

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания по выполнению лабораторных работ

Направление подготовки 28.03.02 Наноинженерия

Направленность (профиль)

«Нанотехнологии и наноматериалы»

Ставрополь 2026 г.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение основ аналитической химии студентами, обучающимися в ВУЗах, необходимо не только в плане их фундаментальной общехимической подготовки, но и для будущей профессиональной деятельности. Для успешного освоения аналитической химии, в частности физико-химических методов анализа требуются знания в области других химических дисциплин, в том числе общей и неорганической химии, физической, коллоидной и органической и других разделов химии. Предполагается, что студенты уже знакомы с некоторыми теоретическими материалами из некоторых курсов, а также необходимым для аналитических определений и расчетов знаниями.

В настоящем учебном пособии преследуются две задачи: во-первых, в краткой форме ознакомить студентов с теоретическим материалом, касающимся основных положений аналитической химии, во-вторых, закрепить эти знания выполнением лабораторных работ по соответствующим темам. Особое внимание уделено технике выполнения титриметрических определений, методикам анализа, правилам и способам расчетов, метрологической оценке результатов количественного химического анализа.

Главная цель данного практикума - способствовать активному изучению учебного материала по аналитической химии, выработке практических навыков и развитию умения самостоятельно мыслить при решении задач химического анализа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Цель и содержание

Ознакомить студентов с общими правилами работы в химических лабораториях. С первых дней работы в лаборатории студент должен выработать в себе самостоятельность и серьезное отношение ко всем процессам лабораторного эксперимента, что включает теоретическую, практическую подготовку, подготовку химических реактивов, расчет данных и проведение самого опыта.

Теоретическое обоснование

1. Во время работы в химической лаборатории соблюдайте тишину, чистоту и порядок.
2. Не приступайте к работе без разрешения преподавателя.
3. Запрещается работать в лаборатории одному.
4. Работать студент должен на закрепленном за ним рабочем месте.
5. Не допускать попадания химических реактивов на кожу и одежду.
6. Во время работы надевайте халат, а длинные волосы уберите под косынку.
7. Экономьте реактивы, газ, воду, электричество.
8. Реактивы общего пользования не уносите на свои рабочие места. Если нет указаний по дозировке реактивов для данного опыта, то брать следует их в минимальном количестве.
9. Аккуратно и осторожно обращайтесь с химической посудой, приборами и реактивами. Если посуда разбилась, сдайте ее лаборанту.
10. Для проведения опытов пользуйтесь только дистиллированной водой.
11. Не путайте пробки от склянок с разными реактивами. Сухие реактивы нужно брать только чистым шпателем. Неизрасходованные реактивы не высыпать (не выливать) в те склянки, из которых они взяты.

12. Пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными этикетками категорически запрещается.

13. Не работайте с грязной посудой, сами не оставляйте ее немытой.

14. Не запускайте прибор без предварительной проверки. Не оставляйте прибор без присмотра.

15. Не выносите из лаборатории приборы, реактивы, посуду.

16. Особую осторожность соблюдайте при работе с ядовитыми и вредными веществами: с концентрированными кислотами и щелочами. Работу с ними проводите только в вытяжном шкафу, окна которого должны быть открыты не более чем на одну треть.

17. Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей, огнеопасных жидкостей и т.д. Сливайте эти вещества в специальные склянки, помещенные в вытяжной шкаф. Не бросайте в раковину бумагу, песок, металлы и др. твердые вещества.

18. При нагревании или кипячении жидкости (особенно с осадком) на газовой горелке или спиртовке, во избежание разбрызгивания, нагревайте верхнюю часть пробирки, при этом держа ее отверстием от себя и от работающих рядом.

19. При взвешивании сухих реактивов не высыпайте их прямо на чашку весов. Взвешивайте на часовом стекле или на фильтровальной бумаге.

20. Запрещается курить и принимать пищу в химической лаборатории

21. Не следует вдыхать пахучие вещества, в том числе и выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нужно легким движением руки направить струю воздуха от отверстия сосуда к себе и осторожно вдохнуть.

22. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли газ, вода, электричество.

23. Результаты лабораторной работы оформляют в виде отчета и отдают преподавателю.

Правила оказания первой медицинской помощи в лаборатории

1. При попадании на кожу (рук, лица и т.д.) концентрированных кислот (азотной, серной, уксусной и т.д.) следует насухо вытереть ожог полотенцем и затем промыть большим количеством воды (лучше теплой) или 2-3%-ным раствором пищевой соды или слабым раствором аммиака, после чего наложить повязку из ваты, смоченной 3%-ным раствором перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи – надо немедленно обратиться к врачу.

2. При ожоге растворами щелочей промывать водой обожженный участок кожи до тех пор, пока она не перестанет быть скользкой на ощупь, затем нейтрализовать 1-2%-ной уксусной или лимонной кислотой, после чего положить повязку из ваты, смоченной 3%-ным раствором перманганата калия.

3. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза немедленно промыть их большим количеством воды комнатной температуры не менее 5 минут, после чего обратиться к врачу.

4. При случайном попадании реактивов вовнутрь рекомендуется выпить побольше воды. Наряду с этим необходимо:

а) при отравлении кислотами выпить стакан 2%-ного раствора пищевой соды, магнезии или известковой воды;

б) при отравлении щелочами – стакан 2%-ного раствора уксусной или лимонной кислоты.

5. При отравлении газами (хлором, бромом, сероводородом и т.д.) необходимо пострадавшего вывести на свежий воздух и дать понюхать нашатырный спирт, а в тяжелых случаях сразу вызвать врача, применить искусственное дыхание, поддержать работу сердца.

6. При отравлении соединениями ртути, мышьяка немедленно обратиться к врачу, принимать молоко, сырые яйца, известковую воду.

7. В случае пореза стеклом убедитесь в том, что в ране нет осколков, и ватой, смоченной этиловым спиртом или перманганатом калия (раствор),

удалите кровь, смажьте йодом и забинтуйте.

8. При термических ожогах наложите повязку (марля, бинт), смоченную 2–3%-ным раствором перманганата калия, 2%-ным раствором стрептоцида или раствором пищевой соды. Нельзя смазывать ожоги вазелином или жиром, лучше воспользоваться специальной мазью.

9. При несчастных случаях, связанных с электричеством, необходимо выключить ток или контакт (используя резиновые перчатки, сухую палку или другой предмет, не проводящий ток), пострадавшего изолировать от токоведущей части за сухую одежду. Если пострадавший в обморочном состоянии (т. е. сердце и органы дыхания работают), обеспечить доступ свежего воздуха и дать понюхать нашатырный спирт. При электрическом «ударе» (когда нет дыхания и сердце не работает) надо вызвать скорую помощь, тотчас удалить стесняющую одежду, применять искусственное дыхание не менее 4-х часов и давать вдыхать кислород. Пострадавшего укрыть одеялом и обложить грелками или бутылками с горячей водой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

ОСНОВНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ЛАБОРАТОРНЫЕ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ

1. Посуда общего назначения

Пробирки. Представляют собой узкие цилиндрической формы сосуды с закругленным дном (рис. 1.1); они бывают различной величины и диаметра и из различного стекла.

Обычные лабораторные пробирки изготавливают из легкоплавкого стекла, но для особых работ, когда требуется нагревание до высоких температур, пробирки изготавливают из тугоплавкого стекла или кварца.

Кроме обычных, простых, пробирок, применяют также градуированные и центрифужные конические пробирки.

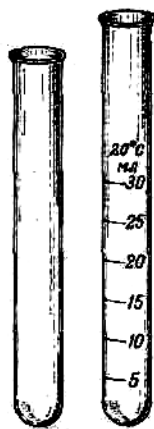


Рисунок 1.1 – Простая и градуированная пробирки

Для хранения пробирок, находящихся в работе, служат специальные деревянные, пластмассовые или металлические штативы (рис.1.2).



Рисунок1.2 – Штатив с пробирками

Пробирки применяют для проведения главным образом аналитических или микрохимических работ. При проведении реакций в пробирке реактивы не следует применять в слишком большом количестве. Совершенно недопустимо, чтобы пробирка была наполнена до краев.

