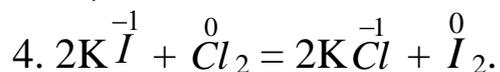
$2\overset{+1}{\text{H}} + 2\bar{e} = \overset{0}{\text{H}}_2$ – процесс восстановления, ион водорода – окислитель.



Степени окисления атомов в веществах не изменяются, поэтому реакция не является окислительно-восстановительной.



Эта реакция также не относится к окислительно-восстановительным, степени окисления атомов постоянны.



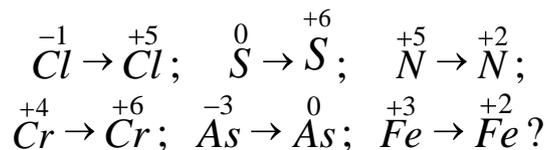
Хлор и йод меняют степени окисления, это – окислительно-восстановительная реакция:



$\overset{0}{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\overset{-1}{Cl} - \text{процесс восстановления, молекула хлора} - \text{окислитель}.$

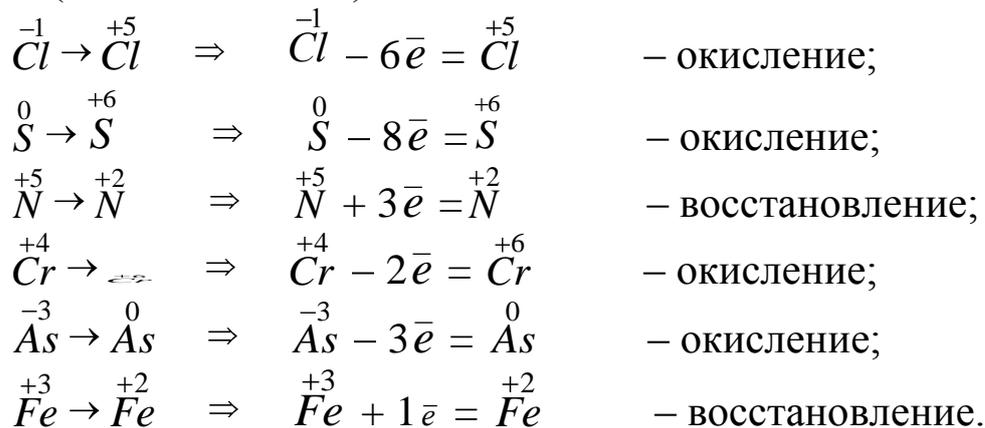
Пример 2

Какой процесс окисления или восстановления происходит при следующих превращениях:



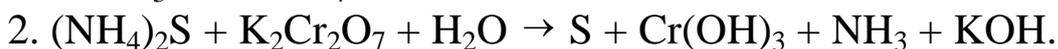
Решение

Повышение степени окисления происходит в результате отдачи электронов (окисления), понижение – за счет присоединения электронов (восстановления):



Пример 3

Реакция выражается схемами:



Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

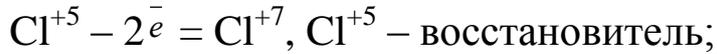
Решение

Для подбора коэффициентов уравнения воспользуемся методом электронного баланса.

1. Записываем уравнение реакции и находим атомы, меняющие степень окисления:

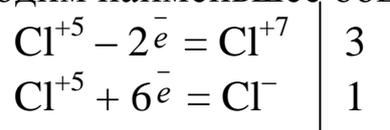


2. Составляем электронные уравнения и находим окислитель и восстановитель:



В этом уравнении $\text{Cl}^{+5}(\text{KClO}_3)$ является одновременно и окислителем, и восстановителем. Такая окислительно-восстановительная реакция называется реакцией диспропорционирования (самоокисления–самовосстановления).

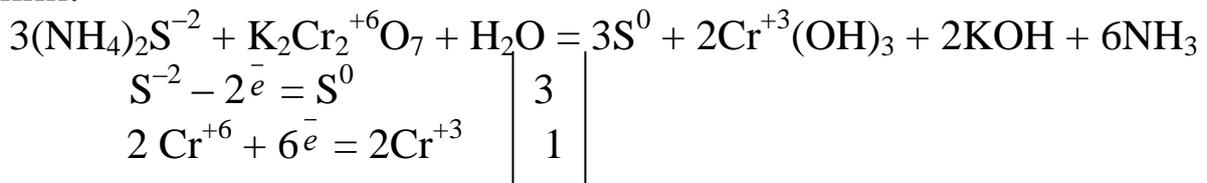
3. Находим коэффициенты для окислителя, восстановителя и продуктов их превращения. Число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Для этого находим наименьшее общее кратное и множители:



Ставим эти множители в уравнение (1). Перед KClO_3 (Cl^{+5}) ставится суммарный множитель ($3 + 1 = 4$). Коэффициенты у формул остальных веществ подбираются как обычно, путем сопоставления числа атомов в правой и левой частях уравнения:



По той же методике расставим коэффициенты во втором уравнении:



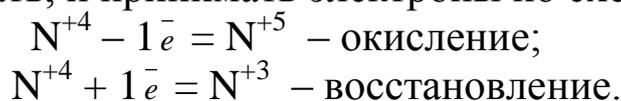
Пример 4

Диоксид азота при растворении в воде образует смесь двух кислот. Напишите уравнение реакции.

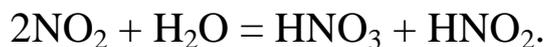
Решение

Исходными веществами являются вода и диоксид азота NO_2 . Кислород и водород имеют в молекуле воды степени окисления (-2) и ($+1$), характерные и устойчивые для них. Следовательно, реакция происходит только за счет изменения степени окисления азота. В мо-

лекуле NO_2 азот находится в промежуточной степени окисления (+4), он может и отдавать, и принимать электроны по схеме:



Поэтому при растворении NO_2 в воде образуются азотная (N^{+5}) и азотистая (N^{+3}) кислоты:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными и чем они отличаются от других химических реакций?

2. Что называется степенью окисления, процессами окисления и восстановления, окислителем, восстановителем? Приведите примеры.

3. Какие вещества могут быть только окислителями, восстановителями, выполнять функцию окислителя и восстановителя? Почему? Приведите примеры.

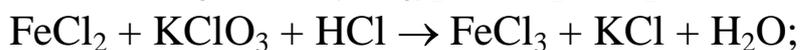
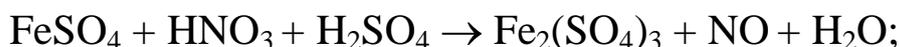
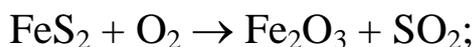
4. Почему все металлы проявляют только восстановительные свойства, а многие неметаллы могут быть и окислителями, и восстановителями?

5. Укажите, какие из ионов и атомов могут являться только восстановителями, только окислителями и какие обладают окислительно-восстановительной двойственностью: S^{2-} , S^{4+} , C^{2+} , Zn^{2+} , F_2^0 , N^{3+} , Mn^{7+} , Cl^- , Sb^{3+} .

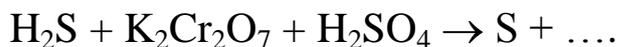
6. Укажите, какие из приведенных процессов представляют собой окисление и какие восстановление: $\text{S}^0 \rightarrow \text{S}^{6+}$; $\text{Br}_2^0 \rightarrow 2\text{Br}^-$; $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$; $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^{5+}$; $\text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$.

7. Определите степень окисления серы и марганца в следующих соединениях: MnO_2 , K_2MnO_4 , $\text{Mn}(\text{OH})_3$, MnO , KMnO_4 , K_2S , S , H_2SO_4 , SO_2 , H_2SO_3 .

8. Найдите окислитель и восстановитель и поставьте коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях, используя метод электронного баланса:



9. Допишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, учитывая, что Cr^{6+} в кислой среде восстанавливается до Cr^{3+} :



10. Можно ли восстановить сульфат железа (III) в сульфат железа (II): а) раствором H_2SO_3 ; б) железными опилками?

11. При взаимодействии цинка с разбавленной азотной кислотой образуются нитраты цинка и аммония. Напишите уравнение реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе.

По координационной теории А. Вернера, в комплексных соединениях различают внутреннюю и внешнюю сферы. Например, в комплексных соединениях $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – внутреннюю сферу составляют $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а внешнюю сферу – соответственно Na^+ и Cl^- . Центральный атом или ион внутренней сферы называется комплексообразователем, координированные вокруг него молекулы или ионы – лигандами. Число, показывающее сколько лигандов связано с комплексообразователем, называется координационным. В формулах комплексных соединений внутреннюю сферу (комплекс) заключают в квадратные скобки.

В нашем примере ионы Co^{3+} и Zn^{2+} – комплексообразователи, NO_2 и NH_3 – лиганды, числа 6 и 4 – координационные числа.

Комплексные ионы могут быть как катионами $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, так и анионами $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Известны комплексы, не несущие заряда, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, называемые комплексными неэлектролитами.

Среди комплексных соединений имеются:

кислоты: $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$;

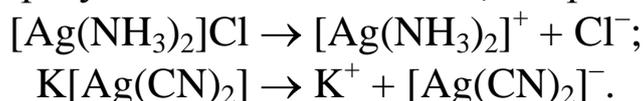
основания: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;

соли: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

При составлении названий комплексных соединений вначале указывается анион, а затем катион в родительном падеже (подобно простым соединениям: хлорид калия или сульфат алюминия). В скобках римской цифрой указывается степень окисления комплексообраз-

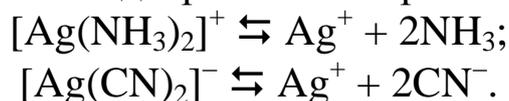
зователя. Лиганды называются: H_2O – акво; NH_3 – амин; Cl^- – хлоро; CN^- – циано; SO_4^{2-} – сульфато и т. д. Пример: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (I); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ – нитрат гексамминсоболята (III); $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааквоцинка (II); $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия; $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ – тетрахлороплатинат (II) калия; $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминпалладий.

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют по внешней сфере, образуя комплексные ионы, например:



Первичная диссоциация на катионы и анионы протекает почти полностью, так как связь по внешней сфере преимущественно ионная.

Комплексные ионы подвергаются вторичной диссоциации:



Вторичная диссоциация протекает в незначительной степени, так как лиганды связаны с комплексообразователем ковалентной связью. Применяв закон действия масс к равновесиям диссоциации комплексных ионов как к слабым электролитам, получим выражения констант нестойкости комплексов:

$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}, \quad K_i = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 1,0 \cdot 10^{-24},$$

где [] – концентрации соответствующих ионов и молекул.

Константы нестойкости комплексов характеризуют прочность (устойчивость) внутренней сферы комплексного соединения. Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс, т.е. тем меньше концентрация продуктов его распада. В приведенных примерах комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ более прочен, чем комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Известны комплексные соединения с неустойчивой в растворе внутренней сферой. Они в растворе полностью диссоциируют на простые ионы:



Такие соединения называются *двойными солями*. Например, комплексную соль $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ можно представить в виде двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Получение комплексных солей

1. Налейте в пробирку 1-2 мл раствора нитрата серебра, AgNO_3 и такое же количество раствора хлорида натрия до получения белого осадка хлорида серебра, AgCl . Слейте с отстоявшегося осадка жидкость и прибавьте к нему избыток раствора аммиака. Осадок AgCl растворяется вследствие образования растворимой комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Напишите уравнение реакции. Раствор соли оставьте для опыта 4.

2. К 1-2 мл раствора хлорида хрома (III) прибавьте несколько капель щелочи и наблюдайте образование серо-зеленого осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Составьте уравнение реакции. К выпавшему осадку прилейте избыток щелочи – осадок растворяется вследствие образования комплексных ионов $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Отметьте цвет раствора комплексной соли и составьте уравнение реакции образования этой соли.

3. Налейте в пробирку 1-2 мл раствора CuSO_4 и подействуйте на него раствором NaOH . К образовавшемуся осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$ понемногу прибавляйте концентрированный раствор аммиака. Происходят растворение осадка и изменение окраски вследствие образования ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. Диссоциация комплексных солей

1. Налейте в одну пробирку 1-2 мл раствора FeCl_3 , а в другую – 1-2 мл раствора KCl . Прибавьте в первую несколько капель раствора роданида калия, во вторую – гексанитрокобальтат (III) натрия, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. На присутствие каких ионов в растворе указывает появление красного окрашивания в первой пробирке и желтого осадка во второй?

Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2. В две пробирки налейте по 1-2 мл гексацианоферрата (III) калия, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в одну пробирку прибавьте FeSO_4 , а в другую гексанитрокобальтат (III) натрия, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Что наблюдается? Какие ионы находятся в растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? Запишите уравнение его диссоциации.

Опыт 3. Диссоциация комплексных ионов

1. Налейте в две пробирки по 2-3 мл раствора CuSO_4 . В одну добавьте 2-3 мл раствора NaOH , а в другую – 2 мл $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В первой пробирке образуется осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета, во второй – осадок CuS черного цвета. Это качественные реакции на ион Cu^{2+} .

2. Налейте в пробирку 1-2 мл раствора CuSO_4 , добавьте избыток NH_4OH до растворения образовавшегося вначале осадка. Полученный раствор разлейте в две пробирки. В одну пробирку влейте раствор NaOH (осадка не образуется), а в другую – раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (выпадает осадок черного цвета).

Объясните наблюдаемые явления, исходя из величины произведения растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и уравнений констант нестойкости ионов.

Опыт 4. Разрушение комплексных ионов

К полученному в опыте 1а аммиачному серебру прибавьте по каплям раствор азотной кислоты до кислой реакции среды (проверьте лакмусовой бумагой). Комплексное соединение разрушается. Выпадает белый осадок. Что образуется? Напишите уравнение реакции.

Опыт 5. Гидратная изометрия хлорида хрома

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора хлорида хрома, CrCl_3 , и отметьте цвет раствора.

Нагрейте раствор и наблюдайте изменение окраски. Чем объясняется это изменение? Какими координационными формулами могут быть изображены серо-фиолетовая и зеленая модификации кристаллогидратов хлорида хрома, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (координационное число хрома равно шести).

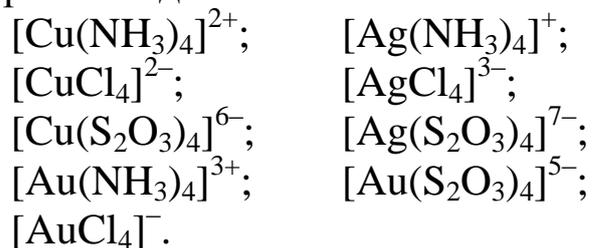
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

Составьте формулы комплексных ионов для Ag^+ , Cu^{2+} , Au^{3+} , в которых их координационные числа равны четырем, а лигандами являются следующие нейтральные молекулы и ионы: NH_3 , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Решение

В условии задачи даны ионы комплексообразователи Ag^+ , Cu^{2+} , Au^{3+} , а их координационные числа равны 4, т. е. они присоединяют четыре лиганда. Комплексные ионы будут иметь вид:

*Пример 2*

Составьте формулы всех возможных комплексных соединений, используя в качестве комплексообразователя Co^{3+} (координационное число его равно шести), в качестве лигандов – NH_3 , NO_2^- , внешней сферы – K^+ , NO_2^- .

Решение

Поскольку координационное число иона кобальта равно 6, во внутренней координационной сфере должно быть 6 лигандов. Заряды внутренней и внешней координационных сфер в сумме равны нулю. Учитывая эти правила, можно составить следующие комплексные ионы и соответствующие им комплексные соединения:

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$.
2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)](\text{NO}_2)_2$.
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_2)$.
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^0$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.
5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$.
6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]^{2-}$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$.
7. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Пример 3

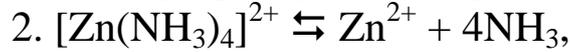
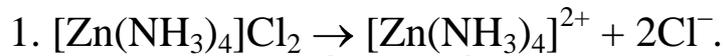
Распишите, как диссоциируют в растворе следующие комплексные соединения, напишите выражения для констант нестойкости их комплексных ионов: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$.

Решение

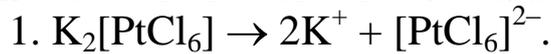
Диссоциация комплексных соединений определяется характером связи в них. Между внутренней и внешней сферами связь ионного типа, поэтому по первой ступени идет полностью диссоциация с образованием комплексного иона и ионов внешней координационной сферы.

Во внутренней сфере связь между комплексообразователем и лигандами ковалентная (образована по донорно-акцепторному механизму), прочная, поэтому диссоциация второй ступени идет незначительно и также ступенчато.

Учитывая вышесказанное, напишем уравнения диссоциации и константы нестойкости комплексных ионов:



$$K_{\text{H}} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4 / [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}.$$



$$K_{\text{H}} = [\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-]^6 / [\text{PtCl}_6]^{2-}.$$



$$K_{\text{H}} = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3 \cdot [\text{Cl}^-]^3 / [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3].$$

Последнее комплексное соединение относится к типу комплексных неэлектролитов, практически очень трудно разрушить его внутреннюю сферу.

Пример 4

Константы нестойкости комплексных ионов: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, имеют значения соответственно: $1 \cdot 10^{-21}$, $5 \cdot 10^{-39}$, $1 \cdot 10^{-16}$. Какой из этих ионов самый прочный? Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов.

Решение

Мерой устойчивости комплексного иона служит его константа нестойкости K_{H} ; чем больше ее значение, тем ниже устойчивость комплексного иона. Напишем константы нестойкости:

$$K_{\text{H}} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2 / [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-;$$

$$K_{\text{H}} = [\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2 / [\text{Au}(\text{CN})_2]^-;$$

$$K_{\text{H}} = [\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^2 / [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-.$$

Самый прочный комплексный ион из приведенных – $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, так как величина его константы нестойкости имеет наименьшее значение.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях:

- а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; б) $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$;
 в) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; г) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

2. Какие частицы могут выполнять функцию лигандов?

3. Написать названия комплексных соединений:

- а) $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

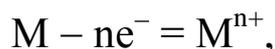
4. Изобразить координационные формулы следующих кристаллогидратов: а) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, б) $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

5. Определить заряды комплексных ионов, координационные числа и степень окисления комплексообразователей в соединениях:

- а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, б) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлы – элементы, обладающие ярко выраженной способностью отдавать электроны при химическом взаимодействии с образованием положительно заряженных элементарных ионов:



где M – атом металла; e^- – электрон; M^{n+} – положительно заряженный ион металла с зарядом n^+ .

В химических реакциях металлы выступают как восстановители. Для металлов характерны небольшое число электронов на внешнем энергетическом уровне и малая величина энергии (потенциала) ионизации – минимальной энергии, необходимой для удаления электрона из атома или иона. Чем меньше энергия ионизации, тем активнее металлы, тем легче они отдают электроны и тем большей восстановительной способностью обладают.

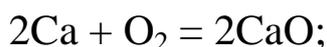
Активность металла определяют по положению его в ряду напряжений металлов или в ряду стандартных электродных потенциалов. В этом ряду металлы расположены в порядке возрастания величины их стандартных электродных потенциалов. Чем меньше вели-

чина потенциала, тем металл химически активнее, тем он легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов. Каждый металл вытесняет (восстанавливает) все другие металлы, имеющие более высокие электродные потенциалы, из растворов их солей. Например, цинк будет вытеснять из растворов только ионы металлов, стоящих в ряду напряжений после него. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, способны вытеснять его из растворов, в которых окислителем является ион водорода H^+ .

По активности ряд напряжений металлов можно разделить условно на три группы:

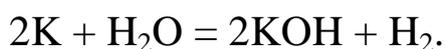
- 1) активные металлы (Li – Al);
- 2) металлы средней активности (Mn – Pb);
- 3) неактивные – металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода.

Взаимодействие металлов с кислородом воздуха зависит от их положения в ряду напряжений: металлы ряда Li – Na окисляются быстро, например

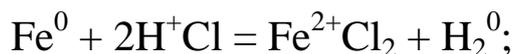


Mg – Pb – при обычных температурах; Cu, Hg – при нагревании; Pt, Au и, отчасти Ag, на воздухе не окисляются.

С водой взаимодействуют в основном щелочные и щелочноземельные металлы (элементы групп 1А и 2А, начиная с магния), образуя растворимые (щелочи) или частично растворимые в воде гидроксиды металлов. При этом из воды восстанавливается водород, например



С кислотами, в которых в качестве окислителя выступает ион водорода H^+ (бескислородные кислоты, например HCl, разбавленная H_2SO_4), взаимодействуют все металлы, имеющие отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, т. е. находящиеся в ряду напряжений до водорода. В результате реакции выделяется водород:

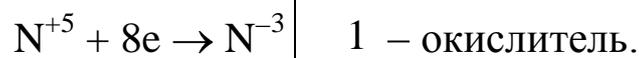
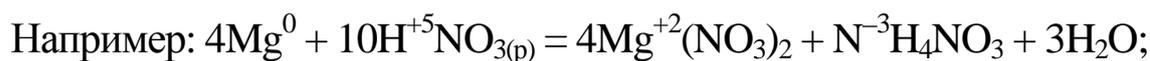
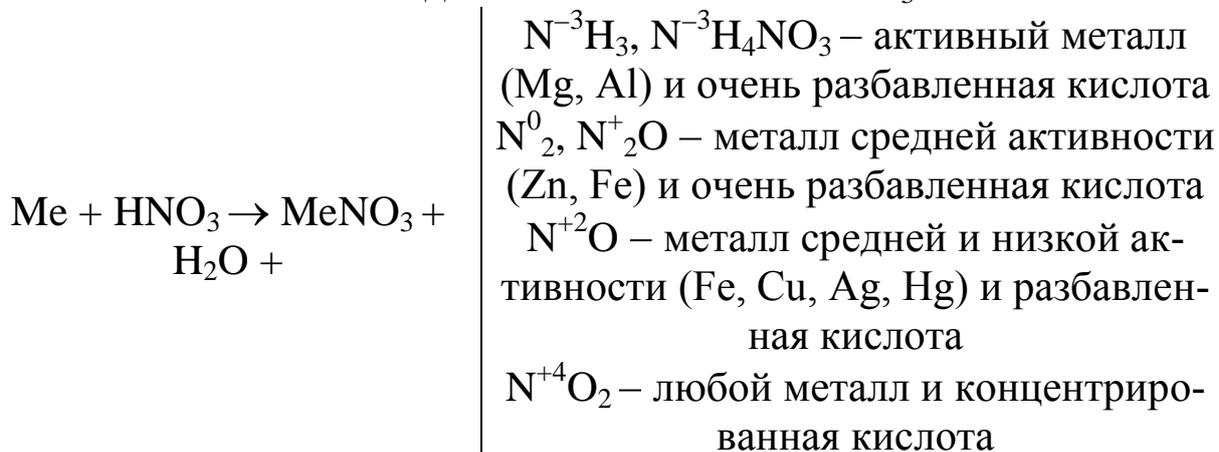


Металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода (исключение Au, Pt), взаимодействуют только с азотной и концентрированной серной кислотами, которые называются окисляющими. Роль окислителя в HNO_3 выполняет ион NO_3^- (N^{+5}), в концентрированной

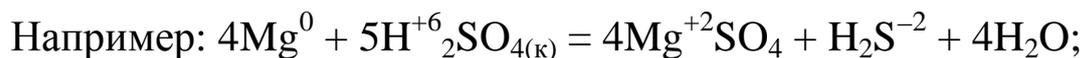
H_2SO_4 – ион SO_4^{2-} (S^{6+}), поэтому водород из них не вытесняется, а связывается кислородом в H_2O .

Продукты восстановления этих кислот, в зависимости от их концентрации, активности металла и температуры, различны:

Взаимодействие металлов с HNO_3



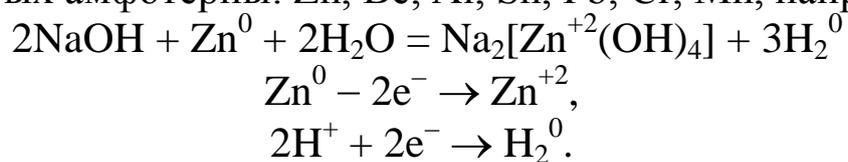
Взаимодействие металлов с концентрированной H_2SO_4



Дымящая азотная и концентрированная серная кислоты (> 70%) при комнатной температуре пассивируют железо, алюминий, хром,

многие малоактивные металлы, кроме меди, покрывая их поверхность тончайшей пленкой, которая растворяется при нагревании.

Со щелочами взаимодействуют лишь металлы, оксиды и гидроксиды которых амфотерны: Zn, Be, Al, Sn, Pb, Cr, Mn, например:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Исследование активности металлов.

Ряд напряжений

Установите опытным путем относительную активность пяти металлов: меди, железа, олова, свинца и цинка. Для этого в пять пробирок внесите по 12-15 капель одного из следующих растворов: соли меди (II), соли свинца (II), соли олова (II), соли железа (II), соли цинка. Во все растворы, за исключением раствора соли меди, опустите на 2-3 минуты медную пластинку (или проволочку). Какой металл активен менее меди?

Проведите аналогичные опыты с полосками железа свинца, олова и цинка. Результаты наблюдений запишите в таблицу.

Опускаемый металл	Ионы металлов в растворе				
	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}
M^0					
Cu					
Fe					
Pb					
Zn					
Sn					

Заполните таблицу, поставив (+) под ионами тех металлов, которые вытесняются данными металлами, и (-) в том случае, когда вытеснения не происходит. Расположите металлы по активности в ряд, напишите под каждым металлом его стандартный электродный потенциал (см. табл. 8. приложения). Соответствует ли составленный вами ряд металлов их положению в ряду стандартных электродных потенциалов? Поместите водород в полученный вами ряд активности. Какие из исследованных металлов могут вытеснять водород из разбавленных кислот?

Опыт 2. Взаимодействие металлов с кислородом воздуха

Очистите наждачной бумагой кусочки металла магния, алюминия, железа, меди. Наблюдайте в течение двух – трех минут за изменением поверхности металлов. Сделайте соответствующие выводы. Внесите кусочки тех же металлов в пламя спиртовки. Наблюдайте изменение поверхности металлов. Что происходит с магнием? Какие металлы наиболее активно взаимодействуют с кислородом и какие наименее?

Опыт 3. Взаимодействие металлов с водой, кислотами и щелочами

Исследуйте взаимодействие магния, алюминия, цинка, железа, никеля, олова, свинца и меди с водой, 2 н соляной кислотой, 2 н серной кислотой, 2 н азотной кислотой, концентрированными азотной и серной кислотами, 2 н щелочью. Для этого поместите металл в пробирку и добавьте 5-10 капель соответствующего раствора. Если реакция идет плохо, то пробирки подогрейте на водяной бане. При растворении металла в воде добавьте 2-3 капли фенолфталеина. Появление малиновой окраски свидетельствует о наличии в растворе ионов OH^- .

Примечание. При растворении олова в концентрированной азотной кислоте образуется β -оловянная кислота H_2SnO_3 в виде белого осадка, NO_2 и H_2O .

Напишите реакции взаимодействия металлов с водой, кислотами и щелочами.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

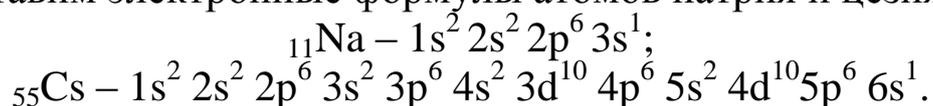
Чем обусловлена высокая химическая активность щелочных металлов? Составьте электронные схемы строения атомов натрия и цезия. У какого из этих элементов ярче выражены металлические свойства и почему?

Решение

Имея во внешнем энергетическом слое только по одному электрону, находящемуся на сравнительно большом удалении от ядра (за

исключением лития), атомы щелочных металлов довольно легко отдают этот электрон, т. е. характеризуются низкой энергией ионизации, что и является причиной их высокой активности. Энергия ионизации уменьшается при переходе от лития к цезию за счет увеличения числа электронных слоев в структуре атома и уменьшения притяжения внешнего валентного электрона к ядру. Химическая активность при этом возрастает.

Составим электронные формулы атомов натрия и цезия:



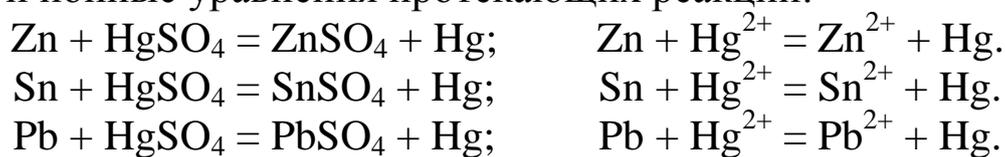
Способность атома элемента отдавать электроны характеризует его металлические свойства, восстановительную активность, и чем легче атомы теряют электроны, тем ярче выражены эти свойства. Следовательно, цезий – элемент с самыми сильными металлическими свойствами не только среди щелочных металлов, но и среди элементов периодической системы.

Пример 2

Металлическая ртуть часто содержит примеси так называемых “неблагородных” металлов – цинка, олова, свинца. Для их удаления ртуть взбалтывают в насыщенном растворе сульфата ртути. На чем основан такой способ очистки ртути? Выразите происходящие реакции уравнениями.

Решение

Цинк, олово и свинец стоят в ряду напряжений левее ртути. Поэтому они вытесняют ртуть из растворов ее солей. Составим молекулярные и ионные уравнения протекающих реакций:



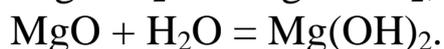
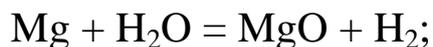
Пример 3

Как взаимодействуют с водой элементы главной подгруппы второй группы? Почему бериллий нерастворим в воде, магний плохо растворим, а кальций, стронций и барий хорошо растворимы?

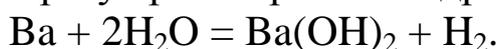
Решение

Необходимым условием реакции металла с водой является удаление с его поверхности оксидной пленки с образованием растворимого гидроксида. Теоретически бериллий должен раствориться в воде (значение электродного потенциала данной реакции – 1,85 В), но защитная пленка оксида бериллия препятствует взаимодействию бериллия с водой, так как BeO не взаимодействует с водой ни при каких условиях.

Защитные свойства оксидной пленки магния и других щелочно-земельных металлов значительно слабее. С холодной водой магний взаимодействует очень медленно. Так как образующийся гидроксид магния плохо растворим в воде, при нагревании реакция ускоряется за счет увеличения растворимости гидроксида. Реакция идет в две стадии с образованием вначале оксида, который затем при гидратации дает гидроксид магния:



Щелочноземельные металлы взаимодействуют с водой, вытесняя из нее водород и образуя растворимые гидроксиды:

*Пример 4*

Какой из металлов Mg, Al, Zn, Ag не взаимодействует с разбавленной серной кислотой, а в концентрированной растворяется?

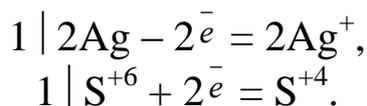
Решение

В разбавленной серной кислоте в качестве окислителя выступает ион водорода, поэтому в разбавленной серной кислоте не растворяются металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода. Из перечисленных металлов после водорода в ряду напряжений стоит серебро, оно и не взаимодействует с разбавленной серной кислотой.

В концентрированной серной кислоте окислителем является ион SO_4^{2-} (S^{+6}), серебро растворяется в концентрированной серной кислоте, уравнение реакции имеет вид:



Электронные уравнения:



Пример 5

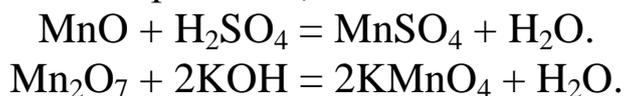
Какие степени окисления проявляет марганец в соединениях? Составьте формулы оксидов марганца, отвечающих этим степеням окисления. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов марганца при переходе от низшей к высшей степени окисления? Составьте уравнения реакций взаимодействия оксида марганца (II) с серной кислотой и оксида марганца (III) с гидроксидом калия.

Решение

В соединениях марганец проявляет пять степеней окисления – (+2, +3, +4, +6, +7), но образует всего четыре простых устойчивых оксида: MnO – оксид марганца (II), Mn_2O_3 – оксид марганца (III), MnO_2 – оксид марганца (IV) и Mn_2O_7 – оксид марганца (VII). Первые два оксида MnO и Mn_2O_3 обладают основными свойствами.

Оксид марганца (IV) амфотерен со слабовыраженными кислотными и основными свойствами. Высший оксид марганца Mn_2O_7 является типичным кислотным оксидом. Триоксид марганца, отвечающий степени окисления (+6), не получен.

Напишем уравнения реакций, необходимых по условию задачи:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Каковы особенности электронного строения атомов металлических элементов? Чем объясняется относительно слабая связь валентных электронов атомов металлов с ядром?
2. Каково положение металлов в периодической системе элементов? Как изменяются свойства элементов по периоду, по группе?
3. Чем обусловлены характерные физические свойства металлов? От чего они зависят?
4. Что представляет собой металлическая связь?

5. Какие металлы нельзя хранить на воздухе? Почему? Напишите уравнения реакций этих металлов с кислородом. Как называются получающиеся соединения?

6. Какие металлы устойчивы к окислению кислородом воздуха? Почему?

7. Каков характер оксидов металлов? Как он меняется в периоде с увеличением порядкового номера элемента?

8. Как зависит характер оксидов металлов от степени окисления элемента, образующего эти оксиды?

9. Какие металлы взаимодействуют со щелочами? Каков механизм этого процесса?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11 ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электрохимия – отрасль химической науки, изучающая закономерности взаимного перехода химической энергии в электрическую и обратно.

Гальванические элементы – приборы, в которых химическая энергия превращается в электрическую.

В простейшем случае гальванический элемент можно построить следующим образом: пластины металлов погрузить в растворы их солей и растворы солей соединить сифоном, наполненным раствором электролита.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла и растворителя, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

Если в уравнении Нернста заменить константы их значениями, а натуральный логарифм десятичным, то при температуре 298 °К (25 °С) оно примет вид:

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0,059}{n} \lg [M^{n+}]$$

Зная величины электродных потенциалов, можно вычислить электродвижущую силу (\mathcal{E}_z) гальванического элемента, которая равна разности электродных потенциалов (для медно-цинкового гальванического элемента):

$$\mathcal{E}_z = E^0_{\text{ок.}} - E^0_{\text{вос.}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а.}}$$

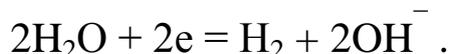
Под электролизом понимают процесс химического разложения веществ, протекающий при прохождении электрического тока.

Сущность электролиза сводится к тому, что при пропускании через электролит электрического тока положительные ионы направляются к катоду, а отрицательные – к аноду, и здесь разряжаются. При этом на катоде происходит восстановление, а на аноде окисление.

В электролизе следует различать первичные и вторичные процессы. Первичными являются собственно процессы окисления-восстановления, т.е. процессы отдачи и приема электронов. Вторичными же будут процессы взаимодействия продуктов электролиза между собой, с молекулами растворителя и с материалом электродов.

Характер катодного процесса при электролизе водных растворов определяется прежде всего положением соответствующего металла в ряду напряжений. При этом возможны три случая:

1. Катионы металлов, имеющих малую величину стандартного электродного потенциала, меньшую, чем $-0,83$ В (от лития до алюминия), *не восстанавливаются на катоде из водных растворов, а вместо них восстанавливаются молекулы воды с выделением H_2 по уравнению:*



2. Катионы металлов, имеющих стандартный потенциал, меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия, при электролизе водных растворов их солей, оксидов, гидроксидов *восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды.*

3. Катионы металлов, имеющих стандартный потенциал больше, чем у водорода (от меди до золота), при электролизе практически *полностью восстанавливаются на катоде.*

Массовое количество вещества, отложившееся на электродах при электролизе, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества и химическому эквиваленту данного вещества. Этот закон Фарадея можно выразить формулой:

$$m = (M_{\text{э}} \cdot I \cdot t) / F ,$$

где m – массовое количество вещества (в г), выделившегося при электролизе; $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль; I – сила тока в амперах; t – время в секундах; F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Изготовление гальванического элемента (групповой)

Соберите гальванический элемент. Для этого опустите медную пластинку в 2М раствор сульфата меди (II), а цинковую пластинку – в 0,1М раствор сульфата цинка (рис. 3). Оба раствора соедините изогнутой стеклянной трубкой, заполненной раствором KCl. Концы проводников от электродов (пластин) присоедините к клеммам гальванометра. Что наблюдается? Какие окислительно-восстановительные процессы происходят на аноде и катоде гальванического элемента?

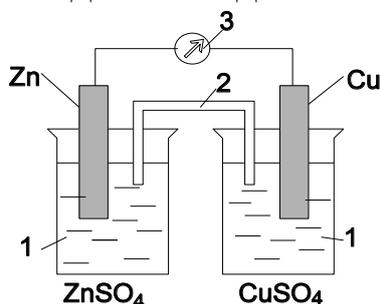


Рис. 3. Схема гальванического элемента
1 – растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$; 2 – электролитический мостик;
3 – гальванометр

Составьте схему данного гальванического элемента и рассчитайте его ЭДС.

Опыт 2. Электролиз раствора йодида калия

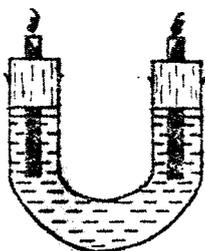


Рис. 4. Схема установки для проведения электролиза

В U-образную трубку (рис. 4) налейте раствор KI, к которому прибавьте несколько капель крахмала и 2-3 капли раствора фенолфталеина. Вставьте в оба колена трубки угольные электроды и вклю-

чите постоянный электрический ток. Что наблюдается? Составьте схему электролиза водного раствора KI.

Опыт 3. Электролиз раствора сульфата натрия

В U-образную трубку для электролиза налейте раствор сульфата натрия, к которому добавлен раствор нейтрального (фиолетового) лакмуса. Включите ток. Что наблюдается? Объясните происходящие явления, составив схему электролиза Na_2SO_4 . Каковы реакции у катода и у анода?

Опыт 4. Электролиз раствора сульфата меди

Налейте в U-образную трубку раствор сульфата меди. Пользуясь угольными электродами, пропустите ток в течение 2-3 минут. Что выделяется на электродах? Составьте схему электролиза раствора сульфата меди.

Опыт 5. Электролиз с растворимым анодом

Смените полюса у электродов предыдущего опыта: электрод с отложившейся медью подсоедините к положительному полюсу постоянного тока, а другой – к отрицательному полюсу и пропустите ток. Что наблюдается? Составьте схему электролиза водного раствора сульфата меди с медным (растворимым) анодом.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

Вычислите величину электродного потенциала кобальта в 0,001-моляр-ном растворе его соли.

Решение

Значение электродного потенциала металла зависит от многих факторов – природы металла, температуры, концентрации соли и т. д. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{M}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}],$$

где $E_{M^{n+}/M}$ – электродный потенциал металла; $E_{M^{n+}/M}^0$ – стандартный электродный потенциал металла; n – заряд иона металла в соли; $[M^{n+} \cdot mH_2O]$ – активная концентрация ионов металла в растворе.

Рассчитаем значение электродного потенциала кобальта в 0,001-молярном растворе его соли. Величину стандартного электродного потенциала кобальта выписываем из ряда напряжений [I]:

$$E_{Co^{2+}/Co} = E_{Co^{2+}/Co}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Co^{2+} \cdot mH_2O];$$

$$E_{Co^{2+}/Co} = -0,27 + \frac{0,059}{n} \lg 0,001; \quad E_{Co^{2+}/Co} = -0,27 + \frac{0,059}{n} (-3);$$

$$E_{Co^{2+}/Co} = -0,27 - 0,088; \quad E_{Co^{2+}/Co} = -0,358 \text{ В.}$$

Пример 2

Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий будет анодом, в другом – катодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на электродах, и посчитайте электродвижущую силу (\mathcal{E}_g) элементов.

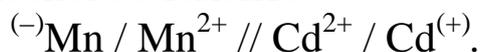
Решение

Устройства, используемые для преобразования энергии химической реакции в электрическую, называются гальваническими элементами. Элемент работает за счет протекания окислительно-восстановительной реакции. Электрод, на котором идет восстановление, называется катодом, а окисление протекает на аноде. Если анод и катод изготовлены из разных металлов, то на электроде из более активного металла (с меньшим значением электродного потенциала) идет процесс окисления и он играет роль анода. Менее активный металл будет катодом и на нем протекает процесс восстановления.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности значений электродных потенциалов катода и анода: $\mathcal{E}_g = E_K - E_A$.

Чтобы в гальваническом элементе кадмий был катодом ($E_{Cd}^0 = -0,40 \text{ В}$), в качестве анода нужно подобрать электрод из более активного металла, например, марганца ($E_{Mn}^0 = -1,18 \text{ В}$).

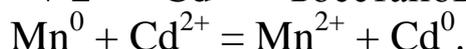
Схема гальванического элемента:



Уравнения реакций, протекающих на электродах:

на аноде (-) $\text{Mn}^0 - 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+}$ – окисление;

на катоде (+) $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}^0$ – восстановление;

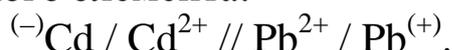


Рассчитаем \mathcal{E}_0 элемента по формуле

$$\mathcal{E}_0 = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} = E_{\text{Cd}} - E_{\text{Mn}} = -0,40 - (-1,18) = 0,78 \text{ В.}$$

Если в пару с кадмием в качестве другого электрода взять менее активный металл, например, свинец ($E_{\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$), то кадмий будет играть роль анода.

Схема гальванического элемента:



Уравнения реакций протекающих на электродах:

на аноде (-) $\text{Cd}^0 - 2\bar{e} = \text{Cd}^{2+}$ – окисление,

на катоде (+) $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^0$ – восстановление.

Рассчитаем \mathcal{E}_0 элемента по формуле

$$\mathcal{E}_0 = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} = E_{\text{Pb}} - E_{\text{Cd}} = -0,13 - (-0,40) = 0,27 \text{ В.}$$

Пример 3

Рассчитать электродвижущую силу (\mathcal{E}_0) концентрационного гальванического элемента, в котором один медный электрод находится в 0,0001-молярном растворе соли меди, другой такой же электрод в 0,01-молярном растворе соли.

Решение

Если медные электроды опущены в раствор сульфата меди разной концентрации, то, поскольку значение электродного потенциала металла зависит от концентрации раствора соли, возникает разность потенциалов и появляется электродвижущая сила. Такой гальванический элемент работает за счет выравнивания концентрации соли и называется концентрационным.

Чтобы рассчитать \mathcal{E}_0 элемента, найдем значения электродных потенциалов меди в растворах разной концентрации:

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cu}^{2+} \cdot \text{mH}_2\text{O}];$$

$$E_{\text{Cu}}^1 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0001 = 0,34 - 0,118 = 0,222 \text{ В;}$$

$$E_{\text{Cu}}^2 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = 0,34 - 0,059 = 0,281 \text{ В;}$$

$$E_{\text{Cu}}^1 < E_{\text{Cu}}^2.$$

Медный электрод в 0,0001-молярном растворе соли будет анодом и на нем идет процесс окисления, а в 0,01-молярном растворе – катодом, на нем идет процесс восстановления:

на аноде (–) $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$ – окисление;

на катоде (+) $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$ – восстановление.

$$\mathcal{E}_3 = E_K - E_A = E_{\text{Cu}}^2 - E_{\text{Cu}}^1 = 0,281 - 0,222 = 0,059 \text{ В.}$$

Пример 4

Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора и расплава хлорида магния.

Решение

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита. Процесс электролиза показывают наглядно в виде схемы, которая учитывает диссоциацию электролита, окисление на аноде, восстановление на катоде и образующиеся продукты.

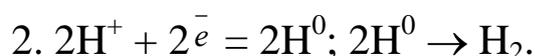
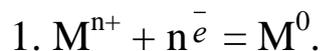
Напишем схему электролиза расплава хлорида магния:



Здесь катод (–); Mg^{2+} ; $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}^0$ – восстановление;

анод (+); 2Cl^- ; $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$ – окисление.

При электролизе водных растворов солей нужно учитывать и электролиз молекул воды. Так, на катоде можно ожидать восстановление не только катионов металла, но и ионов водорода по схеме:



Из этих конкурирующих процессов протекает тот, который выгоднее энергетически и для которого больше алгебраическое значение потенциала.