Иногда в пробирку нужно ввести твердое вещество (порошки, кристаллы и т. п.), для этого применяют микрошпатель, которым отбирают нужное

количество твердого вещества. Пробирку держат в левой руке, наклонив ее горизонтально, и вводят в нее микрошпатель почти до дна (рис. 1.3). Затем пробирку ставят вертикально и слегка ударяют по ней рукой. Когда все твердое вещество высыпается, микрошпатель вынимают.



Рисунок 1.3 – Внесение в пробирку порошкообразных веществ

Для перемешивания налитых реактивов пробирку держат большим и указательным пальцами левой руки за верхний конец и поддерживают ее средним пальцем, а указательным пальцем правой руки ударяют косым ударом по низу пробирки. Этого достаточно, чтобы содержимое ее было хорошо перемешано. Совершенно недопустимо закрывать пробирку пальцем и встряхивать ее в таком виде; при этом можно не только ввести что-либо постороннее в жидкость, находящуюся в пробирке, но иногда и повредить кожу пальца, получить ожог и пр. Если пробирка наполнена жидкостью больше чем на половину, содержимое перемешивают стеклянной палочкой.

Если пробирку нужно нагреть, ее следует зажать в держателе (рис. 1.4). При неумелом и сильном нагревании пробирки жидкость быстро вскипает и выплескивается из нее, поэтому нагревать нужно осторожно. Когда начнут появляться пузырьки, пробирку следует отставить и, держа ее не в пламени горелки, а около него или над ним, продолжать нагревание горячим воздухом. При нагревании открытый конец пробирки должен быть обращен в сторону от работающего и от соседей по столу.



Рисунок 1.4 – Держатель для пробирок

Воронки. Служат для переливания жидкостей, для фильтрования и т. д. Химические воронки выпускают различных размеров, верхний диаметр их составляет 35, 55, 70, 100, 150, 200, 250 и 300 мм.

При работе воронки устанавливают или в специальном штативе, или в кольцо на обычном лабораторном штативе (рис. 1.5).

При переливании жидкости в бутылку или колбу не следует наполнять воронку до краев.

Если воронка плотно прилегает к горлу сосуда, в который переливают жидкость, то переливание затрудняется, так как внутри сосуда создается повышенное давление. Поэтому воронку время от времени нужно приподнимать.



Рисунок 1.5 – Штатив с укрепленными в специальных держателях воронками

Еще лучше сделать между воронкой и горлом сосуда щель, вложив между ними, например, кусочек бумаги. При этом нужно следить, чтобы прокладка не

попала в сосуд.

Химические стаканы представляют собой цилиндры различной емкости. Также, как и другую химическую посуду, стаканы делают из фарфора (рис. 1.6) и из химически стойкого стекла (рис. 1.7). Они бывают: с носиками и без носиков, фарфоровые стаканы – с ручками и без ручек, стеклянные – с делениями для приблизительного измерения объема или без делений.

Нагревать стаканы из обычного стекла на голом пламени нельзя – от этого они лопаются. Нагревание следует проводить только через асбестированную сетку или на водяной либо другой бане.



Рисунок 1.6 – Фарфоровые кружки и стаканы



Рисунок 1.7 – Стекланные стаканы

Плоскодонные колбы. Бывают самой разнообразной емкости (рис.1.8), начиная от 50 мл и до нескольких литров, со шлифом и без шлифа на горле. Их изготавливают из обычного, а также из кварцевого и специальных сортов стекла.



Рисунок 1.8 – Плоскодонные колбы

Конические колбы (Эрленмейера). Находят широкое применение при аналитических работах (титрование). Они бывают различной емкости, с носиками и без носиков, узкогорлые и широкогорлые (рис. 1.9).



Рисунок 1.9 – Конические колбы

Нагревать колбы следует только через асбестированную сетку или на какой-либо бане.

2. Мерная посуда

Мерной называют посуду, применяемую для измерения объема жидкости.

Мерные цилиндры. Представляют собой стеклянные толстостенные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в миллилитрах (рис. 1.10 а). Они бывают самой разнообразной емкости: от 5—10 мл до 1 л и больше. Чтобы отмерить нужный объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления.



a

б

Рисунок 1.10 — Мерные цилиндры (*a*) и мензурки (*б*)

Кроме цилиндров, для той же цели употребляют мензурки (рис. 1.10 б). Это сосуды конической формы, на стенке которых имеются деления. Они очень удобны для отстаивания мутных жидкостей, когда осадок собирается в нижней, суженной части мензурки.

Пипетки. Служат для точного отмеривания определенного объема жидкости. Различают пипетки для жидкостей и газовые пипетки.

Пипетки для жидкостей (рис. 1.11). Обычные пипетки (пипетки Мора) представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с расширением посередине. Нижний конец пипетки слегка оттянут и имеет диаметр около 1 мм.

Пипетки бывают емкостью от 1 до 100 мл, в верхней части их имеется метка, до которой набирают жидкости. Широко применяют также градуированные пипетки различной емкости, на наружной стенке которых нанесены деления в 0,1 мл.

Для наполнения пипетки нижний конец ее опускают в жидкость и втягивают последнюю при помощи груши или ртом, но лучше при этом

пользоваться специальными приспособлениями.

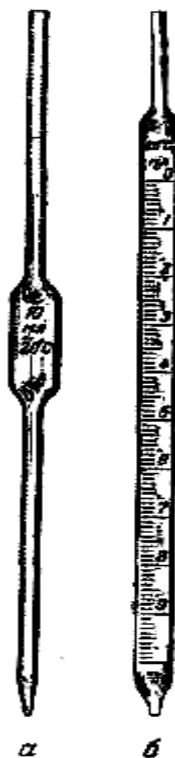


Рисунок 1.11 – Пипетки: *а* – простая (пипетка Мора), *б* - градуированная

Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2—3 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие, указательным пальцем правой руки, придерживая в то же время пипетку большим и средним пальцами. Очень полезно указательный палец слегка увлажнить, так как влажный палец более плотно закрывает пипетку.

Когда пипетка наполнена, ослабляют нажим указательного пальца, в результате чего жидкость будет медленно вытекать из пипетки; как только нижний мениск жидкости окажется на одном уровне с меткой, палец снова прижимают. Если на конце пипетки после этого будет висеть капля, ее следует осторожно удалить. Введя пипетку в сосуд, отнимают указательный палец и дают жидкости стечь по стенке сосуда. После того как жидкость вытечет, пипетку держат в течение еще 5 сек (считая до 5) прислоненной к стенке сосуда, слегка поворачивая вокруг оси, после чего удаляют пипетку, не обращая внимания на оставшуюся в ней жидкость.

При выливании раствора из пипетки в коническую колбу очень важно, чтобы раствор стекал именно по стенке конической колбы и не разбрызгивался, так как при этом часть выливаемого раствора может попасть на стенку колбы и при последующем титровании не вступит в реакцию с раствором, выливаемым из бюретки.

Никогда не следует стремиться выгонять остатки жидкости из пипетки выдуванием или нагреванием рукой расширенной части пипетки.

Для отмеривания малых объемов жидкостей применяют микропипетки емкостью 1, 2, 3 и 5 мл. Микропипетки часто градуируют, они имеют деления в 0,01 мл, что позволяет делать отсчет с точностью 0,002— 0,005 мл.

Градуированной пипеткой можно отбирать не только один определенный объем жидкости (как обыкновенными пипетками), но любой в пределах ее емкости. Жидкость набирают в пипетку до нужной метки (нижний мениск жидкости находится на уровне последней) и затем выливают ее, как обычно.

Пипетки должны быть всегда чисто вымытыми; их следует ставить в особый штатив (рис. 1.12) и закрывать сверху маленькими пробирками или куском чистой фильтровальной бумаги. Если штатива в лаборатории нет, пипетки можно хранить в стеклянном цилиндре, на дно которого предварительно кладут несколько слоев чистой фильтровальной бумаги, вырезанной кружками. После работы пипетку ополаскивают несколько раз дистиллированной водой и помещают в стеклянный цилиндр, каждый раз заменяя верхний слой фильтровальной бумаги свежим. Обычными пипетками нельзя отмерять жидкости, вязкость которых заметно отличается от вязкости воды, например, концентрированные кислоты, щелочи и т. п., так как объем отобранной жидкости не будет соответствовать указанному. Для отбора таких жидкостей пользуются специально прокалиброванными пипетками.