Напишем схему электролиза раствора хлорида магния:



катод (–); Mg^{2+} ; H^+ ; $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ – восстановление;

анод (+); OH^- ; Cl^- ; $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = 2\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}_2$ – окисление;

в растворе – $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2$.

Пример 5

Составьте электродные уравнения процессов, протекающих на элект-родах при электролизе раствора сульфата никеля в случае никелевого анода.

Решение

Материалом для анода могут служить как металлы, так и любые токопроводящие материалы, например, графит или уголь.

При электролизе сульфата никеля с никелевым анодом он будет актив-ным (растворимым). Металл анода окисляется, в отличие от угольного элект-рода, который является инертным и служит только как проводник элект-ров. Процесс с растворимым анодом нашел широкое применение в технике.

Напишем схему электролиза сульфата никеля с никелевым анодом:

*Пример 6*

В одном сосуде имеется раствор, содержащий ионы меди, в другом – раствор, содержащий ионы висмута. Через оба раствора пропущено одинаковое количество электричества. Сколько выделилось висмута, если масса выделившейся меди равна двум граммам?

Решение

По второму закону электролиза Фарадея: “Массы выделившихся на электродах веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов”:

$$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{Bi})} = \frac{M_{\text{Э}}(\text{Cu})}{M_{\text{Э}}(\text{Bi})}.$$

Молярная масса эквивалента металла равна частному от деления атомной массы металла на его валентность:

$$M_{\text{Э}}(\text{Cu}) = \frac{A_{\text{Cu}}}{n} = \frac{63,5}{2} = 31,8 \text{ г/моль}.$$

$$M_{\ominus}(\text{Bi}) = \frac{A_{\text{Bi}}}{n} = \frac{209}{3} = 69,6 \text{ г/моль.}$$

$$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{Bi})} = \frac{M_{\ominus}(\text{Cu})}{M_{\ominus}(\text{Bi})} \Rightarrow m_{\text{Bi}} = \frac{m(\text{Cu}) \cdot M_{\ominus}(\text{Bi})}{M_{\ominus}(\text{Cu})} = \frac{2 \cdot 69,6}{31,8} = 4,4 \text{ г.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

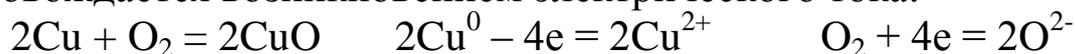
1. Что называется электродным потенциалом? Как он возникает?
2. От каких факторов зависит электродный потенциал?
3. Что называется стандартным электродным потенциалом?
4. Как измеряют электродные потенциалы? Что такое водородный электрод?
5. Какие процессы протекают у катода и у анода при электролизе?
6. В чем отличия процессов электролиза с растворимым и нерастворимым анодами?
7. Какова последовательность разряда ионов на катоде и на аноде? Чем она определяется?
8. Написать уравнения электродных реакций, указать катод, анод и вычислить ЭДС следующих гальванических элементов:
 - а) Ni / 0,1M Ni(NO₃)₂ // 0,01M AgNO₃ / Ag ;
 - б) Pb / 0,1M Pb(NO₃)₂ // 0,0001M H₂SO₄ / H₂, Pt ;
 - в) Mg / 1н MgSO₄ // 1н FeSO₄ / Fe.
 Ответ: а) 0,96 В; б) 0,056 В; в) 1,94 В.
9. Проходя через раствор электролита, ток силой 2А за 44 минуты выделяет 2,3 г металла. Определить моль-эквивалент металла.
10. При электролизе водного раствора нитрата висмута на катоде выделилось в течение 1 часа 14 г висмута. Вычислить силу тока.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Коррозией называется химическое или электрохимическое разрушение металлов и сплавов в результате взаимодействия их с окружающей средой.

Различают два вида коррозии: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия имеет место при действии на металл сухих газов и жидкостей-неэлектролитов. В этом случае коррозия не сопровождается возникновением электрического тока:



Электрохимическая коррозия является результатом взаимодействия металла с раствором электролита и сопровождается возникновением электрического тока. Металлы, применяемые в технике, содержат примеси других металлов, поэтому при соприкосновении с раствором электролита получается непрерывно действующий гальванический элемент. Более активный металл посылает в раствор свои ионы, т.е. разрушается.

Для защиты металлов от коррозии применяют методы, целью которых является покрытие поверхности металлов материалами более стойкими в отношении внешних воздействий.

Различают два вида покрытий: анодное и катодное.

Если защищаемый металл стоит в ряду напряжений левее, то он, являясь анодом, разрушается, а покрываемый металл остается защищенным до тех пор, пока не будет нарушен весь защитный слой. Примером может служить оцинкованное железо.

Если металл защитного слоя стоит в ряду напряжений правее, то при повреждении покрытия корродирует защищаемый металл (луженое железо).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Влияние образования гальванопары на процесс растворения металла в кислоте

Налейте в пробирку 0,1н раствор соляной кислоты и опустите в нее кусочек цинка. Наблюдайте выделение водорода.

Прикоснитесь к цинку медной проволокой. На каком металле выделяется водород, и изменилась ли скорость его выделения? Какие процессы протекают в созданной гальванической паре? Что в этой паре является катодом? И что анодом?

Опыт 2. Ускоряющее действие гальванической пары на процесс растворения металлов в кислоте

В пробирку с 2-3 мл раствора сульфата меди опустите кусочек цинка. Через 4-5 минут слейте осторожно раствор. В две пробирки налейте по 3-4 мл раствора соляной кислоты. В одну из пробирок спустите кусочек омедненного цинка, в другую – кусочек цинка, не подвергавшегося действию раствора сульфата меди. В какой из пробирок водород выделяется более энергично? Почему? Напишите уравнение происходящей реакции.

Опыт 3. Роль защитной пленки в ослаблении коррозии

Тщательно очистите кусочек алюминия, опустите на 1-2 минуты в раствор нитрата ртути (II), после чего промойте водой и оставьте лежать на воздухе. Через некоторое время наблюдайте образование продукта коррозии – рыхлые хлопья гидроксида алюминия.

Причины быстрой коррозии алюминия:

а) образование из алюминия и ртути сплава – амальгамы, препятствующей образованию на поверхности алюминия защитной пленки;

б) образование гальванопары алюминий-ртуть.

Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Защитное свойство металлических покрытий

Налейте в пробирку 2-3 мл раствора сульфата железа (II) и добавьте несколько капель раствора гексацианоферрата (III) калия, $K_3[Fe(CN)_6]$. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции.

В две пробирки налейте по 4-5 мл раствора серной кислоты и по 2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну из пробирок опустите полоску оцинкованного железа, в другую – луженого железа. В какой пробирке наблюдается синее окрашивание? Дайте объяснение происходящих процессов.

Опыт 5. Пассивирование железа

Железный гвоздь поместите в пробирку с раствором сульфата меди. Что происходит? Второй такой же гвоздь опустите на 4-5 минут в концентрированную азотную кислоту. Осторожно уберите гвоздь, промойте его водой и опустите в раствор сульфата меди. Происходит ли отложение меди? Дайте объяснение происходящим процессам.

Опыт 6. Действие ингибиторов

В трех пробирках провести параллельно три испытания. В первую пробирку налейте 6-7 мл 0,1н раствора серной кислоты, добавьте 1-2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и опустите предварительно протравленную (обработанную соляной кислотой) железную пластинку. Во вторую пробирку налейте 6-7 мл 0,1н раствора серной кислоты, добавьте 1-2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, две капли ингибитора ($K_2Cr_2O_7$). Опустите протравленную железную пластинку. В третью пробирку налейте 6-7 мл 0,1н раствора серной кислоты, добавьте 1-2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и 2 капли ингибитора $K_2Cr_2O_7$. Опустите ржавую железную пластинку.

Определите время появления и интенсивность синей окраски в каждой пробирке. Напишите уравнения происходящих реакций. Дайте объяснения.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

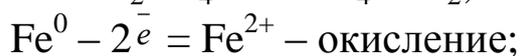
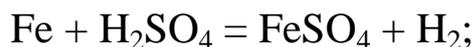
Пример 1

Железная пластинка, погруженная в раствор серной кислоты, медленно разрушается, выделяя водород. Если к железной пластинке в растворе при-коснуться платиновой проволокой, то водород начинает выделяться на платине, а железо – разрушаться интенсивнее. Дайте объяснение этому явлению.

Решение

Процесс самопроизвольного разрушения металла, вызываемый химическим или электрохимическим взаимодействием его с окружающей средой, называется коррозией.

При погружении железной пластинки в раствор серной кислоты протекает окислительно-восстановительная реакция:



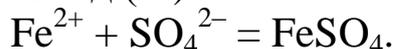
Если к железной пластинке прикоснуться платиновой проволокой, то в среде электролита возникает в месте контакта металлов гальванический элемент, появляется электродвижущая сила и окислительно-восстановительная реакция ускоряется. Железо в этом эле-

менте – анод, оно окисляется и разрушается; платина – катод, на ней протекает восстановление ионов водорода. Такой вид электрохимической коррозии называется микро-гальванокоррозией. Схема коррозии железа в контакте с платиной в среде серной кислоты имеет вид:



анод (Fe) – $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ – окисление;

катод (Pt) – $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ – восстановление;



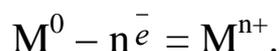
Пример 2

Как протекает процесс коррозии цинка, покрытого слоем никеля в кислой и нейтральной средах, если целостность слоя нарушена?

Решение

При контакте двух металлов с разными значениями электродных потенциалов в среде электролита образуется микрогальваническая пара и протекает электрохимическая коррозия.

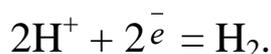
При электрохимической коррозии анодный процесс – это всегда окисление, разрушение металла. Из двух контактирующих металлов разрушается более активный с меньшим значением электродного потенциала по схеме:



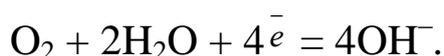
Ионы металла переходят в раствор электролита, а в металле накапливается избыток электронов.

Катодный процесс протекает по-разному, в зависимости от pH среды:

1. В кислой среде обычно восстанавливаются ионы водорода по схеме



2. В нейтральной и щелочной средах восстанавливается кислород по схеме



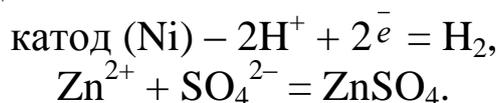
Рассмотрим процесс коррозии цинка, покрытого никелем в кислой среде:



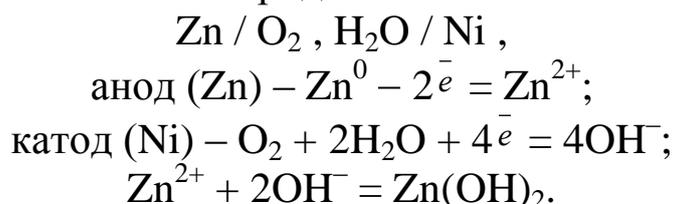
Анодом в этой паре будет цинк ($E_{\text{Zn}}^0 = -0,74 \text{ В}$, $E_{\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$), он и будет окисляться, разрушаться:



Никель играет роль катода и на нем в кислой среде восстанавливаются ионы водорода:



Аналогично протекает процесс коррозии в нейтральной среде. Отличие только в катодном процессе, так как в данном случае на катоде восстанавливается кислород:



При микрогальванокоррозии металл катода не подвергается коррозии и не разрушается.

Пример 3

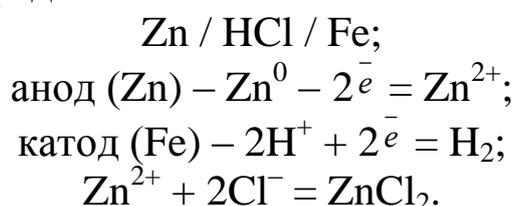
Приведите пример анодной и катодной защиты железа от коррозии (метод металлических покрытий). Как будет протекать коррозия при нарушении целостности покрытия в кислой среде? Какое покрытие – анодное или катодное – более надежно защищает железо?

Решение

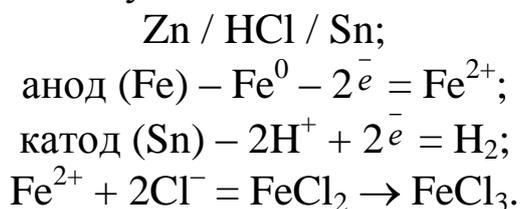
Для защиты металлов от коррозии применяют различные виды покрытий, в том числе и металлические. Металлические покрытия могут быть анодными и катодными, в зависимости от того, анодом или катодом будет покрытие металла в микрогальванической паре.

Анодным покрытием на железе будет металл, стоящий в ряду напряжений левее, т. е. с меньшим значением электродного потенциала, например, марганец ($E_{\text{Mn}}^0 = -1,05 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$).

В технике в качестве анодного покрытия на железе используется цинк (оцинкованное железо). Составим схему коррозии оцинкованного железа в кислой среде:



Чтобы покрытие было катодным, железо нужно покрыть металлом с большим значением электродного потенциала, например, оловом (железо луженое). Олово в паре с железом играет роль катода. Напишем схему коррозии луженого железа в кислой среде:



Как видно из приведенных примеров, если нарушается целостность покрытия анодного типа (оцинкованное железо), корродирует металл покрытия, а основной металл не разрушается. Если же нарушается целостность покрытия катодного типа, корродирует основной металл. Следовательно, анодное покрытие более надежно, чем катодное.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что такое коррозия металлов? Почему этот процесс самопроизвольный?
2. Какие виды коррозии вы знаете? Приведите примеры.
3. Химическая коррозия, ее сущность. Факторы, влияющие на скорость химической коррозии.
4. Чем обусловлена электрохимическая коррозия? Отличие ее от химической коррозии.
5. Какие процессы протекают на аноде и катоде при электрохимической коррозии в различных средах?
6. Какие существуют методы защиты металлов от коррозии?
7. Какие гальванические покрытия называют анодными?
8. Какие гальванические покрытия называют катодными?
9. В чем заключается метод электрозащиты?
10. Какую роль выполняют ингибиторы коррозии?
11. Можно ли ставить цинковые заклепки при изготовлении днища корабля из железных листов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13 ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Вода, используемая в технике и быту, должна удовлетворять определенным требованиям. Большую роль играет химический состав воды и, в первую очередь, её жесткость. Природные воды содержат

растворимые и нерастворимые примеси, попадающие в воду в процессе ее естественного круговорота, которые делают воду непригодной для многих технологических процессов с ее участием.

Большое влияние на качество воды оказывают содержащиеся в ней соли кальция, магния и железа (II), определяющие жесткость воды. Различают жесткость двух видов: *временную (карбонатную)* J_k , обусловленную содержанием в воде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ и *постоянную (некарбонатную)* жесткость J_n , которая определяется присутствием в природной воде сульфатов и хлоридов: CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 . Общая жесткость воды J равна сумме карбонатной и некарбонатной жесткости.

Жесткость воды определяется молярной концентрацией эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в миллимолях эквивалентов на литр (ммоль·эquiv./л) воды:

$$J = n(\text{Ca}^{2+}/2) + n(\text{Mg}^{2+}/2) \text{ или} \\ \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{M(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})} = \frac{(\text{Ca}^{2+})}{20} + \frac{(\text{Mg}^{2+})}{12},$$

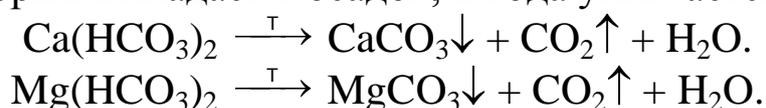
где $m(\text{Ca}^{2+})$ – масса ионов Ca^{2+} ; $m(\text{Mg}^{2+})$ – масса ионов Mg^{2+} ; мг, содержащихся в 1 л воды.

На практике установилась следующая классификация природных вод по величине их общей жесткости:

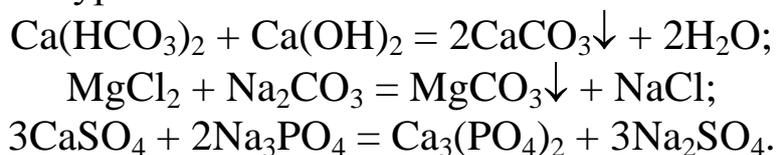
- а) до 4 ммоль · эквив./л – мягкая вода;
- б) 4-8 ммоль · эквив./л – умеренно-жесткая вода;
- в) 8-12 ммоль · эквив./л – жесткая вода;
- г) свыше 12 ммоль · эквив./л – очень жесткая вода

Процесс, приводящий к снижению жесткости воды, называется ее *умягчением*. Для умягчения жесткой воды пользуются различными методами – термическими, химическими, физико-химическими. Существующие способы умягчения воды можно разделить на три группы: 1) реагентные методы; 2) метод обмена ионов; 3) термический метод.

Временную жесткость, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, устраняют термическим методом. При кипячении происходит превращение гидрокарбоната в карбонат, который выпадает в осадок, и вода умягчается:

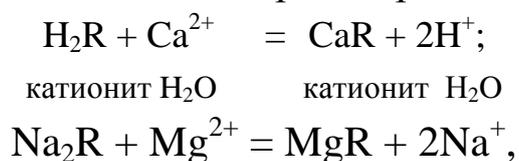


При реagentных методах воды в жесткую воду вносят вещества, которые образуют с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} труднорастворимые соли. Это могут быть гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сода Na_2CO_3 и др. Умягчение воды идет по уравнениям:



В последнее время для умягчения воды широко применяется метод катионирования, основанный на явлениях обмена ионов специальными смолами (катионитами), которые бывают природными или искусственными. К природным катионитам относятся цеолит и глауконит, некоторые глины и алюмосиликаты, бурые гумусовые угли, торф и другие соединения. Искусственные катиониты (КУ-1, КУ-2, СТ-1 и др.) имеют обменную способность большую, чем природные, поэтому они чаще применяются для умягчения воды. Химическая реакция обмена катионов в зернах катионита протекает очень быстро и подчиняется закону эквивалентного обмена ионов.

Катиониты в воде практически нерастворимы, однако могут обменивать свои катионы на катионы растворенных в воде солей:



где R – углеводородный радикал; H^+ , Na^+ – ионы катионита.

Отработанный катионит подвергают регенерации путем обработки его 5-10%-м раствором хлорида натрия или 1%-м раствором серной кислоты. При этом восстанавливается исходный состав катионита и его вновь можно использовать для очистки воды.

Количественно жесткость воды можно определить титрованием определенного объема воды раствором соляной кислоты или трилона Б известной концентрации в присутствии индикатора. Применяются и весовые методы определения жесткости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Определение карбонатной жесткости воды

Карбонатную жесткость определяют титрованием воды раствором хлороводородной кислоты, при этом растворенные в воде гидро-

карбонаты количественно реагируют с хлороводородной кислотой по уравнению реакции:



В коническую колбу для титрования пипеткой внести 100 мл исследуемой воды $[V(\text{H}_2\text{O})]$, добавить 2-3 капли раствора метилового оранжевого. Титровать раствором хлороводородной кислоты известной концентрации (0,1н HCl) при постоянном перемешивании до тех пор, пока раствор не приобретет красноватую окраску. Титрование повторить с другой порцией воды и, если результаты титрования совпадают с точностью $\pm 0,1$ мл, взять среднее арифметическое $V(\text{HCl})$. Карбонатную жесткость воды (ммоль · экв./л) рассчитать по формуле:

$$Ж_{\text{к}} = \frac{C_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{H}_2\text{O})}} \cdot 1000.$$

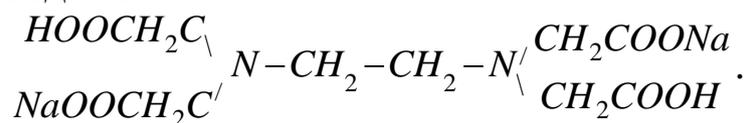
Опыт 2. Устранение карбонатной жесткости воды

В пробирку с раствором гидроксида кальция пропустите из аппарата Киппа оксид углерода (IV). Выпадающий вначале осадок растворяется при дальнейшем пропускании газа. Составьте уравнение протекающих реакций.

Полученный раствор разделите на две части. К одной прилейте равный объем гидроксида кальция, другую часть нагрейте до кипения. Объясните наблюдения, составьте уравнения реакций.

Опыт 3. Определение общей жесткости воды

Общую жесткость определяют комплексометрическим методом. Метод основан на способности двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексона III или трилона Б): образовывать с ионами магния и кальция малодиссоциированные комплексные соединения.



Для определения общей жесткости воду титруют раствором трилона Б в присутствии индикаторов хромогена черного или эриохрома черного. В точке эквивалентности при титровании индикаторы изменяют окраску: фиолетово-красную на голубую и красную на синюю.

В две конические колбы отмерьте по 20 мл (V_1) жесткой воды, добавьте 5 мл буферного раствора, поддерживающего $pH = 10$ (аммонийная буферная смесь) и 3-5 капель индикатора, например, хромогена черного, и перемешайте. Прилейте к раствору в одной колбе избыток трилона Б до резкого изменения цвета: раствор из фиолетово-красного станет голубым. При дальнейшем прибавлении трилона Б цвет уже не будет изменяться. Эта проба служит эталоном перехода цвета (“свидетель”). Раствор во второй колбе оттитруйте 0,1н раствором трилона Б (из бюретки) до перехода цвета в голубой.

Общую жесткость рассчитайте по формуле:

$$Ж = \frac{V \cdot C \cdot 1000}{V_1},$$

где V_1 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл; C – молярная концентрация эквивалента раствора трилона Б; V – объем пробы воды, мл. Вычислите некарбонатную жесткость:

$$Ж_{н} = Ж - Ж_{к}.$$

Опыт 4. Устранение некарбонатной жесткости воды

В одну пробирку налейте 2-3 мл раствора сульфата магния и добавьте 1-2 мл раствора карбоната натрия (сода). Что наблюдается? Составьте уравнение реакции.

В другую пробирку налейте раствор сульфата кальция и добавьте небольшой объем раствора фосфата натрия. Объясните наблюдения и составьте уравнение реакции.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

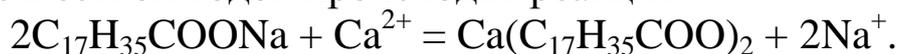
Пример 1

Почему в жесткой воде мыло плохо пенится? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Решение

Природная вода, содержащая в растворе значительное количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в виде солей, называется жесткой. В жесткой воде мыло плохо пенится, так как ионы кальция и магния образуют с ним нерастворимые соединения. Главная составная часть мыла – это натриевые соли высокомолекулярных органических кислот – стеари-

новой ($C_{17}H_{35}COOH$) и олеиновой ($C_{15}H_{31}COOH$). При соприкосновении мыла с жесткой водой происходит реакция



Моющее действие мыла в жесткой воде снижено.

Пример 2

Определите временную жесткость воды, зная, что на реакцию с гидрокарбонатом, содержащимся в 200 мл этой воды, потребовалось 10 мл 0,05 н раствора HCl.

Решение

Временная жесткость воды рассчитывается по формуле

$$Ж_K = \frac{V_K \cdot C_H \cdot 1000}{V_B},$$

где, $Ж_K$ – временная жесткость воды, ммоль · экв./л; V_K – объем кислоты, пошедший на титрование, мл; V_B – объем воды, мл; C_H – нормальная концентрация раствора кислоты, экв/л.

$$Ж_K = \frac{10 \cdot 0,05 \cdot 1000}{200} = 2,5 \text{ ммоль} \cdot \text{экв./л.}$$

Пример 3

Сколько карбоната натрия нужно добавить к 20 литрам воды, чтобы устранить общую жесткость воды, равную 2,0 ммоль · экв./л?

Решение

Для решения задачи воспользуемся формулой определения жесткости воды:

$$Ж = \frac{m}{M_э \cdot V},$$

где m – масса вещества, обуславливающего жесткость воды или добавляемого для ее устранения, г; $M_э$ – молярная масса эквивалента вещества, г-моль; V – объем воды, л.

Рассчитаем молярную массу эквивалента карбоната натрия путем деления молекулярной массы его на валентность натрия и число атомов натрия:

$$M_э(Na_2CO_3) = M(Na_2CO_3) / n = 106 / 2 = 53 \text{ г/моль};$$

$$Ж = \frac{M(Na_2CO_3)}{M_3(Na_2CO_3)} \Rightarrow M(Na_2CO_3) = Ж \cdot M_3(Na_2CO_3) \cdot V;$$

$$M(Na_2CO_3) = 2,0 \cdot 53 \cdot 20 = 2120 \text{ мг} = 2,12 \text{ г.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что такое карбонатная и некарбонатная жесткость воды?
2. Из чего складывается общая жесткость воды?
3. Какие методы применяются для умягчения воды?
4. Какая реакция будет протекать при кипячении воды, содержащей гидрокарбонат магния?
5. В чем состоит сущность реагентного метода?
6. Можно ли добавлением к воде гидроксида кальция устранить жесткость: а) карбонатную; б) некарбонатную?
7. Какой химический реагент устраняет и карбонатную, и некарбонатную жесткость?
8. Карбонатную жесткость можно устранить кипячением. Добавление каких из приведенных ионов может заменить этот процесс: H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} ?
9. Какой примерный рН имеет природная вода?
10. Вычислите жесткость воды, если известно, что на реакцию с гидрокарбонатом, содержащемся в 100 мл этой воды, израсходовано 5 мл 0,1 н раствора хлороводородной кислоты.
11. Какова жесткость воды, в одном литре которой содержится 0,146 г гидрокарбоната магния?

ЧАСТЬ 2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – это наука о химических, физико-химических и физических методах изучения состава вещества. По своим целям аналитическая химия делится на два раздела: качественный и количественный анализ. Цель качественного анализа – обнаружение элементов или ионов, входящих в состав вещества. Для решения этой задачи аналитическая химия пользуется химическими реакциями и физическими свойствами веществ. Из множества химических реакций для обнаружения ионов используются лишь те реакции, которые сопровождаются характерным внешним эффектом (выделение газа, выпадение осадка или окрашенного комплексного соединения и т. п.). Такие реакции называются аналитическими. В качественном анализе имеют дело преимущественно с водными растворами электролитов, т.е. солей, оснований и кислот, диссоциирующих на ионы. Таким образом, реакции в растворах – это реакции ионов. Поэтому аналитическими реакциями обнаруживают не химические вещества, а катионы и анионы.

Для обнаружения ионов при их совместном присутствии используют дробный и систематический методы анализа. Дробный метод анализа заключается в обнаружении иона с помощью характерной реакции. Применение этого метода ограничено, поскольку характерных реакций мало. Чаще приходится прибегать к систематическому методу, по которому проводится предварительное разделение всех ионов на отдельные группы, а обнаружение того или иного иона с помощью характерных реакций проводится в присутствии ограниченного числа других ионов. В курсе практикума по аналитической химии студентам предлагается рациональный метод определения, включающий элементы как систематической, так и дробной схем анализа.

Предлагаемое пособие предназначено для студентов агрономических, ветеринарных, зооинженерных и эколого-биотехнологических специальностей. Пособие состоит из разделов, знание которых необходимо специалистам данного профиля в их практической работе. В настоящее время такие направления в деятельности специалистов, как ветсанэкспертиза, применение лекарственных средств, клиническая диагностика, применение в сельском

хозяйстве различных химических средств на основе их строгой дозировки и другие немислимы без знаний аналитической химии и простых навыков в выполнении аналитических операций.

Цель рекомендуемого пособия – способствовать приобретению студентами основных навыков по технике химического эксперимента и исследовательской работе, приучить студентов к самостоятельной деятельности, умению проводить наблюдения и делать логические выводы из сопоставления результатов анализа, что необходимо в их практической деятельности.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Для работы студент получает набор посуды:

1. Пробирки для выполнения основных качественных реакций.
2. Несколько пробирок для центрифугирования. Следует заметить, что объем раствора с осадком не должен превышать трети пробирки.
3. Стаканы и конические колбы емкостью 100мл. Применяются только для получения и хранения твердых анализируемых образцов и растворов.
4. Фарфоровая чашка. Применяется для выпаривания растворов.
5. Набор стеклянных палочек и шпателей.

В общем пользовании студентов находятся:

1. Ящик с растворами реагентов (на двух студентов).
2. Водяная баня. Используется для нагревания и упаривания растворов.
3. Электрическая плитка для выпаривания растворов досуха.
4. Центрифуга. Используется для отделения осадка от раствора.
5. Растворы и сухие препараты. Концентрированные растворы кислот и аммиака находятся под тягой. Некоторые специальные растворы и сухие реактивы находятся на столе у лаборанта.
6. Дистиллированная вода.

Специфика работы в практикуме качественного анализа (как и в любой аналитической лаборатории) предъявляет повышенные требования к чистоте рабочего места, посуды и собранности студента.

При работе в лаборатории студент должен соблюдать следующие правила:

1. Содержать свое рабочее место в чистоте и порядке. Посуду мыть содовым раствором с помощью ерша, затем промывать водопроводной и дистиллированной водой.

2. Быть внимательным при выполнении аналитических операций. Во избежание ошибок пробирки и склянки с реактивами нужно снабжать этикетками, указывающими, что в них находится.

3. Все аналитические операции проводятся малыми объемами реактивов.

4. Растворы солей серебра и органические растворители собирать в специальные склянки.

5. Строго соблюдать правила техники безопасности при употреблении концентрированных кислот и щелочей. При попадании на кожу кислоты или щелочи пораженное место промывают большим количеством воды под краном. Остатки кислот, если необходимо, нейтрализуют растворами соды, а остатки щелочи – раствором уксусной кислоты.

6. Все реакции, сопровождаются выделением дыма или газов, проводятся под тягой.

7. Нюхать вещества осторожно, не наклоняясь над сосудом, а легким движением ладони руки направлять струю воздуха от сосуда к себе.

8. Особую осторожность соблюдать при работе с центрифугой. Центрифугирование проводят в центрифужной пробирке, помещая ее в специальное гнездо. Для противовеса в другое гнездо помещают такую же пробирку с водой. Центрифугирование проводят в течение 1-2 мин, обязательно при закрытой крышке (крышку нельзя снимать до полной остановки центрифуги).

Освоение качественного анализа студенты проходят по этапам:

1. Изучение аналитических реакций катионов.
2. Выполнение контрольных работ: анализ смесей солей изученных катионов (в растворе или в сухом виде).
3. Изучение аналитических реакций анионов.
4. Выполнение контрольной работы: анализ смесей солей изученных анионов (в растворе или в сухом виде).
5. Выполнение зачетной работы: анализ смеси 2-3 соединений или природного объекта.

ВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Журнал является основным отчетным документом студента, в который записываются все результаты самостоятельной работы студента в лаборатории. Все записи делаются только во время занятий.

При изучении характерных реакций того или иного иона рекомендуется единая форма записи по схеме:

Обнаруживаемый ион	Реагент	Условия обнаружения	Наблюдения	Уравнение реакции
1	2	3	4	5

При выполнении контрольных работ результаты обнаружения ионов представляются в виде таблицы:

Контрольная работа №

Анализ смеси катионов (анионов) группы

Обнаруживаемый ион	Реагент	Условия обнаружения	Наблюдения	Уравнения реакции	Заключение
1	2	3	4	5	6

Вывод: В исследуемом растворе присутствуют ионы _____

АНАЛИЗ КАТИОНОВ

Все катионы по их отношению к кислотам, щелочам и аммиаку разделены на несколько аналитических групп.

ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ I ГРУППЫ

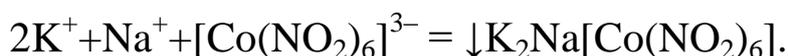
К первой группе относятся катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ .

Большинство образуемых ими солей хорошо растворимы в воде.

Группового реагента, осаждающего все эти катионы одновременно, нет. Это отличает первую группу катионов от всех остальных аналитических групп.

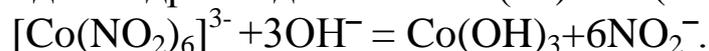
Реакции катиона K^+

1. Гексанитрокобальтат(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ образует с ионами K^+ желтый кристаллический осадок калий – натрий гексанитрокобальтата(III):

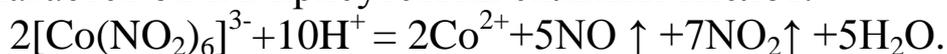


Реакцию нельзя проводить в щелочной и сильноокислой средах.

В щелочной среде реактив легко разлагается с образованием темно-бурого осадка гидроксида кобальта (III) $\text{Co}(\text{OH})_3$:



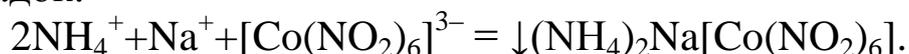
Разлагается он и в присутствии сильных кислот:



Однако в слабой уксусной кислоте ни сам реактив, ни образующийся осадок не разрушается. Поэтому обнаружение катиона K^+ с помощью гексанитрокобальтат (III) натрия проводят в нейтральном или уксусном растворах. К кислым растворам прибавляют кристаллический ацетат натрия CH_3COONa , чтобы заменить сильную кислоту на слабую уксусную.

Следует также иметь в виду, что реактив $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ при хранении постепенно разлагается (происходит порозовение раствора). Пользоваться можно только свежеприготовленным раствором реагента.

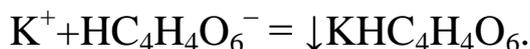
Нельзя обнаружить катион K^+ в присутствии катиона NH_4^+ , так как он с раствором $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ тоже образует желтый кристаллический осадок:



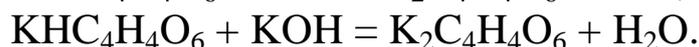
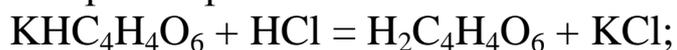
Проведение опыта

К 5-7 каплям раствора соли K^+ прибавить 5-7 капель реагента $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, полученный осадок испытать на растворимость в CH_3COOH . Прodelать аналогичный опыт с раствором соли аммония.

2. Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ выделяет из нейтральных растворов солей калия белый мелкокристаллический осадок гидротартрата калия:



Осадок хорошо растворяется в сильных кислотах и щелочах:

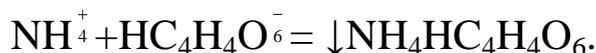


В слабой уксусной кислоте осадок не растворяется.

Осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ заметно растворим в воде и из разбавленных растворов не осаждается. С повышением температуры растворимость его еще сильнее увеличивается. Поэтому реакцию следует выполнять на холоду, с достаточно концентрированным раствором соли калия.

Быстрому выпадению способствует потирание стеклянной палочкой стенок пробирки.

Обнаружению K^+ мешает наличие в растворе катиона NH_4^+ , так как он образует с реактивом $NaHC_4H_4O_6$ белый кристаллический осадок:

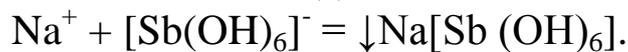


Проведение опыта

К 5-7 каплям раствора соли K^+ прибавить столько же реактива $NaHC_4H_4O_6$ и, потирая стеклянной палочкой о стенки пробирки, охлаждать под краном в струе холодной воды. Испытать отношение полученного осадка к действию минеральных кислот (HCl), уксусной кислоте и щелочам ($NaOH$), а также к нагреванию. Провести реакцию реагента $NaHC_4H_4O_6$ с раствором соли аммония (NH_4Cl).

Реакция катиона Na^+

Гексагидроксостибиат (V) калия, $K[Sb(OH)_6]$ образует с ионами натрия белый кристаллический осадок:

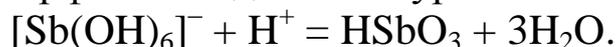


Реагент $K[Sb(OH)_6]$ образуется при взаимодействии дигидростибиата калия с водой:



При выполнении реакции с $K[Sb(OH)_6]$ необходимо строго соблюдать следующие условия:

а) исследуемый раствор должен иметь нейтральную или слабо-щелочную реакцию. Кислоты разлагают реагент, в результате чего выпадает белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты $HSbO_3$:



Щелочи растворяют осадок $Na[Sb(OH)_6]$ с образованием хорошо растворимой средней соли:



Если исследуемый раствор показывает, кислую реакцию на лакмус, его надо нейтрализовать, прибавляя по каплям раствор KOH ; если щелочную, его надо также нейтрализовать, прибавляя по каплям раствор уксусной кислоты;

б) исследуемый раствор должен быть достаточно концентрированным. Если он в ходе анализа окажется разбавленным, то его надо упарить (до объема нескольких капель).

в) реакцию проводить при охлаждении (под краном в струе холодной воды). Для ускорения образования осадка надо периодически потирать стенки пробирки стеклянной палочкой;

г) исследуемый раствор не должен содержать ионы NH_4 , так как соли аммония, образованные сильными кислотами вследствие гидролиза, сообщают раствору кислую реакцию, что вызывает разложение реактива с выделением осадка HSbO_3 (см. условие «а»):



Проведение опыта

а) к 5-7 каплям нейтрального или слабощелочного раствора соли натрия прибавить 5-7 капель раствора $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Если осадок не выпадает, охладить смесь под краном в струе холодной воды, потирая внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой.

Полученный осадок испытать на растворимость в холодной и горячей воде;

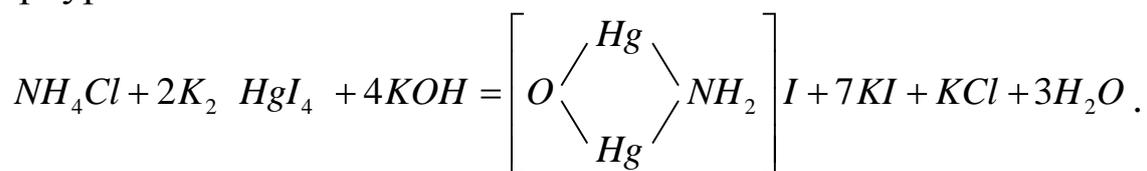
б) в пробирку к 5 каплям раствора соли натрия добавить 3-4 капли раствора соляной кислоты (проба на лакмус) и к полученной смеси добавить 6 капель раствора реагента $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Что выпадает в осадок?

в) в пробирку к 5 каплям раствора соли натрия прибавить 3-4 капли хлорида аммония и к полученной смеси добавить 5 капель $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Что выпадает в осадок? Рассмотреть на свету осадки в трех пробирках.

Затем во все три пробирки с осадками прибавить по несколько капель раствора щелочи до сильнощелочной реакции (проба на лакмус). Почему исчезают осадки?

Реакции катиона аммония NH_4

Реактив Несслера, т.е. смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH , выделяет из растворов солей аммония красно-бурый аморфный осадок иодида оксидимеркураммония:



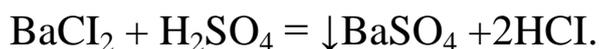
Образующийся осадок растворяется в избытке солей аммония. При малых концентрациях NH_4^+ вместо осадка появляется желтая или оранжевая окраска.

ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ II ГРУППЫ

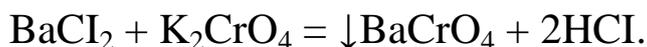
Ко второй аналитической группе относятся катионы $\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$. Эта группа катионов характеризуется нерастворимостью их сульфатов. Групповым реактивом является серная кислота или ее растворимые соли.

Реакция катиона бария Ba^{2+}

1. Серная кислота и ее растворимые соли дают с ионом Ba^{2+} белый мелкокристаллический осадок, не растворимый в кислотах и щелочах (испытайте):

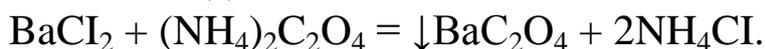


2. Хромат (и дихромат) калия K_2CrO_4 образуют с ионами Ba^{2+} желтый кристаллический осадок:



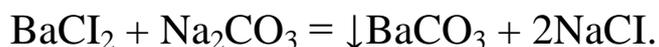
Осадок BaCrO_4 растворяется в сильных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте (испытайте). Следовательно, открывать катион Ba^{2+} можно в нейтральной или уксуснокислой средах.

3. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с катионами Ba^{2+} образует белый кристаллический осадок:



Осадок BaC_2O_4 растворяется в HCl и CH_3COOH при нагревании (испытайте).

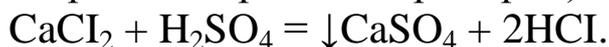
4. Карбонаты натрия, калия ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$) осаждают Ba^{2+} в виде белого кристаллического осадка:



Осадок растворяется как в соляной, так и в уксусной кислотах.

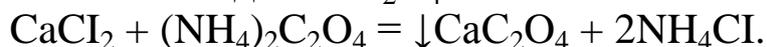
Реакции катиона кальция Ca^{2+}

1. Серная кислота и ее соли при достаточной концентрации ионов Ca^{2+} образуют белый кристаллический осадок CaSO_4 (если осадок сразу не выпал, то нагреть содержимое пробирки):



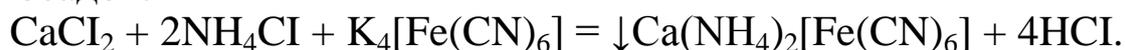
Осадок CaSO_4 растворяется в избытке $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Это свойство осадка CaSO_4 используется в анализе для отделения ионов Ca^{2+} от Ba^{2+} .

2. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает ионы Ca^{2+} в виде белого кристаллического осадка CaC_2O_4 :



Осадок растворяется в сильных кислотах и не растворим в уксусной кислоте.

3. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами Ca^{2+} в присутствии аммонийной буферной смеси белый кристаллический осадок:

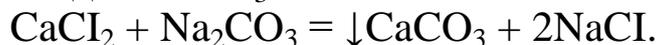


Проведение опыта

К 3-4 каплям раствора соли кальция прибавьте 2-3 капли NH_4OH и NH_4Cl , а затем 3-4 капли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, содержимое пробирки нагрейте.

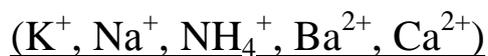
Осадок $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ растворяется в сильных кислотах и не растворяется в уксусной (испытайте).

Карбонаты натрия, калия образуют с ионами кальция белый кристаллический осадок CaCO_3 :



Осадок CaCO_3 растворяется и в сильных кислотах и в уксусной (испытайте).

ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ I И II АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП



Выявление катионов аммония

Анализ следует начинать с открытия катионов NH_4^+ , так как для их удаление требуется значительное время.

Реакция с реактивом Несслера

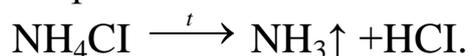
К 2-3 каплям анализируемого раствора прибавить 4-5 капель реактива Несслера. Красно-бурый осадок укажет на присутствие катионов NH_4^+ .

Выявление катионов калия

Выявлению K^+ мешают NH_4^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , поэтому их необходимо удалить.

Для удаления катионов бария и кальция их осаждают: к 6 каплям анализируемого раствора прибавить 8-10 капель раствора соды Na_2CO_3 (если среда раствора кислая, предварительно нейтрализовать щелочью $NaOH$). Выпавший осадок ($BaCO_3$, $CaCO_3$) отцентрифугировать, проверить полноту осаждения: к прозрачному центрифугату, не сливая его с осадка, осторожно прибавить 1 каплю осадителя, центрифугат должен оставаться прозрачным, это укажет на полное осаждение. В случае помутнения прибавить еще несколько капель соды, осадок отцентрифугировать и снова провести проверку полноты осаждения.

После полного осаждения центрифугат осторожно слить в фарфоровую чашечку для удаления катионов аммония. Удаление катионов аммония основано на разложении солей аммония при нагревании:



Фарфоровую чашечку поставить на электроплитку. Сначала испарится вода, а затем начнется разложение соли, на что укажет выделение белого «дыма» (в воздухе образуется хлорид аммония). После полного прекращения выделения белого «дыма» необходимо сделать пробу на полноту удаления катионов аммония. Для этого нужно из чашечки стеклянной палочкой взять 1-2 кристаллика сухого остатка, растворить в 8-10 каплях дистиллированной воды и прибавить к полученному раствору реактив Несслера. Если же проба помутнеет и примет ярко-желтую окраску, что указывает на неполное удаление катионов аммония, прокалывание сухого остатка нужно продолжить и через некоторое время снова сделать пробу на полноту удаления катионов аммония.

После полного удаления катионов аммония чашечку с сухим остатком охладить, налить в нее 8-10 капель дистиллированной воды, растворить остаток при помешивании стеклянной палочкой. Если раствор получится мутный, отцентрифугировать и прозрачный центрифугат слить в чистую пробирку. В полученном растворе можно выявлять K^+ (нужно помнить, что неполное удаление катионов аммония приводит к переоткрытию катионов K^+).