Рисунок 1.12 – Штативы для пипеток

При обращении со всеми видами пипеток нужно обязательно придерживаться следующих правил:

1. Пипетка при отборе жидкости всегда должна находиться в строго вертикальном положении.
2. При установке нижнего мениска на уровне черты глаз наблюдателя должен быть расположен в одной плоскости с меткой (метки на передней и задней стенках должны при этом сливаться в одну).

Бюретки. Применяют при титровании, для измерения точных объемов и пр. Различают бюретки объемные, весовые, поршневые, микробюретки и газовые.

Объемные бюретки. Это — стеклянные трубки с несколько оттянутым нижним концом или снабженные краном. На наружной стенке по всей длине бюретки нанесены деления в 0,1 мл, так что отсчеты можно вести с точностью до 0,02 мл.

Бюретки (рис. 1.13) бывают двух типов: с притертым краном (б) и бескрановые с оттянутым концом (а), к которому посредством резиновой

трубки присоединяют оттянутую в капилляр стеклянную трубку; резиновую трубку зажимают зажимом Мора.

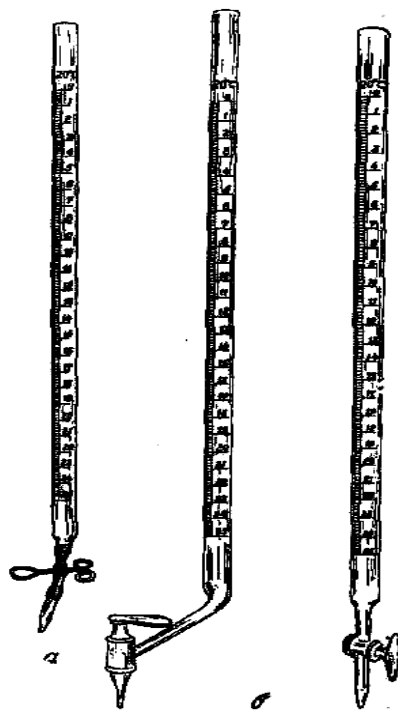


Рисунок 1.13 – Бюретки объемные

Резиновая трубка должна иметь стенку толщиной не менее 1,5 мм, а внутренний диаметр — около 3 мм. Таким образом, наружный диаметр резиновой трубки - около 6 мм.

В бюретки с краном можно наливать все жидкости за исключением щелочей, которые могут вызывать заедание притертого крана. Для работы со щелочами применяют бескрановые бюретки с резиновой насадкой.

Для работы в учебных лабораториях или в тех случаях, когда титрование проводят редко, и при всех временных работах бюретки укрепляют на лабораторных штативах в лапках (рис. 1.14).



Рисунок 1.14 – Штатив с бюретками

Так как бюретки предназначены для очень ответственной работы — титрования, их следует содержать в особенной чистоте.

После работы бюретку следует вымыть водой и оставить ее в штативе, перевернув открытым концом вниз. Чтобы в бюретку не попадала пыль, ее лучше заткнуть кусочком ваты. У бюреток с краном нужно вынуть кран, обернуть его один раз куском чистой фильтровальной бумаги и снова вставить в бюретку. Если этого не сделать, шлиф может испортиться и кран будет протекать.

Бюретку устанавливают на нуль только после того, как работающий убедится, что в капилляре или кончике бюретки не осталось пузырьков воздуха (рис. 1.15).

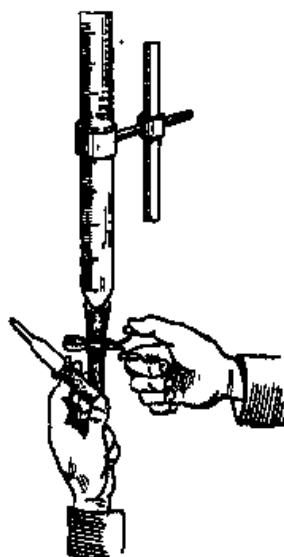


Рисунок 1.15 – Удаление воздуха из кончика бюретки

Бюретку следует заполнять так, чтобы вначале уровень жидкости был несколько выше нулевого деления шкалы (до 3–4 см). Затем, осторожно приоткрывая кран, аккуратно устанавливают уровень жидкости на нулевое деление. Каждое титрование следует начинать только после заполнения бюретки до нуля. Уровень жидкости прозрачных растворов устанавливают по нижнему мениску, а непрозрачных – по верхнему.

Мерные колбы. Необходимая посуда для большинства аналитических работ (рис. 1.16); они представляют собой плоскодонные колбы различной емкости; в большинстве случаев мерные колбы имеют пришлифованные стеклянные пробки. Однако часто применяют мерные колбы без пришлифованных стеклянных пробок. В таких случаях для закрывания мерных колб используют резиновые пробки соответствующего размера.



Рисунок 1.16 – Мерные колбы

Различают узкогорлые и широкогорлые мерные колбы. Диаметр горла последних приблизительно в полтора раза больше по сравнению с узкогорлыми. На горле колбы имеется кольцевая метка, а на самой колбе вытравлено число, указывающее ее емкость в миллилитрах при определенной температуре. Приведенная емкость означает, что при данной температуре объем воды, налитой в колбу до метки, точно соответствует указанному. Объем вылитой из колбы воды будет несколько меньше помеченного, так как часть ее останется на стенках. Поэтому обычные мерные колбы не пригодны для отмеривания точного объема воды с последующим выливанием ее.

Подготовка лабораторной посуды к работе

Мытье химической посуды

Перед выполнением химического анализа лабораторная посуда должна быть тщательно вымыта.

Стеклянная посуда считается чистой, если на ней нет видимых на глаз загрязнений и при стекании воды по внешней поверхности посуды на ее внутренней поверхности не просматриваются отдельные капли.

Мытье химической посуды должно приводить к удалению загрязнений и обезжириванию ее внутренней поверхности. Мытье водой эффективно лишь в

отношении загрязняющих веществ, способных растворяться в ней (причем горячая вода обычно лучше отмывает, чем холодная).

Существуют механические, физические и химические методы очистки и мытья посуды. При использовании механических и физических методов загрязнения удаляются соответственно механическим воздействием (ершами, щетками) или воздействием особых физических условий (высокой температуры, ультразвука), с учетом свойств загрязняющих веществ.

Химические методы основаны на способности определенных веществ вступать в реакции с загрязнениями, тем самым разрушая и облегчая их удаление при дальнейшем мытье с водой. Одним из лучших моющих реагентов является хромовая смесь, представляющая собой раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте H_2SO_4 . Хромовая смесь является средством многократного использования и считается непригодной, если она изменила свой цвет с оранжево-красного на зеленый вследствие восстановления Cr (VI) до Cr (III). Хромовую смесь хранят в стеклянной банке с притертой стеклянной пробкой. Работают с хромовой смесью и хранят ее в вытяжном шкафу. При мытье посуды хромовой смесью ее наливают в сосуд до 1/3 его объема и оставляют на некоторое время. По окончании обработки хромовую смесь сливают обратно в склянку, в которой она хранится. Очищаемый сосуд несколько раз промывают водопроводной водой, а затем ополаскивают 2-3 раза дистиллированной водой.

Хромовую смесь никогда не выливают в раковину!

Обращение с хромовой смесью требует особой осторожности.

Для очистки и мытья посуды применяют также следующие средства:

- *сода - карбонат натрия* (Na_2CO_3), растворы различной концентрации;
- *фосфат натрия* (Na_3PO_4), обычно 10%-й раствор;
- *перманганат калия* ($KMnO_4$), 5%-й раствор с добавлением кислоты (H_2SO_4) или щелочи ($NaOH$);
- *растворы мыла или других поверхностно-активных веществ (ПАВ).*

Если для мытья применялись щелочные растворы, то после промывания водой посуду следует ополоснуть 3-5%-ным раствором соляной кислоты HCl .

Обработанную химическими средствами посуду необходимо тщательно промыть водопроводной водой и 2-3 раза ополоснуть дистиллированной водой!

Качество мытья проверяют, как описано выше.

Методика и порядок выполнения работы

Для получения навыков работы с химической посудой необходимо взять все описанные элементы и попробовать их в работе.

Содержание отчета и его форма

Каждый студент должен иметь лабораторный журнал, который является документом, отражающим всю его работу.

Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе, сделанной в лаборатории, студент заносит в лабораторный журнал непосредственно после ее выполнения в виде отчета.

Вопросы для защиты работы

Специфика данной работы предполагает только оформление отчета

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА

Цель и содержание

Ознакомиться с понятием эквивалента, эквивалентной массы. Изучить основные понятия и законы химии. Научиться на основании закона эквивалентов производить расчеты эквивалентной массы различных веществ.

Теоретическое обоснование

Закон эквивалентов (И. Рихтер) В молекулярных соединениях массы составляющих их элементов относятся между собой как их эквиваленты или массы взаимодействующих веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов ($M_{\text{э}}$):

$$\frac{m_1}{M_{\text{э}(1)}} = \frac{m_2}{M_{\text{э}(2)}}, \quad (1.2)$$

где m_1 и m_2 – массы реагирующих веществ, г, кг,

$M_{\text{э}(1)}$ и $M_{\text{э}(2)}$ – молярные массы эквивалентов этих веществ, г/моль; кг/моль.

Химический эквивалент вещества это реальная или условная часть молекулы или атома (иона), которая может присоединять, высвобождать или другим способом быть эквивалентна атому водорода или катиону в ионообменных реакциях или электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Моль эквивалентов – называется такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Массу одного моля эквивалента называют **молярной массой эквивалента вещества** ($M_{\text{э}}$). Молярные массы эквивалентов веществ измеряют в г/моль.

Поскольку молярная масса какого-либо вещества численно совпадает с его относительной молекулярной массой, то из закона эквивалентов можно вывести следующие формулы для вычисления эквивалентных масс простых и сложных веществ:

$$M_{\text{э(элемент)}} = \frac{M_{\text{элемента}}}{\text{Валентность элемента}}, \quad (1.3)$$

$$M_{\text{э(оксида)}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{\text{Число атомов элемента} \cdot \text{валентность элемента}}, \quad (1.4)$$

$$M_{\text{э(кислоты)}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{Основность кислоты}}, \quad (1.5)$$

$$M_{\text{Э(основания)}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{Кислотность основания}}, \quad (1.6)$$

$$M_{\text{Э(соли)}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{Число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}}. \quad (1.7)$$

M – мольная масса соединений, г / моль .

При решении некоторых задач, в условиях которых содержатся сведения об объёмах газообразных участников реакции, целесообразно пользоваться значением эквивалентного объёма.

Эквивалентным объёмом Э_V называется объём, занимаемый при данных условиях 1 эквивалентом вещества. Значение эквивалентного объёма вещества, находящегося в газообразном состоянии, можно найти, зная, что в мольном объёме любого газа, состоящего из одноатомных молекул, содержится 1 моль атомов, состоящего из двухатомных молекул – 2 моль атомов и т.д. Например, в 22,4 л H_2 содержится при нормальных условиях 2 моль атомов водорода. Поскольку эквивалент атомов водорода равен 1 моль, то в 22,4 л H_2 содержится 2 эквивалента атомов водорода. Следовательно, эквивалентный объём молекул H_2 равен $\text{Э}_V(H_2) = \frac{22,4}{1 \cdot 2} = 11,2 \text{ л / моль}$. Рассуждая аналогично, вычислим эквивалентный объём газообразного кислорода $\text{Э}_V(O_2) = \frac{22,4}{2 \cdot 2} = 5,6 \text{ л / моль}$.

Аппаратура и материалы

Прибор для определения эквивалента металла. Аналитические весы. Термометр. Барометр. Мензурка на 25-50 мл. Стаканчик химический вместимостью 50 мл. Воронка с длинным концом. Фильтровальная бумага. Навеска металла (х.ч.) около 0,1 г. Раствор соляной кислоты 2н.

Методика и порядок выполнения работы

Опыт проводится в приборе состоящем из бюретки вместимостью 100 мл, уравнительного сосуда, стеклянного тройника, на один конец которого надета каучуковая трубка с зажимом. На другой конец тройника надета каучуковая пробка, плотно закрывающая бюретку, третий конец тройника присоединяется к склянке Оствальда. Кусочек (порошок) металла (0,1 г) взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Взвешенный металл поместить в одно колено склянки Оствальда. В другое колено с помощью воронки с длинным концом налить 10-12 мл 2н раствора соляной кислоты. Осторожно укрепить склянку Оствальда в зажиме штатива и присоединить к тройнику, плотно закрыв пробки в бюретке и в склянке Оствальда. При открытом зажиме на тройнике довести с помощью уравнительного сосуда, поднимая и опуская его, уровень воды в бюретке точно до метки «0». Закрывать зажим и испытать прибор на герметичность, для чего опустить уравнительный сосуд так, чтобы уровень воды в нем был ниже уровня воды в бюретке, и в таком положении укрепить его. При опускании уравнительного сосуда уровень воды в бюретке несколько понизится. Если через 1-2 мин дальнейшего понижения не будет, прибор можно считать герметичным.

После испытания прибора на герметичность, не поднимая уравнительный сосуд, наклонить штатив и перелить кислоту в колено, где находится металл. Тотчас начинается выделение H_2 и вытеснение воды из бюретки в уравнительный сосуд. По окончании реакции следует подождать 10-15 мин, чтобы газ в приборе принял температуру окружающей среды. Привести воду в бюретке и уравнительном сосуде к одному уровню и, если в течение 1 мин не наблюдается изменения уровня, определить объем выделившегося водорода от нуля до данного уровня.

Содержание отчета и его форма

Все наблюдения записать в лабораторный журнал. Сделать схематический рисунок прибора. Результаты измерений записать по следующей форме:

Масса металла, m , г

Объем выделившегося водорода, V , мл

Температура, T , К

Атмосферное давление, P , Па

Давление насыщенного водяного пара при данной температуре $P(H_2O)$, Па.

Парциальное давление водорода, $P(H_2) = P - P(H_2O)$

Рассчитать эквивалентную массу металла двумя способами:

1. Вычислить массу вытесненного водорода по уравнению Клапейрона-Менделеева. На основании закона эквивалентов вычислить массу эквивалента данного металла.
2. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по уравнению Клапейрона. Зная объем эквивалента водорода, рассчитать массу эквивалента металла.

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Вычислите эквивалент H_3PO_4 , при реакциях обмена, в результате которых образуются кислые и средние соли.
2. Найдите эквивалент H_2SO_4 и $Cu(OH)_2$ в следующих реакциях:
 - а) $H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$;
 - б) $H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O$;
 - в) $Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$;
 - г) $Cu(OH)_2 + HCl = CuOHCl + H_2O$.
3. Определите эквивалент и эквивалентную массу фосфора, кислорода и брома в соединениях PH_3 , H_2O , HBr .
4. В какой массе $NaOH$ содержится столько же эквивалентов, сколько в 140 г KOH ?
5. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислите эквивалентную массу этого металла.

6. Олово образует два оксида. Первый содержит 78,8 %, второй - 88,2 % олова. Вычислите эквивалент олова в этих оксидах.
7. Из 1,35 г оксида металла получается 2,85 г сульфата этого же металла $MeSO_4$. Вычислите эквивалент металла.
8. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите эквивалентную массу этого металла.
9. Оксид трехвалентного элемента содержит 31,58 % кислорода. Вычислите эквивалентную, мольную и атомную массы этого элемента.
10. Чему равен при н.у. эквивалентный объем водорода. Вычислите эквивалентную массу металла, если на восстановление 1,017 г его оксида израсходовалось 0,28 л водорода (н.у.).
11. Один оксид марганца содержит 22,56 % кислорода, а другой 50,50 %. Вычислите эквиваленты марганца в этих оксидах и составьте их формулы.
12. Выразите в молях: а) $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул C_2H_2 ; б) $1,80 \cdot 10^{24}$ атомов азота; в) $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул NH_3 . Какова мольная масса указанных веществ?
13. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу H_3PO_4 в реакциях образования: а) гидрофосфата, б) дигидрофосфата; в) ортофосфата натрия.
14. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида. Чему равна мольная и атомная масса этого металла?
15. Чему равен при н.у. эквивалентный объем кислорода? На сжигание 1,5 г двухвалентного металла требуется 0,69 л кислорода (н.у.). Вычислите эквивалентную массу, мольную массу и атомную массу этого металла.
16. Из 3,31 г нитрата металла получается 2,78 г его хлорида. Вычислите эквивалентную массу этого металла.