Если катионы NH_4^+ в растворе отсутствуют, то калий нужно выявлять в центрифугате после осаждения Ba^{2+} и Ca^{2+} , но центрифугат предварительно упарить приблизительно в два раза для повышения концентрации раствора (если при упаривании центрифугат помутнеет – отцентрифугировать).

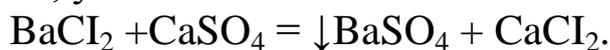
Выявление катионов натрия

Выявлению катионов Na^+ мешают катионы бария и кальция, поэтому их нужно удалить путем осаждения. В качестве осадителя можно использовать карбонат калия K_2CO_3 : к 4-5 каплям анализируемого раствора (если среда кислая, нейтрализовать 1-2 каплями KOH) прибавить 6-7 капель K_2CO_3 . Выпавший осадок BaCO_3 и CaCO_3 отцентрифугировать, проверить полноту осаждения, прозрачный центрифугат слить в фарфоровую чашечку и упарить его примерно в два раза и после охлаждения открывать в центрифугате катионы Na^+ , как это делалось при анализе катионов 1 группы.

Выявление катионов бария

1. Реагент – гипсовая вода CaSO_4 .

К 2-3 каплям анализируемого раствора прилить столько же гипсовой воды. Образование белого осадка, не растворяющегося ни в кислотах, ни в щелочах, укажет на Ba^{2+} :

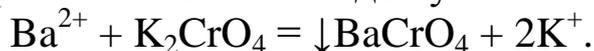


2. Реагент – хромат калия K_2CrO_4 .

Реакцию можно проводить в нейтральной или уксуснокислой средах, так как образующийся при реакции осадок хромата бария растворим в сильных кислотах.

Проведение опыта

Налить в пробирку 2-3 капли анализируемого раствора (если среда кислая, создать уксуснокислую среду) и прибавить 3-4 капли K_2CrO_4 . Желтый кристаллический осадок укажет на катионы Ba^{2+} :



Если в растворе обнаружены катионы Ba^{2+} , то их необходимо удалить, так как они мешают выявлению катионов Ca^{2+} .

Удаление катионов Ba^{2+}

Налить в пробирку 3-4 капли анализируемого раствора, нагреть почти до кипения. Затем по каплям и при помешивании прилить избыток сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Содержимое пробирки нагреть на водяной бане (в течение 10-15 минут) для того, чтобы получился

более крупный осадок сульфата бария, так как мелкий осадок трудно центрифугируется. Катионы кальция при этом остаются в растворе, так как осадок сульфата кальция растворим в сульфате аммония с образованием комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Проверить полноту осаждения Ba^{2+} после центрифугирования. Прозрачный центрифугат слить в чистую пробирку для выявления Ca^{2+} .

Выявление катионов кальция

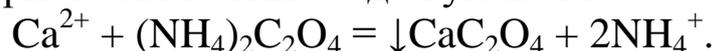
1. К 2-3 каплям центрифугата, полученного после удаления бария, прилить спирт или ацетон. Помутнение раствора укажет на Ca^{2+} , так как растворимость сульфата кальция в спирте или ацетоне, меньше чем в воде (ПР CaSO_4 в воде равна $6,1 \cdot 10^{-5}$, а в спирте или ацетоне – $1,0 \cdot 10^{-10}$).

2. Реагент – оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Реакцию можно проводить в нейтральной или уксуснокислой средах, так как образующийся при реакции осадок оксалата кальция растворим в сильных кислотах.

Проведение опыта

К 4-5 каплям центрифугата, полученного после осаждения иона Ba^{2+} , прибавить 2-3 капли реагента (создав предварительно нужную среду). Белый кристаллический осадок укажет на Ca^{2+} :



Эта реакция не очень чувствительна.

Если в растворе отсутствуют катионы Ba^{2+} , то кальций нужно выявлять в отдельных порциях анализируемого раствора двумя последними реакциями.

ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ НА АНИОНЫ

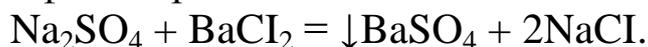
Общепринятой классификации анионов по группам не существует. Ниже приводится разделение анионов на три аналитических группы по растворимости бариевых и серебряных солей.

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

$(\text{SO}_4^{2-}$ – сульфат, CO_3^{2-} – карбонат, PO_4^{3-} – фосфат, SiO_3^{2-} – силикат)

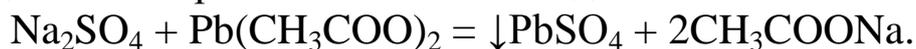
Реакция сульфат-иона

Хлорид бария BaCl_2 образует с ионами SO_4^{2-} белый кристаллический осадок сульфата бария:



Осадок не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах (испытайте).

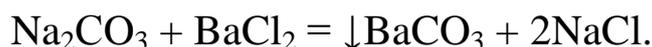
Ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и другие соли Pb^{2+} осаждают ионы SO_4^{2-} в виде белого кристаллического осадка:



Осадок не растворим в разбавленных минеральных кислотах, не растворяется в едких щелочах (испытайте).

Реакции карбонат-иона

Хлорид бария BaCl_2 дает с ионами CO_3^{2-} белый осадок карбоната бария BaCO_3 :

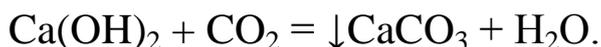


Осадок BaCO_3 легко растворяется в HCl и даже CH_3COOH , кроме H_2SO_4 (испытайте).

Кислоты (HCl другие) разлагают карбонаты с выделением CO_2 :



Выделяющийся углекислый газ с помощью газоотводной трубки пропустить в известковую воду, наблюдается помутнение известковой воды:



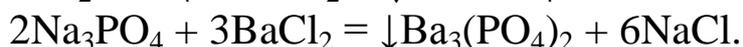
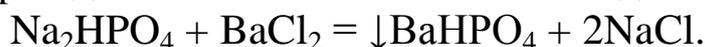
Выпадающий осадок быстро исчезает из-за образования растворимой в воде кислой соли:



Проведение реакции: в пробирку взять 8-10 капель раствора Na_2CO_3 , прилить избыток HCl , пробирку закрыть газоотводной трубкой и поместить в водяную баню. Второй конец трубки опустить в пробирку с известковой водой, наблюдать за ее помутнением.

Реакция фосфат-иона

Хлорид бария дает с ионами PO_4^{3-} белый осадок:



Осадки BaHPO_4 и $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ растворимы в сильных кислотах (кроме серной кислоты) и в уксусной кислоте (испытайте).

Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония в азотной кислоте $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$) при нагревании дает желтый кристаллический осадок с анионами PO_4^{3-} .

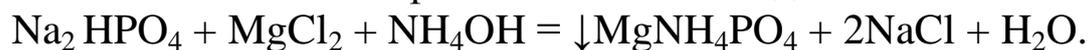
Осадок растворим в щелочах и NH_4OH .

Выполняя реакцию, действуют избытком реактива, так как осадок растворяется в Na_2HPO_4 .

Проведение реакции

5-6 капель молибденовой жидкости нагреть на водяной бане, прибавить 1-2 капли раствора Na_2HPO_4 и дать постоять.

Магнезиальная смесь, то есть смесь ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), дает с ионами PO_4^{3-} белый кристаллический осадок:



Осадок растворим в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

Проведение реакции

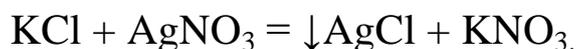
Налить в пробирку 5-7 капель магнезиальной смеси и прибавлять по каплям, при помешивании стеклянной палочкой, раствор гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 до появления осадка.

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ (Cl^- – ХЛОРИД, Br^- – БРОМИД, I^- – ИОДИД)

Реагентом на вторую группу анионов является нитрат серебра AgNO_3 в присутствии разбавленной азотной кислоты. Серебряные соли этих анионов не растворимы в воде и разбавленной азотной кислоте.

Реакции хлорид-иона

Нитрат серебра образует с ионами Cl^- белый творожистый осадок AgCl :



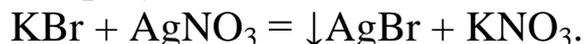
Осадок не растворим в кислотах, но растворяется в NH_4OH с образованием аммиаката серебра (испытайте):



При подкислении раствора HNO_3 комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ разрушается и AgCl снова выпадает в осадок (испытайте).

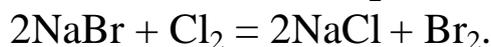
Реакции бромид-иона

Нитрат серебра образует с ионами Br^- желтый осадок AgBr :



Осадок не растворяется в азотной кислоте, но частично растворяется в избытке NH_4OH (испытайте).

Сильные окислители (KMnO_4 , MnO_2 , Cl_2 – хлорная вода) окисляют в кислой среде Br^- до свободного Br_2 :

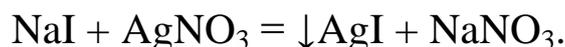


Проведение реакции

2-3 капли бромида подкислить несколькими каплями серной кислоты, прибавить 2-3 капли бензола и 1-2 капли свежеприготовленной хлорной воды. Содержимое пробирки встряхнуть. Бензол, в котором бром растворяется лучше, чем в воде, приобретает желтую или оранжевую окраску.

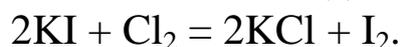
Реакции иодид-иона

Нитрат серебра образует с ионами I^- бледно-желтый творожистый осадок AgI :



Осадок не растворяется в азотной кислоте и NH_4OH (испытайте).

Хлорная вода легко вытесняет свободный йод из иодида:



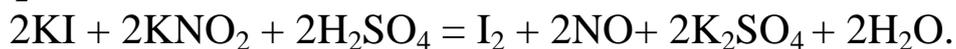
Проведение реакции

2-3 капли иодида подкислить несколькими каплями 2н серной кислоты, прибавить 2-3 капли бензола и 1-2 капли хлорной воды. Содержимое пробирки встряхнуть. Бензольное кольцо окрашивается в фиолетовый цвет.

Хлорную воду прибавлять осторожно, по каплям, так как избыток ее окисляет получившийся I_2 до йодноватой кислоты:



Нитраты натрия или калия (NaNO_2 , KNO_2) окисляют Γ в кислой среде до I_2



Выделяющийся йод обнаруживают по посинению крахмала или по окрашиванию бензола в фиолетовый цвет (испытайте).

Проведение реакции

1-2 капли раствора KI подкислить серной кислотой, прибавить 2-3 капли KNO_2 и 1-2 капли крахмала.

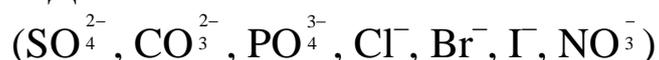
ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

К третьей группе анионов относятся нитрат-ион NO_3^- и некоторые другие. Соли этих анионов хорошо растворимы в воде, группового реагента на анионы третьей группы нет.

Реакции нитрат-иона

Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ окисляется ионами NO_3^- до продукта, имеющего темно-синюю окраску. К 3-4 каплям дифениламина в концентрированной серной кислоте прибавить 1-2 капли раствора нитрата.

ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ АНИОНОВ



Предварительные испытания

В кислой среде не могут находиться ионы CO_3^{2-} , так как соли угольной кислоты разлагаются под действием кислот.

Выявление анионов I группы

К порции анализируемого раствора в нейтральной или слабощелочной среде прибавить несколько капель хлорида бария. Если образуется осадок, то анионы I группы присутствуют.

Выявление анионов II группы

К порции анализируемого раствора, подкисленного до кислой среды азотной кислотой, прилить несколько капель нитрата серебра. Образование осадка укажет на наличие анионов II группы.

Выявление отдельных анионов

1. Выявление анионов SO_4^{2-}

К 3-4 каплям анализируемого раствора прилить избыток соляной кислоты и 2-3 капли хлорида бария. Образование белого мелкокристаллического осадка укажет на присутствие иона SO_4^{2-} .

2. Выявление аниона CO_3^{2-}

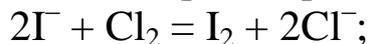
К 8-10 каплям анализируемого раствора прилить избыток соляной кислоты. Пробирку закрыть газоотводной трубкой и поместить в водяную баню. Другой конец газоотводной трубки поместить в известковую воду. Помутнение известковой воды укажет на наличие анионов CO_3^{2-} .

3. Выявление анионов Γ

Открытие аниона Γ основано на окислении ионов Γ до свободного состояния. Проводится двумя реактивами:

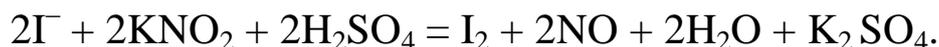
а) хлорная вода в кислой среде

К 3-4 каплям анализируемого раствора прилить 2-3 капли серной кислоты, 3-4 капли бензола и затем прилить по каплям хлорную воду. После каждой капли хлорной воды содержимое пробирки энергично встряхивать. Окрашивание бензола в красно-фиолетовый цвет укажет на присутствие аниона Γ в растворе:



б) нитритами в кислой среде.

К 3-4 каплям анализируемого раствора прилить 2-3 капли серной кислоты, 3-4 капли нитрита натрия или калия и 1-2 капли крахмального раствора. Появление синей окраски укажет на наличие свободного йода:



Если в анализируемом растворе обнаружены анионы Γ , то их необходимо удалить, так как они мешают выявлению анионов Br^- и PO_4^{3-} .

4. Удаление анионов Γ и выявление анионов Br^-

Удаление анионов Γ основано на их окислении до свободного йода с последующим удалением его из раствора при кипячении.

В фарфоровую чашечку налить 5-6 капель анализируемого раствора, прибавить такое же количество серной кислоты и нитрита натрия или калия. Разбавить раствор 8-10 каплями воды и кипятить до полного обесцвечивания.

Полноту удаления свободного йода проверить бумажкой, смоченной раствором крахмала (она не должна синеть). Затем проверить полноту удаления анионов йода хлорной водой.

К 1-2 каплям прокипяченного раствора, взятым в пробирку, прибавить 1-2 капли серной кислоты, 3-4 капли бензола и по каплям приливать хлорную воду, встряхивая пробирку после каждой капли.

Если бензол при этом остается бесцветным, то, следовательно, йод удален полностью и анионы брома в растворе отсутствуют.

Если бензол окрашивается в желтый или оранжевый цвет, то в растворе имеются анионы брома.

Если бензол принимает красно-фиолетовую окраску, значит ионы йода удалены не полностью. К раствору, оставшемуся в чашке, прибавить еще серной кислоты, нитрита и снова прокипятить, после чего вновь провести пробу на полноту удаления йода. После полного удаления йода открывать анионы брома, как указано выше.

4. Выявление анионов PO_4^{3-}

Если в анализируемом растворе присутствуют анионы йода, то анионы PO_4^{3-} открываются после удаления йода, а если анионы йода отсутствуют, то прямо из анализируемого раствора с двумя реактивами:

а) налить в пробирку 5-6 капель магниальной смеси и прибавлять по каплям раствор с удаленным йодом или исходный раствор при взбалтывании. Выпадение белого кристаллического осадка укажет на присутствие анионов PO_4^{3-} ;

б) налить в пробирку 5-6 капель молибденовой смеси, нагреть ее до 50-60 °С, прибавить 1-2 капли раствора (с удаленным йодом) или исходного раствора, дать постоять. Выпадение желтого кристаллического осадка укажет на присутствие анионов PO_4^{3-} .

5. Выявление анионов хлора

К 3-4 каплям анализируемого раствора прибавить 2-3 капли азотной кислоты и избыток нитрата серебра. Раствор нагреть почти до кипения. Осадок отцентрифугировать и провести пробу на полноту осаждения. Добившись полного осаждения, центрифугат слить с осадка. Осадок промыть 2-3 раза теплой водой до полного удаления

катионов Ag^+ (проба на HCl). Затем к промытому осадку прибавить 6-8 капель 12%-го раствора карбоната аммония и энергично взболтать содержимое пробирки, при этом AgCl частично растворяется с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Осадок оставшийся отцентрифугировать, центрифугат слить в чистую пробирку и прибавить к нему несколько капель бромида калия. Помутнение раствора из-за выделения AgBr укажет на присутствие анионов Cl^- .

6. Выявление аниона NO_3^- производится несколькими реактивами:

а) дифениламином $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$

К 1-2 каплям анализируемого раствора прилить 1-2 капли дифениламина, появление синего окрашивания укажет на присутствие NO_3^- .

Если в растворе присутствуют анионы йода, окраска может быть затушевана коричневой окраской выделяющегося в результате окисления I_2 ;

б) цинковой пылью в щелочной среде.

К 3-4 каплям анализируемого раствора прибавить 2-3 капли концентрированной щелочи, добавить немного цинковой пыли (или порошкообразного алюминия) и нагреть. Выделение аммиака укажет на присутствие в растворе анионов NO_3^- .

Аммиак можно обнаружить по посинению влажной универсальной индикаторной бумажки или по почернению фильтровальной бумажки, смоченной раствором нитрата ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

СХЕМА ХОДА АНАЛИЗА СМЕСИ СУХИХ СОЛЕЙ

1. Выбор растворителя и растворение смеси

Тщательно перемешать смесь, если есть крупные кристаллы, растереть в ступке. Затем в отдельных пробирках проверить растворимость смеси в воде, сначала холодной, а потом при нагревании. Если смесь в воде не растворяется, проверить ее растворимость в разбавленных кислотах соляной или азотной, сначала холодных, а потом при нагревании.

Подобрав растворитель, $\frac{3}{4}$ сухой смеси растворить в 8-10 мл этого растворителя. Если смесь растворилась в кислоте, то ее приливать только до растворения смеси, а остальную часть объема долить водой.

Если при растворении смеси наблюдается выделение газа, то пропустить его в известковую воду и установить, не является ли он углекислым газом.

2. Выявление групповой принадлежности катионов

а) к 3-4 каплям раствора прибавить несколько капель раствора соды (если смесь растворилась в кислоте, то предварительно нейтрализовать). Отсутствие осадка укажет на то, что в растворе присутствуют только катионы I группы. Если осадок образуется, то могут присутствовать катионы I и II групп;

б) к 3-4 каплям раствора прибавить 5-6 капель оксалата аммония (если среда кислая – нейтрализовать щелочью, в случае выпадения осадка прибавить уксусную кислоту до его растворения). Образование осадка укажет на присутствие катионов второй группы.

3. Выявление отдельных катионов

Катионы I и II группы открывать, пользуясь ходом анализа смеси катионов I-II групп.

4. Анализ анионов

1. Если смесь растворена в воде, пользуясь таблицей растворимости, исключить из анализа те анионы, которые с выявленными катионами образуют нерастворимые в воде соли.

2. Если в растворе обнаружены катионы II группы, то перед анализом анионов их надо осадить карбонатом натрия, так как с содой в раствор будут введены анионы CO_3^{2-} , их надо перед осаждением открыть из анализируемого раствора.

3. К предварительно нейтральному раствору прилить избыток соды, осадок отцентрифугировать, проверить полноту осаждения, центрифугат слить в чистую пробирку и в нем открывать все анионы, кроме CO_3^{2-} .

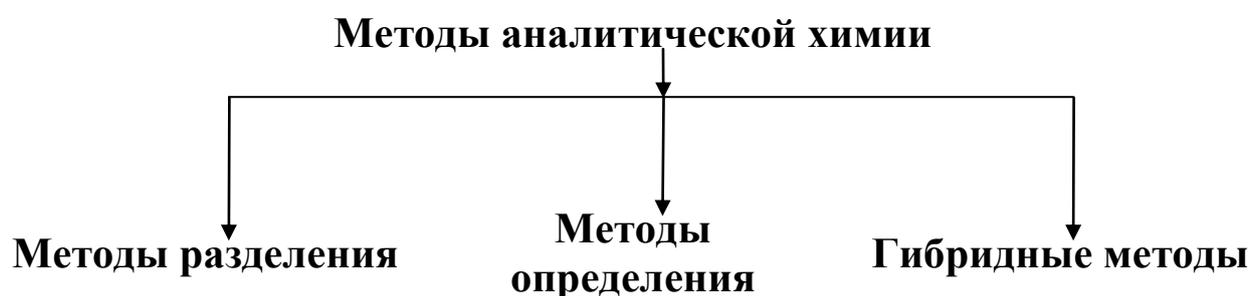
4. Определение анионов проводить по ходу анализа.

5. Если в растворе нет катионов II группы, то анионы выявлять в отдельных порциях раствора.

6. Если смесь растворена в кислоте, например HCl, то в раствор введены анионы этой кислоты (Cl^-). В таком растворе выявлять все анионы, кроме Cl^- , а затем часть смеси растворить в другой кислоте (HNO_3) и в этом растворе выявлять анионы Cl^- .

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В настоящее время разработаны аналитические методы количественного определения компонентов анализируемого объекта, основанные на использовании почти всех известных химических и физических свойств атомов и молекул. Почти все методы основаны на *зависимости каких-либо доступных измерению свойств веществ от их состава*. Аналитические методы принято рассматривать по группам и классифицировать в соответствии с операциями, проводимыми для измерения содержания элемента или соединения в образце.



Однако измерение – один из этапов анализа, поэтому деление можно проводить и по другим критериям.



О свойствах химического соединения можно судить по его физическим характеристикам: цвету, растворимости в различных растворителях, электрическим и магнитным характеристикам, термической устойчивости, способности взаимодействовать с другими веществами. Методы количественного анализа основаны на измерении *разницы* в таких свойствах.

Каждая аналитическая методика состоит из нескольких стадий, каждая из которых, как правило, основана на том или ином химическом свойстве.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Титриметрия – совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении количества реагента, необходимого для взаимодействия с определяемым компонентом в растворе или газовой фазе. Раствор или газовую смесь с точно известной концентрацией реагента (титрант) постепенно добавляют к анализируемой смеси, при этом объём (или массу) вводимого титранта контролируют. Эта операция называется титрованием. *Кривая титрования* – зависимость какого-либо физического свойства раствора или газовой смеси (окислительно-восстановительного потенциала, электрической проводимости и т.п.) от объёма или массы титранта.

Основные реакции, используемые для всех типов титрования, должны удовлетворять общим требованиям:

а) реакция между двумя веществами должна идти до конца с высокой скоростью;

б) реакция должна быть стехиометрической, т.е. известен точный состав продуктов реакции, который не должен меняться при изменении экспериментальных условий;

в) должна существовать возможность фиксировать окончание реакции, т.е. должен быть индикатор, который позволяет обнаружить точку эквивалентности при титровании;

г) должна быть возможность однозначного определения точной концентрации титранта. Необходимо использовать стандартный набор реактивов и материалов.