17. Напишите уравнения реакций $Fe(OH)_3$ с хлороводородной (HCl) кислотой, при которых образуются следующие соединения железа: а) хлорид дигидроксожелеза (III); б) дихлорид гидроксожелеза (III); в) хлорид железа (III). Вычислите эквивалент и эквивалентную массу $Fe(OH)_3$ в каждой из этих реакций?

18. При восстановлении 1,2 г оксида металла водородом образовалось 0,27 г воды. Вычислите эквивалент оксида и эквивалент металла.

19. Избытком гидроксида калия подействовали на растворы:

а) дигидрофосфата калия; б) нитрата дигидроксовисмута (III). Напишите уравнения реакций этих веществ с KOH и определите их эквиваленты и эквивалентные массы.

20. Вещество содержит 39,0 г серы, эквивалент которой 16,0 г/моль и мышьяк. Вычислите эквивалент и валентность мышьяка, составьте формулу этого вещества.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Цель и содержание

Ознакомиться со способами выражения концентрации растворов. Приобрести навыки приготовления растворов заданной концентрации.

Теоретическое обоснование

Растворы – твердая, газообразная или жидкая гомогенная система, состоящая из двух или нескольких компонентов, а также продуктов их взаимодействия.

Причиной образования растворов является межмолекулярное взаимодействие частиц растворенного вещества и растворителя, в результате

которого происходит изменение свойств растворенного вещества. Процесс растворения связан с диффузией, т. е. самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого.

Жидкие растворы состоят из жидкого растворителя (чаще всего воды) и растворенного вещества, которое до смешивания с растворителем могло быть твердым, жидким или газообразным. Растворение твердых веществ в воде состоит из двух процессов: *процесса разрушения кристаллической решетки* и *процесса гидратации*.

Процессом гидратации называется процесс взаимодействия ионов или молекул растворенного вещества с молекулами воды. Разрушение кристаллической решетки протекает с поглощением тепла. Процесс гидратации сопровождается выделением тепла. Поэтому общий тепловой эффект растворения ΔH в основном определяется уравнением: $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$, где ΔH_2 – теплота гидратации, ΔH_1 – энергия, идущая на разрушение кристаллической решетки. Это уравнение показывает: если $\Delta H_2 > \Delta H_1$, то растворение сопровождается выделением тепла; если $\Delta H_1 > \Delta H_2$, то растворение сопровождается поглощением тепла.

Различают насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы. **Насыщенные растворы** – растворы, находящиеся в динамическом равновесии с осадком растворяющегося вещества. Насыщенные растворы применяются сравнительно редко. В большинстве случаев пользуются **ненасыщенными растворами**, содержащими меньше растворенного вещества, чем его содержит при данной температуре насыщенный раствор. При этом растворы с низким содержанием растворенного вещества называются **разбавленными**, с высоким – **концентрированными**. При приготовлении раствора в особых условиях можно получить раствор, содержащий больше растворенного вещества, чем в насыщенном растворе, это так называемый **пересыщенный**. Такие растворы обычно неустойчивы – при введении «затравки» (кристаллика вещества) избыточное количество растворяемого вещества выпадает в осадок и образуется насыщенный раствор.

Количественно способность одного вещества растворяться в другом характеризует **растворимость**. Растворимость выражают концентрацией насыщенного раствора при данной температуре в г/100г растворителя и приводят в справочниках.

Растворимость зависит от:

- 1) природы растворяемого вещества и природы растворителя;
- 2) агрегатного состояния растворяемого вещества;
- 3) температуры: с увеличением температуры растворимость жидких и твердых веществ увеличивается, а газов – уменьшается;
- 4) давления для газов: с увеличением давления – увеличивается.

Концентрацией называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя.

Состав раствора выражают как с помощью безразмерных единиц (долей или процентов), так и через размерные величины – концентрации. В таблице 4.1 приведены наиболее часто употребляемые способы выражения содержания растворенного вещества в растворе.

Таблица 4.1. Способы выражения содержания растворенного вещества в растворе

Способ выражения содержания растворенного вещества в растворе	Размерность	Расчетная формула
Массовая доля (ω) – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора	%	$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$
Мольная доля (χ) – это отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе	%	$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}},$ где $n_{\text{в-ва}}$ и $n_{\text{р-ля}}$ – соответственно количество растворенного вещества и количество вещества растворителя
Молярная концентрация или молярность (C_M) – это отношение количества растворенного вещества к	моль/л (М)	$C_M = \frac{n}{V},$ где n – количества растворенного вещества, моль; V – объем раствора, л

объему раствора		
Молярная концентрация эквивалента или нормальность (C_n) – это отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора	моль-экв/л (н., N)	$C_n = \frac{n_{\text{экв}}}{V},$ где $n_{\text{экв}}$ – число эквивалентов растворенного вещества, моль; V – объем раствора, л
Моляльная концентрация или моляльность (C_m) – это отношение количества растворенного вещества к массе растворителя	моль/кг(р-ля)	$C_m = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}},$ где n – количества растворенного вещества, моль; $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг
Титр – это отношение массы растворенного вещества к объему раствора	г/мл	$T = \frac{m}{V},$ где m – масса растворенного вещества, г; V – объем раствора, мл

Концентрацию раствора с высокой точностью можно определить методом титрования. Титрованием называют медленное приливание раствора реагента к раствору анализируемого вещества. При этом концентрация раствора реагента должна быть известна заранее.

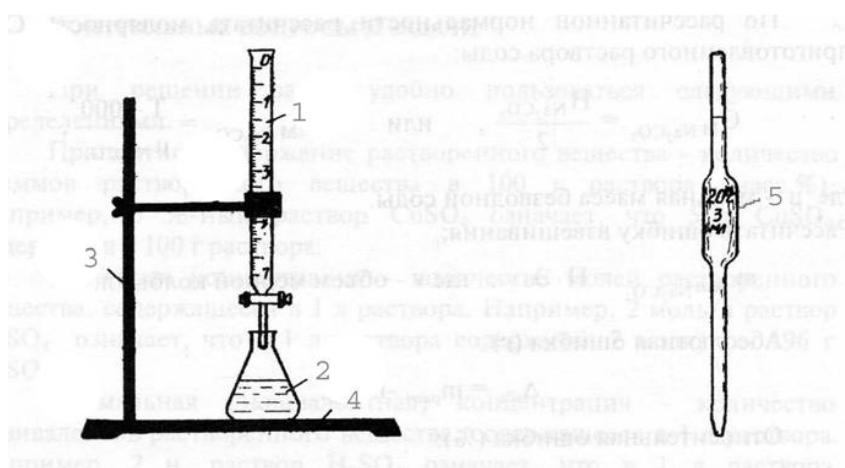


Рисунок 4.1. Приборы для титрования: 1–бюретка с рабочим титрованным раствором, 2–коническая плоскодонная колба с анализируемым раствором, 3 –штатив, 4 – лист белой бумаги под колбой, 5 – пипетка Мора.

При титровании употребляют количество реагента, химически эквивалентное определяемому веществу, т.е. точно отвечающее уравнению реакции. Поэтому в ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции или, как говорят, определить точку эквивалентности. Если в основе титрования лежит реакция нейтрализации, то точку эквивалентности определяют по изменению окраски кислотно-основных индикаторов (метилового оранжевого, фенолфталеина и др.). Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают.

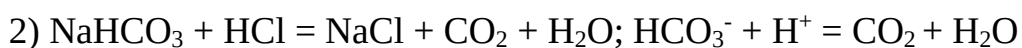
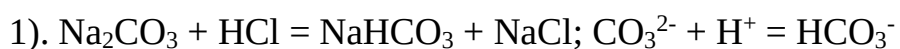
В основе вычислений лежит закон эквивалентов для растворов: произведение молярной концентрации эквивалентов на объем раствора есть величина постоянная для обоих реагирующих веществ. Обозначив объемы обоих растворов через V_1 и V_2 , а молярные концентрации эквивалентов через $C_{\text{ЭКВ } 1}$ и $C_{\text{ЭКВ } 2}$, получим

$$C_{\text{ЭКВ } 1} * V_1 = C_{\text{ЭКВ } 2} * V_2$$

Пользуясь этим уравнением, вычисляют концентрацию определяемого раствора по результатам титрования.

Водный раствор карбоната натрия вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию среды. Поэтому титрование данного раствора основано на реакции нейтрализации его кислотой (например 0,1 н. HCl).

Нейтрализация раствора карбоната натрия кислотой происходит в две стадии:



Таким образом, если кислоты добавлено в достатке для полной нейтрализации карбоната (реакция прошла по обеим стадиям), то $M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106/2 = 53$ г/моль-экв. В случае протекания реакции только по

1-й стадии $M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106/1 = 106$ г/моль-экв.

В процессе реакции изменяется pH раствора, поэтому об окончании титрования можно судить по изменению окраски индикаторов. Точка эквивалентности для 1-й стадии нейтрализации определяется с помощью

фенолфталеина (окраска изменяется от малиновой до бесцветной), для 2-й стадии – метилоранжа (от желтой до бледно-оранжевой).

Аппаратура и материалы

Весы теххимические. Часовое стекло (или лоток из воощенной бумаги). Шпатель (или ложка). Цилиндры мерные на 25, 50, 100, 250 мл. Колбы плоскодонные на 250 мл (или более). Химические стаканы на 50 (или 100 мл). Бюретки на 25 мл с штативами. Пипетки Мора на 10мл. Кристаллические реактивы: карбонат натрия. Вода дистиллированная. Индикаторы: фенолфталеин (р-р), метиловый оранжевый (р-р). Стандартный раствор хлороводородной кислоты (0,1 н).

Методика и порядок выполнения работы

Опыт 1. Приготовление концентрированного раствора карбоната натрия с заданной массовой долей

Рассчитайте массу навески Na_2CO_3 и объем воды в соответствии с данными вашего варианта (см. табл. 4.5, раствор №1). Исходные данные и результаты расчётов занесите в таблицу 4.2.

Определите на весах массу лотка для взвешивания с точностью до 0,01г, поместите в него с помощью шпателя небольшое количество порошка Na_2CO_3 . Доведите массу лотка с порошком до требуемого значения, осторожно добавляя его на лоток с помощью шпателя. Перенесите навеску в колбу (стакан) и добавьте в нее примерно половину рассчитанного объема дистиллированной воды. Воду предварительно отмерить с помощью мерного цилиндра. Перемешивая, добейтесь полного растворения карбоната натрия. Добавьте в полученный раствор оставшуюся часть воды и вновь перемешайте раствор.

Таблица 4.2. Результаты опыта 1.

Исходные данные			Результаты расчетов	
Массовая доля раствора ω , %	Объем раствора V, мл	Плотность раствора ρ , г/мл	Масса навески m, г	Объем воды V, мл

Опыт 2. Приготовление разбавленного раствора карбоната натрия с заданной молярной концентрацией

Рассчитайте объемы концентрированного раствора № 1, приготовленного в опыте 1, и дистиллированной воды, которые необходимы для приготовления раствора № 2 в соответствии с данными вашего варианта (табл. 4.5). Исходные данные и результаты расчётов занесите в таблицу 4.3. С помощью мерных цилиндров отмерьте рассчитанные объёмы раствора № 1 и воды и поместите их в коническую колбу на 250 мл. Полученный раствор перемешайте.

Таблица 4.3. Результаты опыта 2

Исходные данные				Результаты расчетов	
Раствор №1		Раствор №2		Для приготовления раствора №2 необходимо взять V, мл	
ω , %	ρ , г/мл	C, моль/л	V, мл	раствора №1	дист. воды

Опыт 3. Определение концентрации раствора титрованием.

Приготовьте установку для титрования, состоящую из бюретки на 25 мл, помещенной на штатив и 3-х плоскодонных колб на 200 или 250 мл. Получите у лаборанта стандартный 0,1 н. раствор HCl и стакан на 50-100 мл для заполнения бюретки. Подготовьте бюретку к работе по указаниям из лабораторной работы №1. Также в соответствии с указаниями из лабораторной работы №1 по работе с пипетками отберите в колбы точный объем (аликвотную часть V_a) раствора

Na_2CO_3 с помощью пипетки Мора на 10 мл. В зависимости от вашего варианта (табл. 4.6) титрование будет проводиться до окончания 1-й или 2-й стадии нейтрализации Na_2CO_3 . Соответственно добавьте в каждую колбу либо раствор фенолфталеина (3-4 капли), либо – метилового оранжевого (1-2 капли).

Оттитруйте первую колбу путем добавления малых порций HCl из бюретки и тщательного перемешивания содержимого. Когда окраска раствора начнёт изменяться, добавляйте титрант по каплям и прекратите титрование в момент, когда от очередной капли окраска станет бесцветной (фенолфталеин) или бледно-оранжевой (метилоранжевый). Определите по делениям бюретки израсходованный на титрование объем раствора HCl (с точностью до 0,1 мл) и запишите его. Оттитруйте 2-ю и 3-ю колбы. Полученные результаты занесите в таблицу 4.4 (см. ниже) и рассчитайте среднее значение объема HCl – $V_{\text{ср}}$.

По закону эквивалентов вычислите молярную концентрации эквивалентов раствора карбоната натрия. Расчет выполните по формуле:

$$C_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_{\text{экв}}(\text{HCl}) * V_{\text{ср}} / V_{\text{a}} (\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Рассчитайте молярность раствора Na_2CO_3 по формуле:

$$C (\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) / n (\text{Na}^+)$$

где $n (\text{Na}^+)$ равно 1 или 2 в соответствии с количеством стадий реакции;

Сделайте вывод, почему фактическая молярная концентрация раствора Na_2CO_3 не совпадает с той, которая была задана при приготовлении раствора (сравните данные табл. 4.3 и 4.4).

Таблица 4.4. Результаты опыта 3

Затраченные на титрование объемы растворов, мл					Концентрация раствора Na_2CO_3	
Na_2CO_3	HCl				молярная эквивалентов, моль-экв/л	молярная, моль/л
V_{a}	V_1	V_2	V_3	$V_{\text{ср}}$		

Содержание отчета и его форма

Каждый студент должен иметь лабораторный журнал, который является документом, отражающим всю его работу. Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе, проделанной в лаборатории, студент заносит в лабораторный журнал непосредственно после ее выполнения.

Отчет по лабораторной работе должен состоять из даты, названия и номера лабораторной работы, цели работы, методики проведения опытов, наблюдений, уравнений химических реакций, выводов и расчетов (формулы, таблицы, графики). После методики каждого опыта должна следовать таблица результатов по указанной форме (табл.4.2-4.4) и далее расчётные формулы с вычислениями.