Для вычисления массы определяемого компонента необходимо знать *точку эквивалентности*, т.е. объём (массу) титранта, содержащий количество реагента, эквивалентное количеству определяемого компонента в соответствии со стехиометрией реакции между ними при условии, что реакция необратима. По изменению, например, окраски титруемого раствора, по излому или скачку на кривой титрования экспериментально устанавливают конечную точку титрования, которая достаточно мало отличается от точки эквивалентности. Если реакция между определяемым компонентом и вводимым реагентом недостаточно быстра, используют метод обратного титрования: к

раствору добавляют точно известное количество реагента, избыток которого титруют.

По типу реакции при титровании различают следующие титриметрические методы: окислительно-восстановительное титрование; кислотнo-основное титрование; титрование по методу осаждения (например, аргентометрия); титрование с комплексообразователями.

По типу (способу) определения (индикации) конечной точки титрования подразделяют: потенциометрическое; фотометрическое; кондуктометрическое; амперометрическое и т.д.

В зависимости от *применяемого реагента* различают перманганатометрию; иодометрию; комплексонометрию и другие.

Титрование проводят с помощью объёмных или весовых бюреток или специальных титраторов.

Селективность анализа зависит от титранта и способа индикации конечной точки, а также от характера предварительной обработки анализируемой смеси реагентами.

Титриметрический анализ отличается малой трудоёмкостью, простотой аппаратного оформления и довольно высокой точностью (относительная погрешность обычно не превышает десятых долей процента).

Для определения точки эквивалентности используют *индикаторы* – химические вещества, изменяющие окраску, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации того или иного компонента в среде (растворе), применяются, главным образом, для установления конечной точки при титровании (или конца химической реакции) и рН растворов. Различают цветные люминесцентные и турбидиметрические.

В соответствии с титриметрическими методами индикаторы подразделяют на кислотнo-основные, комплексометрические, окислительно-восстановительные, адсорбционные. Индикаторы бывают обратимыми и необратимыми в зависимости от типа реакции, в которой они участвуют. Даже при правильном выборе индикатора возможны ошибки в конечной точке титрования, связанные с разницей между интервалом перехода и точкой эквивалентности, с ограниченной возможностью человека помнить и сравнивать различные окраски, с расходом некоторого количества титранта на взаимодействие с индикатором.

В настоящее время для определения точки эквивалентности используют потенциометр, рН-метр и другие приборы.

Титрованные растворы, полученные из точной навески вещества, называют стандартными (или приготовленными). Описанным способом готовят титрованные растворы только тех веществ, которые удовлетворяют определённым требованиям. Эти вещества должны быть химически чистыми, устойчивыми при хранении как в твёрдом виде, так и в растворе, состав их должен строго соответствовать определённой формуле.

Соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют *Стандартными исходными веществами* или *нормальными* для установки титра других рабочих растворов. Например, стандартными веществами для установления титра растворов кислот служат тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и карбонат натрия Na_2CO_3 . Титры (или нормальность) растворов щелочей устанавливают по таким исходным стандартным веществам, как кислоты щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или янтарная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

Растворением навески исходного стандартного вещества получают растворы первичных стандартов для стандартизации (установки титра) других растворов.

Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а устанавливают по тому или иному стандартному веществу, называют установленными или стандартизированными (растворами вторичных стандартов).

Характерные ошибки при титровании следующие:

1. Погрешность при установлении концентрации титранта.
2. Использование неподходящего индикатора.
3. Субъективные причины при обнаружении изменения цвета.
4. Конкурирующие равновесия в растворе.

Устранение ошибок производят следующими способами:

1. Проверка (регулярная) титра титранта.
2. Использование нескольких индикаторов.
3. Статистическая обработка результатов анализа.

Измерительная посуда

Из измерительной посуды в титриметрическом анализе наиболее употребительны бюретки, пипетки и мерные колбы, которые используют для точного отмеривания растворов.

Бюретки служат для отсчёта объёма раствора, израсходованного на титрование. Большие деления нанесены на них через каждый миллилитр, а малые – через, 0, 1 мл.

Пипетками отмеривают и переносят определённые объёмы жидкости из одного сосуда в другой. Перед употреблением пипетку моют обычным способом, промывают дистиллированной водой и обязательно ополаскивают тем же раствором, который будут отмеривать.

Мерные колбы используют для приготовления растворов с точно известной концентрацией. Чаще всего употребляют колбы вместимостью 100, 250, 500, и 1000 мл.

Мерные цилиндры и мензурки используют только для приблизительного отмеривания растворов, так как большой диаметр их снижает точность отсчёта

Кроме измерительной посуды требуется для работы и безмерная посуда.

Стеклянный бюкс используют для взвешивания навески.

Круглая плоскодонная колба служит для приготовления рабочих растворов приблизительной концентрации.

Конические колбы используются для титрования.

Стеклянная воронка нужна для переноса навески в мерную колбу.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Классификация погрешностей

В инструментальных методах анализа количественное содержание компонента вычисляют по величине аналитического сигнала (способу регистрации количественных характеристик свойства). Как правило, ни одно единичное определение не даёт истинного значения определяемой величины. Поэтому определение проводят несколько раз, и задачами анализа являются нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины и оценка достоверности полученного результата, погрешности измерения.

Погрешность (ошибка) определения – это отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента. Погрешности классифицируют по различным признакам:

1) *по способу вычисления* погрешности делятся на абсолютные и относительные. *Абсолютная погрешность* равна разности среднего результата измерения величины \bar{x} и истинного значения μ этой величины:

$$D = \bar{x} - \mu. \quad (1)$$

Измеренной величиной \bar{x} в анализе может быть как содержание компонента, так и аналитический сигнал. *Относительная погрешность* может быть выражена в долях или процентах и обычно знака не имеет:

$$D_0 = \frac{D}{\mu} \quad \text{или} \quad D_0 = \frac{D}{\mu} \cdot 100\%; \quad (2)$$

2) *по влиянию на результат анализа* погрешности делятся на *положительные* (приводят к завышенным значениям определяемых содержаний компонентов) и *отрицательные* (приводят к заниженным значениям определяемых содержаний компонентов);

3) *по характеру причин, их вызывающих*, различают систематические, случайные погрешности и промахи (или грубые ошибки). К *систематическим* относятся погрешности, которые вызваны постоянно действующей причиной, постоянны во всех измерениях или меняются по постоянно действующему закону (например, при увеличении концентрации они пропорционально увеличиваются). Систематические погрешности делятся на *аналитические (методические)*, обусловленные методикой определения и *инструментальные* – погрешности, связанные с инструментом (прибором) для измерения аналитического сигнала. Метод или методика анализа дают правильный результат, если они свободны от систематических погрешностей, поэтому они должны быть выявлены и устранены или учтены (введением поправочных коэффициентов).

Случайные погрешности не имеют закономерности в появлении, могут быть оценены методами математической статистики. *Промахи* – погрешности, резко искажающие результаты анализа. Они легко обнаруживаются и часто вызваны небрежностью или некомпетентностью аналитика.

Понятия, используемые в статистической обработке результатов измерений

Генеральная совокупность – совокупность всех результатов от $-\infty$ до $+\infty$. *Выборочная совокупность (выборка)* – реальное число (n) результатов параллельных анализов одного и того же образца.

Среднее арифметическое из результатов, полученных при всех измерениях \bar{x} , принимают $\mu \approx \bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (3)$$

Дисперсия V (или S^2) характеризует рассеяние результатов относительно среднего значения:

$$V = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \quad (4)$$

Среднее квадратичное отклонение S – общая характеристика рассеяния данных:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (5)$$

Относительное стандартное отклонение выборочной совокупности S_r рассчитывают в долях определяемой величины или в%:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}, \quad S_r = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (6)$$

Стандартное отклонение среднего арифметического $S_{\bar{x}}$:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (7)$$

Точность прямых измерений (вероятное квадратичное отклонение среднего арифметического) это абсолютная величина разности среднего арифметического и истинного значения: $\varepsilon = |\bar{x} - \mu|$.

Доверительные границы $\varepsilon_{P,f}$ – значения, в пределах которых может заключаться истинное значение определяемой величины:

$$\varepsilon_{P,f} = t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}} = t_{P,f} \cdot S_{\bar{x}}. \quad (8)$$

Коэффициент нормированных отклонений, коэффициент Стьюдента $t_{P,f}$, с надежностью P показывает, во сколько раз разность между средним и истинным результатами больше среднего стандартного отклонения среднего результата (справочная величина).

Доверительная вероятность P – вероятность появления случайной ошибки, показывает, какое число опытов из 100 дают правильные результаты в пределах заданной точности анализа. В аналитической химии, как правило, $P = 0,95$ (95%).

Число степеней свободы f это число независимых переменных выборочной совокупности за вычетом числа связей между ними. Часто это число полученных результатов за вычетом единицы:

$$f = n-1. \quad (9)$$

Обнаружение грубых погрешностей (промахов)

Существует несколько способов выявления грубых погрешностей, например метод с применением Q-критерия. Для этого располагают все результаты измерения в порядке возрастания и рассчитывают экспериментальный Q-критерий:

$$Q_{\text{эксп.}} = \frac{x_{(+)} - x_i}{R}, \quad (10)$$

где $x_{(+)}$ – подозрительно выделяющийся результат анализа; x_i – результат единичного определения, ближайший по значению; R – разница между наибольшим ($x_{\text{макс.}}$) и наименьшим ($x_{\text{мин.}}$) значениями ряда измерений, т. е. $R = x_{\text{макс.}} - x_{\text{мин.}}$.

Вычисленное значение Q сравнивают с табличным значением $Q_{(P,f)}$ (табл. 1 приложения). Если $Q_{\text{эксп.}} > Q_{(P,f)}$, наличие грубой ошибки доказано и этот результат исключается.

Грубые ошибки можно исключить также:

По стандартному отклонению. Результат x_i считается грубой ошибкой и отбрасывается, если

$$|x_i - \bar{x}| > \frac{3S}{n}. \quad (11)$$

По точности прямого измерения. Результат x_i отбрасывают, если

$$|x_i - \bar{x}| > t_{P,f} S_x \sqrt{2}. \quad (12)$$

Оценка воспроизводимости результатов измерений

Воспроизводимость и сходимость результатов анализа определяются разбросом повторных измерений относительно их среднего значения и зависят от наличия случайных погрешностей. Известно, что данные генеральной совокупности подчиняются *закону нормального распределения ошибок (распределению Гаусса)*. Этот закон неприменим для обработки малого числа измерений выборочной совокупности ($n < 20$), в таких случаях используют *распределение Стьюдента*, связывающее между собой ширину доверительного интервала, соответствующую ему вероятность и объем выборочной совокупности.

Распределение Стьюдента – это распределение нормированной случайной величины t :

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{S_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S/\sqrt{n}}. \quad (13)$$

Для оценки случайных погрешностей анализа исключают грубые ошибки, рассчитывают среднее по формуле (3) и характеризуют воспроизводимость дисперсией, абсолютным или относительным стандартным отклонением (формулы 4 – 6). Методика анализа оптимальна в той области, в которой абсолютное (S) и относительное (S_r) стандартные отклонения имеют минимальное значение.

Оценка правильности результатов измерений

Для оценки достоверности результатов анализа должны быть выявлены систематические погрешности. Для оценки количества систематических погрешностей рассчитывают доверительный интервал среднего значения измеряемой величины:

$$\Delta \bar{x} = \bar{x} \pm \varepsilon_{p,f}. \quad (14)$$

При этом \bar{x} находят по формуле (3), а доверительные границы (интервальные значения) определяемой величины – по формуле (8). Доверительная вероятность P может быть равна 0,90; 0,95; 0,99 (обычно принимают $P = 0,95$). О значимости систематической погрешности, то есть о правильности результата анализа, судят в зависимости от того, попадает ли истинное значение определяемой величины в установленный доверительный интервал или нет. Систематическая погрешность будет значимой и если $|\bar{x} - \mu| > \Delta \bar{x}$. В этом случае выясняют причину появления систематической погрешности и принимают меры по её устранению или уменьшению.

Сравнение экспериментальных данных методами математической статистики

В аналитической практике часто возникает необходимость сравнить дисперсии и средние двух выборочных совокупностей, включающих результаты, полученные разными методами, в разных лабораториях или разными исследователями. Это возможно двумя способами.

Первый способ – при помощи F-распределения (распределения Фишера). Если имеются две выборочные совокупности с дисперсиями V_x и V_z и числом степеней свободы $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$, то рассчитывают $F_{\text{эксп.}}$, равное отношению большей дисперсии к меньшей (при $V_x > V_z$):

$$F_{\text{эксп.}} = \frac{V_x}{V_z}. \quad (15)$$

Полученное значение $F_{\text{эксп.}}$ сравнивают с табличным при числе степеней свободы f_1 и f_2 . Если $F_{\text{эксп.}} > F_{\text{табл.}}$, то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности отличаются по воспроизводимости. Если $F_{\text{эксп.}} < F_{\text{табл.}}$, то различие в воспроизводимости имеет случайный характер.

Второй способ – при помощи t-распределения. Рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий по формуле:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot V_x + (n_2 - 1) \cdot V_z}{n_1 + n_2 - 2}, \quad (16)$$

а также

$$t_{\text{эксп.}} = \frac{\bar{x} - \bar{z}}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (17)$$

Затем сравнивают $t_{\text{эксп.}}$ с $t_{\text{табл.}}$. При числе степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$ и $P = 0,95$.

Если $t_{\text{эксп.}} > t_{\text{табл.}}$, то расхождения между \bar{x} и \bar{z} значимо, выборки не принадлежат одной генеральной совокупности. Если $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{табл.}}$, то все данные можно рассматривать как единую выборочную совокупность с числом $(n_1 + n_2)$ результатов.

Порядок статистической обработки данных выборочной совокупности

Для обработки анализов выборочной совокупности необходимо:

- расположить результаты измерений в порядке возрастания;
- проверить наличие грубых погрешностей (промахов) по Q-критерию или другим способом;
- исключить из результатов определений грубые погрешности;
- заполнить таблицу:

№ п/п	x_i	\bar{x}	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$	$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$
1					
2					
...					
n					

- оценить воспроизводимость результатов измерений по S , $S_{\bar{x}}$ или S_T ;
- определить доверительные границы \bar{x} , приняв $P = 0,95$;
- проверить правильность результатов и исключить или уменьшить систематические ошибки.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

При определении содержания хлорид-ионов в минеральной воде методом потенциометрии были получены следующие результаты (мг/дм^3): 650,2; 660,8; 654,2; 649,8; 650,1; 649,9; 630,8. Рассчитайте среднее содержание хлорид-иона в воде и интервальные значения измеряемой величины.

Решение

Проверяем содержание грубых погрешностей по Q-критерию (формуле 10). Расположим полученные результаты измерений в порядке возрастания и для каждого результата рассчитаем экспериментальный Q-критерий, например: $Q = \frac{C_2 - C_1}{C_7 - C_1} = \frac{19}{30} = 0,63$.

C, мг/дм ³	630,8	649,8	649,9	650,1	650,2	654,2	660,8
Q _{эксп.}		0,63	0,003	0,007	0,003	0,13	0,22

Полученные значения сравниваем с табличным значением Q (табл. 2 приложения) для $P = 0,95$ и $f = n - 1 = 7 - 1 = 6$. $Q_{\text{табл.}} = 0,56$. Так как $Q_{\text{эксп.1}} > Q_{\text{табл.}}$, результат 630,8 следует признать недостоверным и исключить из дальнейших расчетов.

Среднее значение хлоридов в минеральной воде рассчитываем из шести оставшихся результатов по формуле (3):

$$\bar{C}(\text{Cl}^-) = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} C_i(\text{Cl}^-)}{n} = \frac{649,8 + 649,9 + 650,1 + 650,2 + 654,2 + 660,8}{6} = 652,5.$$

Рассчитаем стандартное отклонение по формуле (5):

$$S = \sqrt{\frac{\sum [\bar{C}(\text{Cl}^-) - C_i(\text{Cl}^-)]^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(652,5 - 649,8)^2 + (652,5 - 649,9)^2 + (652,5 - 650,1)^2 + \dots + (652,5 - 660,8)^2}{6-1}} = 4,5.$$

Доверительный интервал рассчитываем по уравнению (8): $\varepsilon = t(P, f) \frac{S}{n}$. Для $P = 0,95$ и $f = n - 1 = 6$: $t(P, f) = 2,57$ (табл. 3 приложения)

$$\varepsilon = \frac{2,57 \cdot 4,5}{\sqrt{6}} = 4,7 \text{ мг/дм}^3.$$

Следовательно, содержание хлоридов в минеральной воде равно:

$$C(\text{Cl}^-) = \bar{c}(\text{Cl}^-) \pm \varepsilon = 652,5 \pm 4,7 \text{ мг/дм}^3.$$

Пример 2

Определить по критерию Фишера и t-критерию, существует ли значимое различие между данными определения содержания ионов магния в яблочном соке методами кондуктометрического и фотоэлектрического титрования.

Решение

Рассчитываем численные значения средних результатов определений \bar{x}_1 и \bar{x}_2 и дисперсии S_1^2 и S_2^2 по формулам (3, 4):

$$\bar{x}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n_1} = \frac{2,05 + 2,20 + 2,13 + 2,21 + 2,15 + 2,31}{6} = 2,18,$$

$$\bar{x}_2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n_2} = \frac{2,09 + 2,18 + 2,13 + 2,21 + 2,20 + 2,19}{6} = 2,15,$$

$$S_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{((2,18 - 2,05)^2 + (2,18 - 2,13)^2 + (2,18 - 2,20)^2 + (2,18 - 2,21)^2 + (2,18 - 2,15)^2 + (2,18 - 2,31)^2)}{6-1} = 7,70 \cdot 10^{-3}.$$

Аналогично вычисляем S_2^2 , получаем значение, равное $2,65 \cdot 10^{-3}$.

Экспериментальный критерий Фишера рассчитываем по формуле (15):

$$F_{\text{эксп.}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{7,70 \cdot 10^{-3}}{2,65 \cdot 10^{-3}} = 2,64,$$

где S_1 – большая по величине дисперсия. Сравниваем $F_{\text{эксп.}}$ с $F_{\text{табл.}}$ (табл. 3 приложения). $F_{\text{табл.}}$ для $P = 0,95$ и $f_1 = n_1 - 6 = 6 - 1 = 5$ и $f_2 = n_2 - 1 = 5$ равно 5,1. Так как $F_{\text{эксп.}} < F_{\text{табл.}}$, различие не является значимым.

Рассчитаем, есть ли статистически значимое различие в средних результатах двух методов титрования по формуле (5):

$$S = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 2,65 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 7,70 \cdot 10^{-3}}{6 + 6 - 2}} = 0,072.$$

Коэффициент Стьюдента или t-критерий рассчитываем по формуле (17):

$$t_{\text{эксп.}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{2,18 - 2,15}{0,072} \sqrt{\frac{6 \cdot 6}{6 + 6}} = 0,72.$$

Сравниваем полученное значение с табличным значением коэффициента Стьюдента для $P = 0,95$ и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$ (табл. 3 приложения): $t_{\text{табл.}} = 2,23$. Так как $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{табл.}}$, то разница между средними результатами обоих титрований незначима и обе выборки можно считать принадлежащими одной генеральной совокупности с числом определений, равным $n = n_1 + n_2$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какие основные понятия используются при статистической обработке результатов измерений?
2. Какими способами можно проверить правильность анализа?
3. Перечислите возможные источники систематических погрешностей в физико-химических методах анализа.
4. В чем отличие случайных погрешностей от систематических?
5. Какие величины характеризуют воспроизводимость выборочной совокупности данных химического анализа?
6. Как выявляют грубые ошибки (промахи)?
7. Какими способами можно сравнить данные, полученные разными методами анализа?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ ПО РАБОЧЕМУ РАСТВОРУ ЩЕЛОЧИ СО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ РЕЗУЛЬТАТОВ

Цель работы – ознакомление с методом кислотно-основного титрования и обработкой результатов анализа методами математической статистики.

Необходимые реактивы:

1. Соляная кислота 0,1н раствор.
2. Гидроксид натрия 0,1 н раствор.
3. Раствор индикатора метилового оранжевого (0,1%-й раствор в 60%-м растворе этилового спирта).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Получите у преподавателя раствор HCl в мерной колбе на 100 мл, доведите водой до метки, перемешайте.

Пипетками на 10, 15, 20 мл отберите аликвотные части раствора в конические колбы на 100 мл в следующем порядке: 1) 10 мл, 10 мл; 2) 15 мл, 15 мл; 3) 20 мл, 20 мл H₂O, 2-3 капли метилового оранжевого и титруйте из бюретки щёлочью известной нормальной концентрации до жёлтого окрашивания. Нормальную концентрацию рассчитывают для каждого отдельного определения согласно закону эквивалентов по формуле

$$C_{(\text{HCl})} = \frac{C_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})}}{V_{(\text{HCl})}},$$

где $C_{(\text{HCl})}$ и $C_{(\text{NaOH})}$ – нормальные концентрации хлороводородной кислоты и гидроксида натрия; $V_{(\text{NaOH})}$ и $V_{(\text{HCl})}$ – объемы хлороводородной кислоты и гидроксида натрия.

Полученные результаты обработайте по методу математической статистики, пересчитайте на количество выданной кислоты в граммах по формуле

$$Q_{(\text{HCl})} = C_{(\text{HCl})} \cdot M_{\text{э}(\text{HCl})} \cdot 0,1,$$

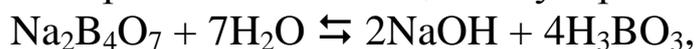
где $Q_{(\text{HCl})}$ – количество хлороводородной кислоты; $C_{(\text{HCl})}$ – нормальная концентрация хлороводородной кислоты; $M_{\text{э}(\text{HCl})}$ – молярная масса эквивалента хлороводородной кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

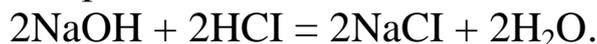
Эта лабораторная работа складывается из нескольких операций. Сначала из навески готовят стандартный раствор тетрабората натрия. Затем получают приблизительно 0,1 н раствор хлороводородной кислоты. Наконец, стандартизируют кислоту по тетраборату натрия.