Таблица 4.5. Варианты заданий

Вариант	Данные для приготовления раствора Na_2CO_3				
	Раствор №1			Раствор №2	
	ω , %	ρ , г/мл	V, мл	C, моль/л	V, мл
1	2	1,019	180	0,10	200
2	4	1,039	170	0,11	100
3	6	1,060	160	0,16	250
4	8	1,081	190	0,18	200
5	2	1,019	200	0,09	100
6	4	1,039	180	0,12	250
7	6	1,060	175	0,17	100
8	8	1,081	150	0,19	200

Таблица 4.6. Варианты заданий

Вариант	Индикатор для титрования
1	метилоранж
2	метилоранж
3	фенолфталеин
4	фенолфталеин
5	метилоранж
6	метилоранж
7	фенолфталеин
8	фенолфталеин

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Дайте определение понятию «раствор».
2. Перечислите известные вам виды растворов. Охарактеризуйте их.
3. Какие процессы лежат в основе растворения кристаллической соли в воде?
4. Перечислите и охарактеризуйте основные способы выражения содержания растворенного вещества в растворе.
5. Что такое теплота растворения солей?
6. Перечислите основные причины влияния природы вещества на его растворимость в воде.
7. В одном литре раствора содержится 10,6 г карбоната натрия Na_2CO_3 . Рассчитайте молярную концентрацию раствора.
8. Сколько граммов тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) необходимо для приготовления 200 г раствора с массовой долей тиосульфата натрия 12%.
9. Сколько граммов гидроксида калия нужно взять, чтобы приготовить 5 л 0,2М раствора КОН.
10. Сколько миллилитров 2М раствора NaCl необходимо для приготовления 500 мл раствора с плотностью $1,02 \text{ г/см}^3$, в котором массовая доля NaCl равна 2%? Вычислите массовую долю приготовленного раствора.

11. Определить титр и процентную концентрацию 3 н. раствора H_3PO_4 , если $\rho = 1,055 \text{ г/см}^3$.
12. Какие количества по объёму 44% раствора KOH $\rho = 1,46 \text{ г/см}^3$ требуется смешать с водой для приготовления 80 л 12% раствора с $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$?
13. Для нейтрализации 25 мл раствора H_2SO_4 потребовалось 40 мл 0,1 н. раствора NaOH . Определить нормальность раствора кислоты.
14. Сколько миллилитров 57% HNO_3 нужно взять для приготовления 3 л 0,2 н. раствора?
15. Вычислить процентную и молярную концентрации раствора, полученного путём растворения в 400 г воды 160 г HCl при 27°C и давлении $8,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$.
16. Сколько сульфата бария получится при сливании 200 мл 0,5М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 150 мл 2М раствора BaCl_2 ?
17. К 600 г раствора NaOH с массовой долей 15% прибавили 0,5 л воды. Какова массовая доля NaOH в новом растворе?
18. Рассчитайте молярную концентрацию, моляльность, титр раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 с массовой долей вещества 30 % и плотностью $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$.
19. Сколько по весу нужно взять KOH и воды, чтобы приготовить 75 мл 12% раствора с плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$?
20. Вычислить молекулярную концентрацию, титр и молярную концентрацию эквивалента раствора, содержащего 5.3 г Na_2CO_3 в 1,0 л раствора.
21. В каком соотношении по массе и объёму следует смешать растворы азотной кислоты с массовыми долями 22,8% ($\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$) и 14% ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор с массовой долей 20%?
22. Сколько молей HCl содержится в 10 л 37,23% соляной кислоты, имеющей $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$?
23. Определить моляльность 5% раствора хлорида калия.
24. Какой объём 1М раствора NaOH необходимо добавить к 1 л 0,1М раствора NaOH , чтобы получить 0,25 М раствор?

25. Сколько молей воды и хлористого аммония NH_4Cl нужно взять для приготовления 200 мл раствора с массовой долей соли 25% и $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$?

26. Определить процентное содержание серной кислоты в 2 н. растворе, если плотность раствора равна $1,063 \text{ г/см}^3$.

27. Сколько граммов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно для приготовления 250 мл 0,1 М раствора?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. МАЛОРАСТВОРИМЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ.

Цель и содержание

Изучить основные свойства электролитов и особенности протекания химических реакций в растворах электролитов. Ознакомиться с общими свойствами малорастворимых электролитов и методикой расчетов, связанных с произведением растворимости.

Теоретическое обоснование

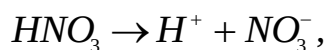
Электролитами называют вещества, диссоциирующие в воде и других полярных жидкостях или расплавах на ионы и способные проводить электрический ток. Распад вещества на ионы называется *электролитической диссоциацией*. Перенос тока в растворах и расплавах электролитов осуществляется ионами, поэтому их, в отличие от электронных проводников называют ионными проводниками или проводниками второго рода. К электролитам относятся соли, кислоты, основания.

Количественной характеристикой электролитической диссоциации является *степень диссоциации* α :

$$\alpha = \frac{n}{N}, \quad (6.1)$$

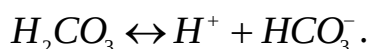
где n – концентрация продиссоциировавших молекул, моль/л; N – исходная концентрация раствора, моль/л.

По величине степени диссоциации все электролиты делят на сильные и слабые. К сильным относятся те электролиты, степень диссоциации которых равна единице, т. е. $n = N$. Электролитическая диссоциация сильных электролитов протекает необратимо, например



К сильным электролитам относятся практически все соли, гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов и некоторые минеральные кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4).

Степень диссоциации слабых электролитов меньше единицы, т. е. $n < N$. Их диссоциация обратима, например



Константу равновесия электролитической диссоциации слабого электролита называют константой диссоциации.

Например, при 298 К $K_d(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_d(H_2CO_3) = 4,4 \cdot 10^{-7}$. Сравнивая значения $K_d(CH_3COOH)$ и $K_d(H_2CO_3)$ можно сказать, что у угольной кислоты способность к диссоциации на ионы меньше, чем у уксусной.

Подавляющее большинство электролитов обладает ограниченной растворимостью в воде. На практике часто встречаются гетерогенные системы, в которых осадок малорастворимого электролита находится в равновесии с насыщенным раствором этого электролита:



При насыщении раствора скорости процессов растворения кристаллизации одинаковы, а концентрация ионов над твердой фазой электролита являются равновесными при данной температуре.

Константа равновесия гетерогенного процесса определяется только произведением концентраций ионов в растворе и не зависит от концентрации твердого компонента:

$$K = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = \text{ПР } A_m B_n$$

Таким образом, произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при заданной температуре есть величина постоянная; ее называют произведением растворимости и обозначают ПР.

Произведение растворимости как константа равновесия зависит от природы электролита и от температуры, но не зависит от концентрации ионов в растворе.

Зная, что ПР – величина постоянная при $T = \text{const}$, можно сказать, что при увеличении концентрации одного из ионов в насыщенном растворе над твердой фазой концентрация другого иона уменьшается.

По известному произведению растворимости электролита и концентрации одного из ионов можно рассчитать активность другого иона, необходимую для осаждения электролита. Математическим условием образования осадка в этом случае является выражение:

Аппаратура и материалы

Штатив с пробирками, микрошпатель, стеклянные пипетки, универсальный индикатор, водяная баня, дистиллированная вода, 1 н. растворы CH_3COOH , HCl , NaOH , NaHCO_3 , FeCl_3 , CH_3COONa , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , растворы индикаторов метилового оранжевого, лакмуса и фенолфталеина, цинк металлический, кристаллические соли: CH_3COONa , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , NaCl , Na_2SO_3 . Растворы: хлороводородной кислоты (2 н.); уксусной кислоты (2 н.); аммиака (10%-ного); хлорида натрия (0,5 н.); хлорида кальция (0,5 н.); иодида калия (0,5 н.); нитрата серебра (1,0 н.); хромата калия (0,5 н.); оксалата аммония (0,5 н.); сульфида аммония; хлорид бария (0,5 н.); бромид натрия (0,5 н.).

Методика и порядок выполнения работы

Опыт 1. Сравнение химической активности электролитов

1. Возьмите две пробирки и налейте в одну из них 5-10 капель 1 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH , а в другую – столько же 1 н. соляной кислоты HCl .

2. В обе пробирки бросьте по одинаковому кусочку цинка.

Запись данных опыта. Что наблюдаете? Отметьте, в какой пробирке выделение газа более энергично. Дайте объяснение. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

Опыт 2. Смещение равновесия в растворах слабых электролитов под действием одноименных ионов

1. В пробирку до половины налить разбавленный раствор уксусной кислоты и добавить 1-2 капли раствора индикатора метилового оранжевого.

2. Разлить раствор на две пробирки, одну оставить для сравнения, а в другую добавить немного кристаллического уксуснокислого натрия CH_3COONa .

Запись данных опыта. Сравнить окраски обеих пробирок и, пользуясь уравнением константы диссоциации, объяснить причину смещения равновесия в сторону недиссоциированных молекул уксусной кислоты.