Приготовление 250 мл стандартного раствора тетрабората натрия

Исходным веществом, наиболее удобным для установки титра хлороводородной, считают тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Водный раствор его вследствие протолиза имеет щелочную реакцию:



поэтому его можно титровать кислотами:



В ходе титрования равновесие протолиза тетрабората натрия смещается вправо и все новые количества щёлочи поступают в раствор до тех пор, пока соль полностью не прореагирует.

Из суммарного уравнения



видно, что в результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота. Следовательно, рН раствора в точке эквивалентности будет несколько меньше 7 и для титрования следует взять метиловый оранжевый (или метиловый красный).

Поскольку один моль тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в этой реакции взаимодействует с двумя молями ионов водорода, молярная масса эквивалента его равна $381,4 : 2 = 190,7$ г/моль. Для приготовления 250 мл 0,1 н раствора требуется $190,7 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 4,7675$ г тетрабората натрия.

Взять навеску буры на аналитических весах с точностью до четвёртого знака. Навеску буры из стаканчика перенести через сухую стеклянную воронку в мерную колбу, остатки навески из стаканчика и воронки смыть горячей дистиллированной водой в мерную колбу (бура растворяется только в горячей воде). Добившись полного растворения, колбу с раствором охладить под краном с холодной водой до комнатной температуры и довести дистиллированной водой до метки. Колбу закрыть пробкой и тщательно размешать. Если по ошибке уровень жидкости поднимется выше черты, то нужно раствор приготовить снова.

Раствор буры из мерной колбы перенести для хранения в склянку, предварительно сполоснув ее небольшим количеством этого раствора буры. Затем рассчитать титр и нормальность приготовленного раствора буры по формуле:

$$T = \frac{m}{V} \quad \text{и} \quad C_{(\text{буры})} = \frac{T \cdot 1000}{M_э},$$

где T – титр, г/мл; m – навеска буры, перенесённая в колбу, г; V – объём колбы, мл; $C_{(\text{буры})}$ – нормальная концентрация раствора буры; $M_э$ – молярная масса эквивалента тетрабората натрия, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, г/моль.

*Приготовление 250 мл приблизительно
0,1 н хлороводородной кислоты*

Молярная масса эквивалента HCl равна 36,46г/моль. Поэтому в 250 мл 0,1 н раствора её должно содержаться $36,46 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 0,912$ г.

Для дальнейших вычислений необходимо определить плотность имеющейся концентрированной кислоты. Измерьте её, опустив ареометр в цилиндр с кислотой. Допустим, плотность оказалась равна $1,179$ г/см³. Из приложения I видно, что кислота такой плотности имеет массовую долю HCl 36%. Зная это, вычислите, в какой массе концентрированной кислоты содержится нужная масса чистой HCl:

36 г HCl содержится в 100 г кислоты;

0,912 г HCl содержится в x г кислоты. $x = 0,912 \cdot 100 / 36 \approx 2,53$ г.

Но взвешивать кислоту неудобно. Поэтому пересчитайте её массу на объём:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,53}{1,179} \approx 2,1 \text{ мл.}$$

Отмерьте этот объём концентрированной кислоты маленькой мензуркой (лучше градуированной пробиркой) и разбавьте дистиллированной водой до 250 мл. Полученный раствор тщательно перемешайте.

*Стандартизация раствора хлороводородной кислоты
по тетраборату натрия*

Титрование ведите с метиловым оранжевым, приливая кислоту из бюретки к раствору тетрабората натрия.

Тщательно вымытую бюретку дважды ополосните небольшими порциями кислоты для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполните бюретку кислотой так, чтобы мениск её был несколько выше нулевого деления. Заполните раствором оттянутую трубку, вытеснив из неё пузырьки воздуха. Затем уберите воронку, так как с неё может капать раствор, и, выпуская лишнюю кислоту, установите нижний край мениска на нулевом делении. В таком состоянии бюретка подготовлена к работе.

Чистую пипетку вместимостью 20 мл ополосните раствором тетрабората натрия и отмерьте 20 мл его в коническую колбу для титрования. Не выдувайте из пипетки последнюю каплю жидкости, а только

прикоснитесь концом её к стенке колбы. Прилейте к отмеренному раствору тетрабората натрия одну каплю метилового оранжевого.

Для удобства титрования в другой конической колбе приготовьте «свидетель». Отмерьте в неё 40 мл дистиллированной воды, прибавьте 1 каплю метилового оранжевого и 1-2 капли кислоты. При этом раствор должен приобрести очень слабое, но заметное розовое окрашивание. Приготовленный таким образом «свидетель» используют в качестве образца при титровании, добиваясь, чтобы окраска анализируемого раствора и раствора «свидетеля» была одинакова.

Подставьте колбу с исходным раствором тетрабората натрия под бюретку и приступайте к титрованию. Первое титрование считайте ориентировочным. Но затем добейтесь того, чтобы жёлтая окраска метилового оранжевого переходила в бледно-розовую от одной избыточной капли кислоты. Из трёх сходящихся результатов, т.е. отсчёты должны отличаться друг от друга не более чем на 0,1 мл, возьмите среднее. Все результаты титрования записывайте в тетрадь. Затем вычислите нормальную концентрацию раствора кислоты по формуле:

$$C_{э(НCl)} = \frac{C_{(бурь)} \cdot V_{(бурь)}}{V_{(HCl)}},$$

где $C_{э(НCl)}$ – нормальная (н) концентрация HCl; $C_{(бурь)}$ – нормальная концентрация буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$); V – объем пипетки с бурой; V – средний объем кислоты (HCl), пошедшей на титрование.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧИ В РАСТВОРЕ

Цель работы – определение содержания щёлочи в растворе.

Необходимые реактивы и посуда:

1. Соляная кислота 0,1 н раствор.
2. Гидроокись натрия 0,1 н раствор.
3. Раствор индикатора метилового оранжевого (0,1%-й раствор в 60%-м растворе этилового спирта).
4. Мерные колбы на 100 мл.
5. Пипетки для отбора аликвот.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В мерную колбу на 100 мл получите задачу (раствор щёлочи), разбавьте дистиллированной водой до метки и перемешайте.

Промойте пипетку анализируемым раствором щёлочи. Отберите пипеткой в три конические колбы раствор щёлочи и прибавьте каплю метилового оранжевого в каждую и титруйте раствором кислоты до перехода от одной капли жёлтой окраски индикатора в бледно-розовую.

Из сходящихся результатов титрования возьмите среднее. Вычислите сначала нормальную концентрацию щёлочи, а затем массу её в 100 мл анализируемого раствора по следующей формуле:

$$C_{\text{э}(\text{NaOH})} = \frac{C_{\text{э}(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{NaOH})}},$$

где $C_{\text{э}(\text{NaOH})}$ – нормальная концентрация NaOH; $C_{\text{э}(\text{HCl})}$ – нормальная концентрация HCl; $V_{(\text{HCl})}$ – средний объем кислоты (HCl), пошедшей на титрование; $V_{(\text{NaOH})}$ – объем пипетки со щелочью.

Определение карбонатной жесткости воды

С помощью стандартизованного раствора хлороводородной кислоты определяют не только содержание щелочей, но и некоторых солей. Большое практическое значение имеет определение карбонатной жёсткости воды.

В условиях сельского хозяйства жёсткость природных вод изучают, чтобы выяснить их пригодность для растениеводства, животноводства, а также для технических целей (охлаждения двигателей тракторов, автомашин и т.д.).

Известно, что жёсткость обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния.

Карбонатная жёсткость зависит от содержания в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она почти полностью устраняется кипячением, при котором гидрокарбонаты разлагаются:



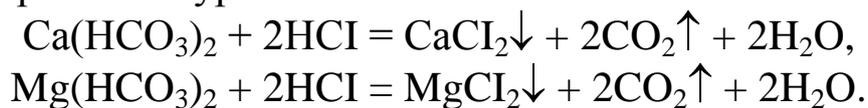
поэтому карбонатную жёсткость называют также *устранимой* или *временной*.

Некарбонатная жёсткость вызывается присутствием в воде сульфатов (а также хлоридов) кальция или магния. Кипячением она

не устраняется и поэтому называется *постоянной*. Сумма карбонатной и некарбонатной жёсткости даёт *общую жёсткость воды*.

Принято жёсткость выражать молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($f_{\text{экв}} = \frac{1}{2}$) в моль/1 л воды. Практически при этом указывают нормальную концентрацию раствора солей, умноженную на 1000.

Карбонатную жёсткость определяют титрованием определённого объёма воды раствором HCl с метиловым оранжевым. Химизм процесса выражается уравнениями:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы – определение карбонатной жёсткости воды.

Необходимые реактивы и посуда:

1. Соляная кислота 0,1 н раствор.
2. Раствор индикатора метилового оранжевого (0,1%-й раствор в 60%-м растворе этилового спирта).
3. Анализируемая вода.
4. Конические колбы.
5. Пипетки для отбора аликвот.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В коническую колбу отмерьте пипеткой 100 мл анализируемой воды. Прибавьте 2–3 капли метилового оранжевого и титруйте раствором HCl до перехода жёлтой окраски индикатора в бледно-розовую. Повторите титрование ещё 2 раза и из сходящихся отсчётов возьмите среднее. Удобно выполнять титрование со «свидетелем».

Чтобы вычислить карбонатную жёсткость (по ГОСТу) в ммоль на 1 л воды, находят нормальную концентрацию раствора солей и умножают на 1000:

$$\text{Ж} = \frac{V_{(\text{HCl})} \cdot C_{\text{Э}(\text{HCl})}}{V_{(\text{H}_2\text{O})}} \cdot 1000,$$

где Ж – карбонатная жесткость в моль на 1 л воды; $V_{(\text{HCl})}$ – объем хлороводородной кислоты, пошедшей на титрование, мл; $V_{(\text{H}_2\text{O})}$ – 100 мл; $C_{\text{Э}(\text{HCl})}$ – нормальная концентрация HCl.

Определение карбоната кальция в известковых удобрениях

Содержание карбоната кальция в известковых удобрениях определяют, чтобы правильно вычислить норму расхода их при известковании кислых почв.

Один из простых методов определения CaCO_3 состоит в следующем. Навеску известкового удобрения обрабатывают точно отмеренным, но избыточным объёмом титрованного раствора хлороводородной кислоты. Остаток HCl , не вступивший в реакцию с CaCO_3 , обратно оттитровывают раствором NaOH . Определив объём хлороводородной кислоты, пошедший на разложение известняка, вычисляют массовую долю (%) карбоната кальция в удобрении.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ИЗВЕСТКОВЫХ УДОБРЕНИЯХ

Цель работы – определение карбоната кальция в известковых удобрениях.

Необходимые реактивы и посуда:

1. Соляная кислота 0,1 н раствор.
2. Раствор индикатора метилового оранжевого (0,1%-й раствор в 60%-м растворе этилового спирта).
3. Мерная колба на 250 мл.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Из пробы известкового удобрения, растёртого и просеянного через сито ($d = 0,5$ мм), возьмите точную навеску около 1 г. Перенесите в мерную колбу вместимостью 250 мл, смочите 2–3 мл воды и постепенно прилейте 25,00 мл 1 н раствора хлороводородной кислоты. Когда бурное выделение оксида углерода (IV) прекратится, прибавьте 100–150 мл воды и кипятите 15–20 мин для полного удаления CO_2 . Дайте раствору остыть, доведите его объём водой до метки, перемешайте и оставьте стоять, чтобы твёрдые частицы осели на дно.

Затем 50 мл совершенно прозрачного раствора перенесите в коническую колбу и, прибавив 2–3 капли метилового оранжевого, титруйте остаток хлороводородной кислоты 0,1 н раствором гидроксида

натрия до перехода розовой окраски в слабо-жёлтую. Массовую долю (%) CaCO_3 в удобрении вычислите по формуле:

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{(V \cdot K(\text{HCl}) - V(\text{NaOH}) \cdot K(\text{NaOH}) \cdot 0,005 \cdot 250)}{50m} \cdot 100\%,$$

где V – объём исследуемого раствора, взятый для титрования (т.е. 50 мл); $V(\text{NaOH})$ – объём 0,1 н раствора NaOH , пошедшего на титрование остатка HCl ; $K(\text{HCl})$ и $K(\text{NaOH})$ – поправки к нормальной концентрации растворов HCl и NaOH ; 0,005 – масса CaCO_3 , отвечающая 1 мл 1 н раствора HCl ; m – навеска удобрения.

Окислительно-восстановительное титрование

Из титриметрических методов анализа окислительно-восстановительное титрование (редокс-методы) является широко распространённым, границы применения этого метода шире, чем кислотно-основного или комплексометрического методов. В основе редокс-методов лежат реакции переноса электронов от одного иона к другому.

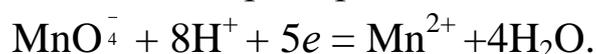
Рассмотрим некоторые вопросы окислительно-восстановительных реакций, которые могут помочь понять сущность окислительно-восстановительного титрования и электрохимических методов химического анализа.

Редокс-процессы включают перенос электронов от одного реагирующего вещества к другому. В процессе окисления происходит отдача электронов, в процессе восстановления – присоединение электронов. Окисляющие агенты (окислители) окисляют другие вещества, отнимая у них электроны (акцептор электронов), восстанавливающие агенты (восстановители) легко отдают электроны, восстанавливая другие вещества (донор электронов).

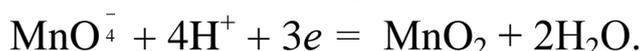
Перманганатометрическое титрование

Перманганатометрическое титрование – метод анализа, в котором титрантом служит раствор перманганата калия. В процессе титрования анализируемого раствора малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается. Однако после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля раствора перманганата окрашивает титруемую жидкость в бледно-розовый цвет. Индикатором в данном случае является перманганат калия. Поэтому при перманганатометрических определениях посторонние индикаторы не добавляют.

Перманганат калия проявляет окислительные свойства и в кислой, и в щелочной (или нейтральной) среде. При титровании кислых растворов Mn (VII), входящий в состав KMnO_4 , восстанавливается до бесцветных катионов Mn^{2+} . Например:



При окислении в щелочной или нейтральной среде ион MnO_4^- восстанавливается до Mn^{4+} , например, до MnO_2 :

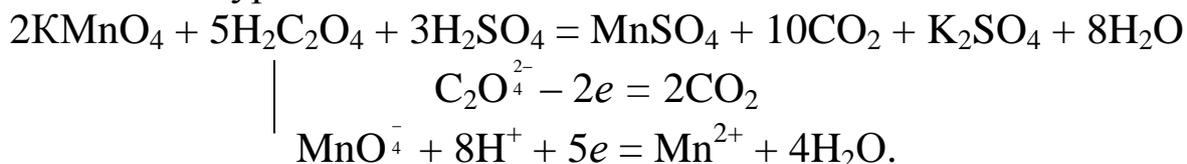


Образующийся MnO_2 представляет собой бурый осадок, присутствие которого в растворе затрудняет определение точки эквивалентности. Кроме того, окислительная активность перманганата калия в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной или нейтральной.

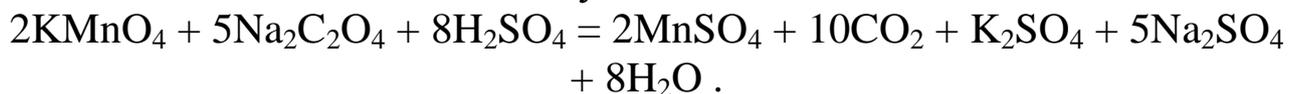
Вычисление эквивалентных масс окислителей и восстановителей имеет свои особенности. Вычисляя эквивалентные массы окислителей и восстановителей, исходят из числа электронов, приобретаемых или теряемых в реакции одной молекулой вещества. При этом учитывают, что атом водорода может отдавать, а ион H^+ – приобретать только один электрон.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6 ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ ЕЁ СОЛИ

1. Перманганат калия взаимодействует со щавелевой кислотой и её солями по уравнению:



Аналогично взаимодействует он и с оксалатами:



Очевидно, молярная масса эквивалента щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которой мы воспользуемся как стандартным веществом, равна $\frac{1}{2}$ молярной массы, т.е. $126,07:2 = 63,04 \cdot 0,05 \cdot 0,25 = 0,788$ г щавелевой кислоты.

Возьмите навеску щавелевой кислоты на аналитических весах, растворите её в мерной колбе вместимостью 250 мл, доведите объём раствора водой до метки и тщательно перемешайте. Вычислите титр

и нормальную концентрацию исходного раствора щавелевой кислоты по следующим формулам:

$$T = \frac{\text{Навеска}}{V}, \quad C_3(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}},$$

где T – титр $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; V – объем мерной колбы; $C_3(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – нормальная концентрация $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $M_{\text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$ – молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

*Стандартизация раствора перманганата калия
по щавелевой кислоте или её соли*

Хорошо вымытую бюретку промойте раствором перманганата калия и подготовьте к титрованию.

Ополосните пипетку раствором щавелевой кислоты и перенесите его в коническую колбу. Прибавьте 20 мл 2 н серной кислоты, нагрейте до $70 - 80^\circ\text{C}$ (не допуская кипения, при котором щавелевая кислота разлагается) и горячий раствор титруйте перманганатом калия.

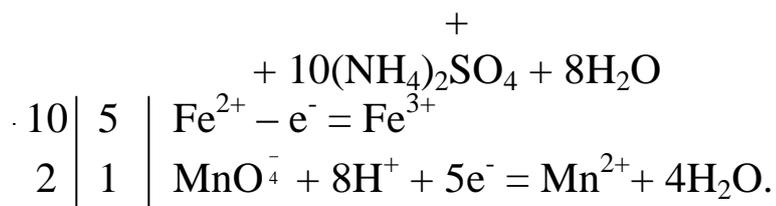
Раствор перманганата калия приливайте медленно, по каплям, при непрерывном взбалтывании жидкости. Каждую следующую каплю добавляйте лишь после того, как обесцветилась предыдущая. Первоначально обесцвечивание перманганата будет происходить медленно, но затем по мере образования сульфата марганца, играющего роль катализатора, оно ускорится. Титрование прекратите, когда избыточная капля перманганата сообщит раствору бледную розовую окраску, не исчезающую в течение 1-2 мин. Объёмы раствора перманганата калия отсчитывайте по верхнему краю мениска, так как нижний плохо виден. Повторите титрование ещё 2 раза, из сходящихся отсчётов возьмите среднее и вычислите нормальную концентрацию раствора перманганата калия.

$$C(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{Э}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot V_{(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}}{V_{(\text{KMnO}_4)}},$$

где $C(\text{KMnO}_4)$ – нормальная концентрация KMnO_4 ; $C_3(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – нормальная концентрация $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – объем пипетки; $V(\text{KMnO}_4)$ – средний объем KMnO_4 , пошедший на титрование.

Определение железа (II) в растворе соли Мора

Определение содержания Fe^{2+} в растворах считают одним из важнейших применений перманганатометрии. Рассмотрим перманганатометрическое определение Fe^{2+} в растворе соли Мора, имеющей состав $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При титровании перманганатом раствора этой соли в кислой среде происходит реакция



В данном случае молярная масса эквивалента соли Мора равна её молярной массе. Поэтому и молярная масса эквивалента железа равна 55,85 г/моль.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Получите для анализа раствор соли Мора в мерной колбе вместимостью 100 мл, доведите объём его дистиллированной водой до метки и перемешайте.

Ополосните полученным раствором пипетку, перенесите его в коническую колбу, подкислите 20 мл 2 н H_2SO_4 и на холоду (при нагревании Fe^{2+} окисляется кислородом воздуха до Fe^{3+}) титруйте раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей при встряхивании в течение 1-2 мин. Повторите титрование ещё два раза, возьмите среднее из отсчётов и вычислите массу железа в анализируемом растворе по следующим формулам:

$$C_{\text{э(соли Мора)}} = \frac{C_{\text{э(KMnO}_4)}}{V_{\text{(соли Мора)}}} \cdot V_{\text{(KMnO}_4)}$$

где $C_{\text{э(соли Мора)}}$ – нормальная концентрация соли Мора; $C_{\text{э(KMnO}_4)}$ – нормальная концентрация KMnO_4 ; $V_{\text{(KMnO}_4)}$ – средний объём KMnO_4 , пошедший на титрование; $V_{\text{(соли Мора)}}$ – объём пипетки.

Содержание железа в соли Мора определите по формуле:

$$Q = C_{\text{э(соли Мора)}} \cdot M_{\text{э(Fe}^{2+})} \cdot 0,1,$$

где Q – содержание железа в соли Мора, г; $C_{\text{э(соли Мора)}}$ – нормальная концентрация соли Мора; $M_{\text{э(Fe}^{2+})} = 55,85$ г/моль.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В чем отличие титриметрического анализа от гравиметрического?
2. Что такое точка эквивалентности, как её определяют?
3. Перечислите методы титриметрического анализа.
4. Чему равны молярные массы эквивалентов H_2SO_4 , H_2SO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в реакциях полной и неполной нейтрализации?
5. Что такое титр раствора? Какова масса HNO_3 , содержащаяся в 500 мл раствора, если титр его равен 0,006300 г/мл? *Ответ:* 3,15 г.
6. Титр раствора HCl равен 0,003592 г/мл. Вычислите его нормальную концентрацию. *Ответ:* 0,09858 н.
7. Имеется 0,1205 н раствор H_2SO_4 . Определите его титр. *Ответ:* 0,00590.
8. На титрование 20,00 мл раствора HNO_3 затрачено 15,00 мл 0,1200 н раствора NaOH . Вычислите нормальную концентрацию, титр и массу HNO_3 в 250 мл раствора. *Ответ:* 0,09000 н, $T = 0,005672$ г/мл, $m = 1,418$ г.
9. Какой объем 0,1500 н раствора NaOH пойдет на титрование: а) 21,00 мл 0,1133 н раствора HCl ; б) 21,00 мл раствора HCl с титром 0,003810? *Ответ:* а) 15,85 мл; б) 14,63 мл.
10. Какова нормальная концентрация раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением 1,7334 г её в мерной колбе вместимостью 250 мл? *Ответ:* 0,1100 н.
11. Что такое стандартные и стандартизированные растворы? Каковы требования, предъявляемые к исходным стандартным веществам для установки нормальной концентрации растворов?
12. Почему, устанавливая титр раствора, пользуются той же мерной посудой, что и при выполнении самого определения?
13. Как выполняют определения методом пипетирования и методом отдельных навесок?
14. Какую массовую долю (в%) карбоната натрия Na_2CO_3 содержит образец загрязненной соды, если на нейтрализацию навески её в количестве 0,2648 г израсходовано 24,45 мл 0,1970 н HCl ? *Ответ:* 96,50%.
15. Какой смысл заключен в выражениях $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)$ и $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl})$? В граммах каких веществ выражен каждый из этих титров?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ

Сорбционный метод очистки сточных вод основан на извлечении из воды растворенных в ней веществ поверхностью твердых тел. Этот процесс называется адсорбцией. *Адсорбция* – самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме фазы. Более плотную фазу (определяющую форму поверхности) принято называть *адсорбентом*, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться – *адсорбтивом*, уже адсорбированное вещество – *адсорбатом*.

Молекулярная адсорбция – адсорбция из растворов неэлектролитов или слабых электролитов. В этом случае растворенные вещества адсорбируются на поверхности твердого тела в виде молекул. Адсорбцию растворенного вещества на твердом адсорбенте α изучают, измеряя молярную концентрацию раствора до контакта с адсорбентом (c_0) и после наступления адсорбционного равновесия (c_s):

$$\alpha = \frac{(c_0 - c_s) \cdot V}{m} \text{ моль/г,}$$

где α – количество адсорбированного вещества, приходящегося на 1 г адсорбента; m – масса адсорбента, г; V – объем раствора, из которого идет адсорбция, дм^3 .

Пористость и физическое состояние адсорбента сильно влияют на его адсорбционные свойства. Аморфные адсорбенты лучше адсорбируют, чем кристаллические, что обусловлено наличием пор. У непористого адсорбента поверхность невелика и составляет 1-10 $\text{м}^2/\text{г}$.

Обычно используют пористые высокодисперсные адсорбенты, которые готовят в виде гранул или таблеток. К числу наиболее распространенных пористых адсорбентов относятся активные угли (их получают из каменного угля, торфа, дерева, животных костей, ореховых косточек и др.), силикагель, алюмогель, алюмосиликагель. У активных углей удельная поверхность равна 300-1000 $\text{м}^2/\text{г}$. Силикагель – гидратированный диоксид кремния, приготовленный в виде пористого тела. Удельная поверхность силикагеля 400-500 $\text{м}^2/\text{г}$.

Другой адсорбент – цеолит – получил свое название за способность эффективно поглощать воду. Цеолиты представляют собой природные и синтетические алюмосиликаты, имеющие трубчатые полости строго определенного диаметра для каждого класса (молекулярные сита).

Важнейшей характеристикой адсорбента является его активность, которая характеризуется количеством адсорбированного вещества на единицу объема или массы адсорбента. Процесс адсорбции может осуществляться в статических условиях, когда частицы жидкости (адсорбтива) не перемещаются относительно частиц адсорбента и в динамических условиях, при которых частицы жидкости перемещаются относительно адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Очистка сточных вод методом адсорбции в стационарных условиях

В пять конических колб емкостью 250 мл поместите 5 г активированного угля (марки БАУ). Сюда же налейте 100 мл сточных вод, содержащих муравьиную (уксусную) кислоту, колбы непрерывно перемешивайте. Содержимое 1-4 колб отфильтруйте, спустя τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 минут соответственно. В каждом фильтрате определите содержание муравьиной (уксусной) кислоты методом титрования 0,1 н раствором гидроксида натрия (NaOH) в присутствии фенолфталеина.

Параллельно рабочим проведите холостые опыты. Для этого в колбы налейте по 100 мл сточной воды и титруйте 0,1 н раствором NaOH, как и в рабочей пробе.

Количество муравьиной (уксусной) кислоты, адсорбированной активированным углем, рассчитайте по формуле:

$$C = \frac{(a - b) \times M_{\text{экв}} \times 0,1}{1000} \text{ г},$$

где a – объем 0,1 н раствора NaOH, пошедшего на титрование холостого опыта, мл; b – объем 0,1 н раствора NaOH, пошедшего на титрование рабочей пробы, мл; $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента муравьиной (46 г/моль) или уксусной (60 г/моль) кислоты; 0,1 – нормальная (эквивалентная) концентрация NaOH.

На основании полученных данных рассчитайте активность адсорбента (A) для τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 по формуле:

$$A = \frac{G_n}{G} \text{ г/г},$$

где G_n – количество муравьиной (уксусной) кислоты, адсорбированной активным углем за время τ_n , г; G – навеска адсорбента (активированного угля), г.

Полученные результаты занесите в таблицу

Результаты эксперимента по очистке сточных вод методом адсорбции

№ опыта	τ , мин	G_n , г	A_n , г/г

Опыт 2. Очистка сточных вод методом адсорбции в динамических условиях

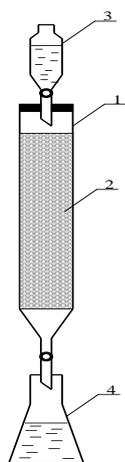


Рис. 5. Лабораторная установка для очистки сточных вод методом адсорбции:

- 1 – колонка;
- 2 – активированный уголь;
- 3 – делительная воронка для сточной воды;
- 4 – приемник.

Стеклянную колонку наполните 5 г активированного угля (марки БАУ). Через колонку пропустите 100 мл сточной воды, содержащей муравьиную (уксусную) кислоту и заметьте время элюирования (пропускания) τ . Скорость элюирования примерно 15 мл/мин. По окончании элюирования замерьте объем очищенной сточной воды (V) оттитруйте и рассчитайте количество муравьиной (уксусной) кислоты, адсорбированной активированным углем, и активность адсорбента по формулам, указанным в опыте 1.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1

Определите, сколько микропор приходится на 1 кг активированного угля, учитывая, что микропоры имеют цилиндрическую форму (диаметр 1,2 нм, высота 1,7 нм).

Решение

Рассчитаем объем одной микропоры по уравнению:

$$V_1 = \pi r^2 h = 3,14 (1,2 \cdot 10^{-9})^2 1,7 \cdot 10^{-9} = 7,686 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3.$$

Согласно табличным данным, удельный объем микропор составляет $0,5 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$, исходя из этого число микропор составит:

$$N = \frac{V_n}{V_1} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{7,686 \cdot 10^{-27}} = 6,505 \cdot 10^{-22} \text{ пор на 1 кг угля.}$$

Пример 2

Во сколько раз возрастет удельная поверхность частиц активированного угля ($V_{\text{уд.}}$) диаметром $\alpha = 65 \text{ мкм}$ за счет пор, если его удельная поверхность равна $3,2 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, а плотность угля – $0,47 \cdot 10^3 \text{ мг/м}^3$?

Решение

Удельная поверхность пористого адсорбента определяется по формуле:

$$V_{\text{уд.}} = \frac{6}{\alpha \rho} = \frac{6}{65 \cdot 10^{-6} \cdot 0,47 \cdot 10^3} = 196,4 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

С учетом табличных данных рассчитаем увеличение удельной поверхности (N) за счет пор:

$$N = \frac{V_{\text{уд.}}^{\text{ав.}}}{V_{\text{уд.}}} = \frac{3,2 \cdot 10^5}{196,4} = 1629,$$

т. е. удельная поверхность частиц активированного угля возрастет в 1629 раз.

Пример 3

Объем микропор цеолита составляет $0,235 \text{ см}^3/\text{кг}$. Определите, сколько воздуха можно полностью очистить от диоксида углерода CO_2 , концентрация которого 6,5%, используя 100 г цеолита. Плотность воздуха равна $1,293 \text{ кг/м}^3$, диоксида углерода – $1,977 \text{ кг/м}^3$, степень заполнения пор $\alpha = 45\%$.

Решение

Определим количество CO_2 , которое содержится в 1 м^3 воздуха:

$$M(\text{CO}_2) = 1,293 \cdot \frac{6,5}{100} = 0,084 \text{ кг}; \quad V(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{\rho(\text{CO}_2)} = \frac{0,084}{1,977} = 0,0425 \text{ м}^3.$$

Рассчитаем объем очищаемого воздуха:

$$V_B = \frac{V(CO_2) \cdot a}{V_n} = \frac{0,0425 \cdot 0,45}{0,235 \cdot 10^{-3}} = 81,38 \text{ м}^3.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какое явление называется адсорбцией?
2. Что называется адсорбентом, адсорбтивом, адсорбатом?
3. В чем заключается метод очистки сточных вод путем адсорбции?
4. Что влияет на адсорбционные свойства адсорбента?
5. Что используют в качестве адсорбентов? Приведите примеры адсорбентов.
6. Какие существуют методы очистки сточных вод путем адсорбции?
7. Как рассчитать количество кислоты, адсорбированной активированным углем?

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж/моль · К	ΔG° , кДж/моль
N ₂	г	0	199,9	0
NO ₂	г	+33,92	240,22	+51,5
N ₂ O ₄	г	+9,46	305,5	+97,39
Al	к		29,42	0
Al ₂ O ₃	к	-1676	50,92	-1582
Fe	к	0	27,13	0
Fe ₂ O ₃	к	-822,2	87,4	-740,28
H ₂	г	0	130,52	0
O ₂	г	0	204,82	0
Cu	к	0	33,15	0
Cu ²⁺	р	+64,3	-996,5	+64,9
CuSO ₄	к	-770,9	109,0	-661,8
CuSO ₄ ·5H ₂ O	к	-2275,4	300	-1879,9
H ₂ SO ₄	р	-81,42	156,9	-690,3
H ₂ O	ж	-286,0	70,8	-237,24
H ₂ O	г	-241,8	188,72	-228,6
Cr ₂ O ₃	к	-1140	81,2	-1059,0
HCl	р	-91,8	186,8	-94,8
H ⁺	р	0		0
OH ⁻	р	-229,8	-2,52	-37,6
Fe ²⁺	р	-76,15	-50,2	-75,05
FeSO ₄	к	-970,2	110,2	-865,2
F ₂	г	0	202,7	0
CaO	к	-635,5	39,7	-604,2
CaCO ₃	к	-1207,00	88,7	-1127,7
CO ₂	г	-385,2	214,62	-394,38
HF	г	-270,7	173,7	-272,8
C ₂ H ₆	г	-85,94	229,5	-32,9
C ₂ H ₅ OH	ж	-277,6	160,7	-174,8

Таблица 2

Значение Q-критерия

$P \backslash f$	3	4	5	6	7	8	9	10
0,95	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,46	0,45
0,99	0,99	0,89	0,76	0,70	0,64	0,58	0,53	0,48

Таблица 3

Значение коэффициента Стьюдента t для различной доверительной вероятности

Число степеней свободы	Доверительная вероятность		
	0,90	0,95	0,99
1	6,31	12,17	63,66
2	2,92	4,30	9,93
3	2,35	3,18	5,84
4	3,13	2,78	4,60
5	2,02	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,75
7	1,90	2,37	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17

Таблица 4

Значение F для уровня значимости $p = 0,05$

$f_2 \backslash f_1$	1	2	3	4	5	6	12	24
1	64,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,7
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7

Таблица 5

Константы диссоциации слабых электролитов

Название электролита	Химическая формула	Константа диссоциации
Азотистая кислота	HNO_2	$K = 4,0 \cdot 10^{-4}$
Пероксид водорода	H_2O_2	$K_1 = 2,6 \cdot 10^{-12}; K_2 = 2,0 \cdot 10^{-25}$
Кремниевая кислота	H_2SiO_3	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}; K_2 = 1,0 \cdot 10^{-12}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}; K_2 = 6,3 \cdot 10^{-2}$
Сероводород	H_2S	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-2}; K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}; K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}; K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}; K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Фтороводород	HF	$K = 6,6 \cdot 10^{-4}$
Циановодород (синильная кислота)	HCN	$K = 7,8 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид аммония	NH_4OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Таблица 6

Растворимость и произведение растворимости некоторых электролитов (при 18-25° С)

Формула вещества	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
BaCO_3	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 8 \cdot 10^{-9}$
BaSO_4	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$
SrSO_4	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-7}$
SrCO_3	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-9}$
CaSO_4	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-5}$
CaCO_3	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-] = 4,8 \cdot 10^{-16}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-] = 3,8 \cdot 10^{-38}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-23}$
AgCl	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 7,7 \cdot 10^{-13}$
PbCl_2	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-] = 2,4 \cdot 10^{-4}$
PbSO_4	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-8}$

Растворимость солей и оснований в воде

Кати- оны	Анионы											
	Cl^-	Br^-	J^-	NO_3^-	CH_3COO^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	OH^-
Li^+	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	P
Na^+	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
K^+	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NH_4^+	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
Cu^{2+}	P	P	–	P	P	H	H	P	–	–	H	H
Ag^+	H	H	H	P	P	H	H	M	H	–	H	–
Mg^{2+}	P	P	P	P	P	–	H	P	H	H	H	H
Ca^{2+}	P	P	P	P	P	P	H	M	H	H	H	M
Sr^+	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	M
Ba^{2+}	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Zn^{2+}	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	H
Hg^{2+}	P	M	H	P	P	H	–	P	–	–	H	–
Al^{3+}	P	P	P	P	P	–	–	P	–	H	H	H
Sn^{2+}	P	P	P	–	–	H	–	P	–	–	H	H
Pb^{2+}	M	M	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H
Bi^{3+}	–	–	–	P	–	H	H	–	H	–	H	H
Cr^{3+}	P	P	P	P	–	–	–	P	–	–	H	H
Mn^{2+}	P	P	H	–	P	H	H	P	H	H	H	H
Fe^{3+}	P	P	–	P	–	H	–	P	–	H	H	H
Fe^{2+}	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	H

(P – растворимое вещество; M – малорастворимое вещество; H – практически нерастворимое вещество; прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой).

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,045
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,925
Rb ⁺ /Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925
Cs ⁺ /Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,363
Be ²⁺ /Be	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be}$	-1,847
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,403
Co ²⁺ /Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
2H ⁺ /H ₂	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,000
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,337
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,987
Pt ²⁺ /Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,190
Au ³⁺ /Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,498

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

периоды	Группы элементов																				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI			
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
	R_2O	RO	R_2O_3	RH_4	RO_2	RH_3	R_2O_6	RH_2	RO_3	RH	R_2O_7				RO_4						
1	H 1,00794 ВОДОРОД																			2 He 4,0026 ГЕЛИЙ	
2	Li 6,941 ЛИТИЙ	Be 9,01218 БЕРИЛЛИЙ	B 10,81 БОР	C 12,011 УГЛЕРОД	N 14,0067 АЗОТ	O 15,9994 КИСЛОРОД	F 18,998403 ФТОР													10 Ne 20,179 НЕОН	
3	Na 22,98977 НАТРИЙ	Mg 24,305 МАГНИЙ	Al 26,98154 АЛЮМИНИЙ	Si 28,085 КРЕМНИЙ	P 30,97376 ФОСФОР	S 32,06 СЕРА	Cl 35,453 ХЛОР													18 Ar 39,948 АРГОН	
4	K 39,098 КАЛИЙ	Ca 40,078 КАЛЬЦИЙ	Sc 44,9559 СКАНДИЙ	Ti 47,88 ТИТАН	V 50,9415 ВАНАДИЙ	Cr 51,996 ХРОМ	Mn 54,938 МАРГАНЕЦ	Fe 55,847 ЖЕЛЕЗО	Co 58,9332 КОБАЛЬТ	Ni 58,69 НИКЕЛЬ										36 Kr 83,80 КРИПТОН	
5	Rb 85,4678 РУБИДИЙ	Sr 87,62 СТРОНЦИЙ	Y 88,9059 ИТРИЙ	Zr 91,22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92,9064 НИОБИЙ	Mo 95,94 МОЛИБДЕН	Tc 98,9062 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 101,07 РУТЕНИЙ	Rh 102,9055 РОДИЙ	Pd 106,42 ПАЛЛАДИЙ										54 Xe 131,29 КСЕНОН	
6	Cs 132,9054 ЦЕЗИЙ	Ba 137,33 БАРИЙ	La-Lu 138,9055 ЛАНТАНОИДЫ	Hf 178,49 ГАФНИЙ	Ta 180,9479 ТАНТАЛ	W 183,85 ВОЛЬФРАМ	Re 186,207 РЕНИЙ	Os 190,2 ОСМИЙ	Ir 192,22 ИРИДИЙ	Pt 195,08 ПЛАТИНА										86 Rn 222,0176 РАДОН	
7	Fr 223,0197 ФРАНЦИЙ	Ra 226,0254 РАДИЙ	Ac-(Lr) 227,0278 АКТИНОИДЫ	Ku (261) КУРЧАТОВИЙ	Ns (262) НИПСЕОРИЙ	Rf (263) РЕЗЕРФОРДИЙ	Bh (264) БОРИЙ	Hn (265) ГАНИЙ	Mt (266) МЕЙТНЕРИЙ	109											
Л А Н Т А Н О И Д Ы																					
La 138,9055 ЛАНТАН	Ce 140,12 ЦЕРИЙ	Pr 140,9077 ПРАЗЕДИЙ	Nd 144,24 НЕОДИМ	Pm (145) ПРОМЕТИЙ	Sm 150,36 САМАРИЙ	Eu 151,96 ЕВРОПИЙ	Gd 157,25 ГАДОЛИНИЙ	Tb 158,9254 ТЕРБИЙ	Dy 162,5 ДИСПРОЗИЙ	Ho 164,9304 ГОЛЬМИЙ	Er 167,26 ЭРБИЙ	Tm 168,9342 ТУЛИЙ	Yb 173,04 ИТТЕРБИЙ	Lu 174,967 ЛЮТЕЦИЙ	71						
Ac 227,0278 АКТИНИЙ	Th 232,0381 ТОРИЙ	Pa 231,0359 ПРОТАКТИНИЙ	U 238,0289 УРАН	Np 237,0482 НЕПУТНИЙ	Pu 244,0642 ПУЛТОНИЙ	Am 243,0614 АМЕРИЦИЙ	Cm 247,0703 КЮРИЙ	Bk 247,0703 БЕРКЛИЙ	Cf 251,0796 КАЛИФОРНИЙ	Es 252,0828 ЭЙЗЕНСТАЙН	Fm 257,0951 ФЕРМИЙ	Md 258,1009 МЕНДЕЛЕВИЙ	No 259,1009 (НОБЕЛИЙ)	Lr 260,1054 ЛОУРЕНСИЙ	103						

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: ИНТЕГРАЛ-ПРЕСС, 2001.
2. Хомченко, Г.П. Неорганическая химия: учеб. для сельскохозяйственных вузов / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. – М.: Высш. шк., 2002.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2002.
4. Хомченко, Г.П. Практикум по общей и неорганической химии: учеб. пособие для вузов / Г.П. Хомченко. – М.: Высш. шк., 1980.
5. Васильева, З.Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З.Г. Васильева, А.А. Грановская, А.А. Таперова. – М.: Химия, 1979.
6. Васильева, З.Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З.Г. Васильева, А.А. Грановская, А.А. Таперова. – М.: Химия, 1986.
7. Практикум по общей и неорганической химии. – М.: Высш. шк., 1986.
8. Гольбрайх, З.Е. Практикум по неорганической химии: учеб. пособие для вузов / З.Е. Гольбрайх. – М.: Высш. шк., 1979.
9. Гольбрайх, З.Е. Практикум по неорганической химии: учеб. пособие для вузов / З.Е. Гольбрайх. – М.: Высш. шк., 1986.
10. Платонов, Ф.П. Практикум по неорганической химии: для сельскохозяйственных вузов / Ф.П. Платонов, З.Е. Дойкова. – М.: Высш. шк., 1985.
11. Практикум по прикладной электрохимии. – Л.: Химия, 1980.
12. Бабков, А.В. Практикум по общей химии с элементами количественного анализа / А.В. Бабков, Г.Н. Горшкова, А.М. Кононов. – М.: Высш. шк., 1978.
13. Иванова, М.А. Химический демонстрационный эксперимент / М.А. Иванова, М.А. Кононова. – М.: Высш. шк., 1984.
14. Цитович, И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – М.: Высш. шк., 2004.
15. Алексеев, В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В.Н. Алексеев. – М.: Химия, 1973.
16. Ушакова, Н.Н. Пособие по аналитической химии / Н.Н. Ушакова, Е.Р. Николаева, С.А. Моросанова. – М.: Изд-во МГУ, 1981.
17. Николаева, Е.Р. Методические разработки к практикуму по качественному анализу / Е.Р. Николаева, Е.Н. Дорохова. – М.: Изд-во МГУ, 1979.
18. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.-Л.: Химия, 1982.
19. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Ч. 2. / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1965.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ 1. ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	3
Лабораторная работа № 1. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	6
Лабораторная работа № 2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	18
Лабораторная работа № 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	25
Лабораторная работа № 4. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.....	31
Лабораторная работа № 5. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	37
Лабораторная работа № 6. РАСТВОРЫ, СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ.....	43
Лабораторная работа № 7. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ.....	51
Лабораторная работа № 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	56
Лабораторная работа № 9. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	64
Лабораторная работа № 10. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ.....	70
Лабораторная работа № 11. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	78
Лабораторная работа № 12. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ.....	86
Лабораторная работа № 13. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ.....	92
ЧАСТЬ 2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
ВВЕДЕНИЕ.....	99
Лабораторная работа №1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ ПО РАБОЧЕМУ РАСТВОРУ ЩЕЛОЧИ СО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	131
Лабораторная работа №2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ.....	132
Лабораторная работа №3. АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧИ В РАСТВОРЕ.....	135

Лабораторная работа №4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ.....	137
Лабораторная работа №5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ИЗВЕСТКОВЫХ УДОБРЕНИЯХ.....	138
Лабораторная работа №6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ ЕЁ СОЛИ.....	140
Лабораторная работа № 7. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ.....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	149
ЛИТЕРАТУРА.....	155

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

*Головнева Ирина Ивановна
Демина Ольга Васильевна
Грачёва Екатерина Васильевна
Чихачев Владимир Андреевич*

Редактор Т.М. Мاستрич

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.
Подписано в печать 14.06.2006. Формат 60x84/8. Бумага тип. № 1.
Офсетная печать. Объем 10,0 п.л. Тираж 200 экз. Заказ № 527

Издательство Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117