Опыт 3. Дробное осаждение

В двух пробирках получите отдельно хлорид и хромат серебра взаимодействием растворов хлорида натрия (NaCl) и хромата калия (K_2CrO_4) с нитратом серебра (AgNO_3), взяв по 2-4 капли каждого раствора. Напишите ионные уравнения реакций, отметьте цвета осадков и запишите величину произведения растворимости для хлорида и хромата серебра. Какая соль менее растворима? Какое вещество будет выпадать в осадок в первую очередь из раствора, содержащего ионы Cl^- , CrO_4^{2-} , Ag^+ в равных концентрациях?

Проверьте предположение опытом. Для этого внесите в одну пробирку по 2-3 капли растворов NaCl и K_2CrO_4 , добавьте 5-6 капель воды и перемешайте растворы. Осторожно, по каплям (1-2 капли) прибавьте в него раствор AgNO_3 . Что наблюдается? С какими ионами в первую очередь реагируют ионы серебра? Какое вещество при этом образуется? Добавьте в раствор еще несколько капель нитрата серебра. Наблюдается ли образование хлорида серебра? Отметьте начало его образования при дальнейшем увеличении концентрации иона серебра. Объясните последовательность образования осадков в данном опыте, учитывая величины произведений растворимости хлорида и хромата серебра.

Опыт 4. Сравнение полноты осаждения солей бария различными осадителями

Получите осадок оксалата бария (BaC_2O_4) взаимодействием 4 капель раствора хлорида бария (BaCl_2) и 6 капель оксалата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$). Дайте раствору отстояться и прозрачный раствор перенесите пипеткой в две чистые пробирки по 3-4 капли в каждую. В одну из них добавьте 1-2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, чтобы убедиться в полноте осаждения иона бария по отношению к ионам оксалата аммония. В другую пробирку добавьте 3-4 капли раствора K_2CrO_4 . Какое вещество выпадает в осадок? Напишите ионные уравнения протекающих реакций. Укажите величины произведений растворимости оксалата и хромата бария и объясните образование осадка BaCrO_4 после удаления из раствора ионов бария в виде BaC_2O_4 . Каким из примененных реактивов наиболее полно удаляются ионы бария из раствора?

Опыт 5. Влияние величины произведения растворимости на растворение осадков

В трех пробирках отдельно получите осадки хлорида, бромида и иодида серебра взаимодействием растворов соответствующих солей с нитратом серебра (по 2-3 капли каждого реактива). Отметьте цвет осадков. К осадкам в каждую пробирку добавьте по несколько капель раствора аммиака. Размешайте

содержимое пробирок. В растворе аммиака наблюдается растворение осадков с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Напишите уравнения реакций образования осадков и выражения произведений растворимости для хлорида, бромида и иодида серебра (указать их числовые значения). Почему бромид серебра растворяется в аммиаке медленнее, чем хлорид, а иодид серебра практически нерастворим в аммиаке?

Опыт 6. Влияние концентрации ионов растворителя на растворение осадков

В двух пробирках получите осадок оксалата кальция взаимодействием растворов хлорида кальция (CaCl_2) и оксалата аммония взяв по 2-3 капли каждого раствора. Добавьте в одну пробирку несколько капель концентрированного раствора HCl до полного растворения осадка. В другую пробирку столько же концентрированного раствора CH_3COOH . Отметьте практическую нерастворимость оксалата кальция в последнем случае. Напишите ионные уравнения протекающих реакций и выражение произведения растворимости. Объясните, почему осадок оксалата кальция растворяется в хлороводородной кислоте и практически нерастворим в уксусной. Концентрация, какого иона влияет на растворение оксалата кальция в кислотах?

Содержание отчета и его форма

Каждый студент должен иметь лабораторный журнал, который является документом, отражающим всю его работу. Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе, сделанной в лаборатории, студент заносит в лабораторный журнал непосредственно после ее выполнения.

Отчет по лабораторной работе должен состоять из даты, названия и номера лабораторной работы, цели работы, методики проведения опытов, наблюдений, уравнений химических реакций, выводов и расчетов (формулы, таблицы, графики).

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Какие вещества называют электролитами?
2. Что называют степенью диссоциации электролита? Какие электролиты называют слабыми, а какие – сильными?
3. Напишите в молекулярной и ионной форме реакции получения слабых оснований и кислот из растворов их солей: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2S , HCN , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CH_3COOH .
4. Определить степень диссоциации и концентрацию ионов OH^- в 0,1 н. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, если $K_\theta = 1,77 \cdot 10^{-5}$.
5. От чего зависит процесс диссоциации?
6. Что характеризует константа диссоциации?
7. Чему равно ионное произведение воды при 22 °С?
8. Электролитом какой силы является фосфорная кислота?
9. Константа диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени равна $7,11 \cdot 10^{-3}$. Пренебрегая диссоциацией по другим ступеням, вычислить концентрацию ионов водорода в 0,5 М растворе.
10. Найдите степень диссоциации (в %) азотистой кислоты в 1 М растворе, зная, что 1 мл содержит $6,15 \cdot 10^{20}$ частиц (недиссоциированных молекул и ионов) растворенного вещества.
11. По табличной величине произведения растворимости гидроксида магния вычислите растворимость этого гидроксида при заданной температуре (моль/л). Считать коэффициенты активности равными 1.
12. Почему понятие о произведении растворимости (ПР) не приложимо:
 - а) к малорастворимым слабым электролитам
 - б) к хорошо растворимым неэлектролитамДайте ответ, обоснованный законом действующих масс.
13. Составьте уравнение фазового равновесия в насыщенном растворе хромата бария. Приведите название, значение и выражение (по закону действующих масс) для константы этого равновесия. Используя справочные

данные, укажите, сместится ли фазовое равновесие (и если «да», то в какую сторону при добавлении: а) хромата калия, б) хлорида бария. Изменится ли масса осадка при этих воздействиях?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель и содержание

Теоретически и экспериментально изучить процессы гидролиза солей и влияние различных факторов на процесс протекания гидролиза.

Теоретическое обоснование

Водные растворы солей в зависимости от природы образующих их кислот и оснований могут быть кислыми, щелочными и нейтральными. Кислотность или щелочность растворов солей связаны с тем, что их растворение в воде сопровождается реакцией гидролиза.

Гидролизом называется обменное взаимодействие ионов соли с ионами воды, сопровождающееся образованием слабого электролита и изменением реакции среды.

Реакцию среды (кислотность или щелочность) характеризует **водородный показатель pH**.

Водородный показатель (pH) – это отрицательный логарифм концентрации ионов водорода в растворе.

$$pH = -\lg[H^+]$$

Концентрация водородных ионов, так же как и гидроксид-ионов, может колебаться в интервале от 1 до 10^{-14} , но произведение концентраций при 22°C остается всегда равным 10^{-14} :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} - \text{ионное произведение воды}$$

$$\text{Тогда } pH + pOH = 14.$$



$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

То есть, если известна концентрация ионов H^+ , можно рассчитать концентрацию OH^- и наоборот.

При $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$, $pH = 7$ – нейтральная среда.

При $[H^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}$, $pH > 7$ – щелочная среда.

При $[H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$, $pH < 7$ – кислая среда.

В водных растворах электролитов pH определяют с помощью индикаторов – веществ, изменяющих окраску раствора в зависимости от pH или приборами – pH -метрами.

Таблица 7.1 – Изменения окраски индикаторов в водных растворах электролитов

Индикатор	Цвет индикатора	Цвет индикатора в кислой растворе ($pH < 7$)	Цвет индикатора в щелочной растворе ($pH > 7$)
Лакмус	фиолетовый	красный	синий
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Метиловый оранжевый	оранжевый	красный	желтый

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются.

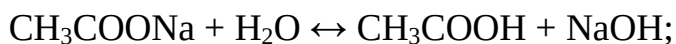
Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием, при растворении в воде гидролизуются, вследствие чего реакция раствора становится кислой ($pH < 7$).

Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, при растворении гидролизуются, реакция раствора становится щелочной ($pH > 7$).

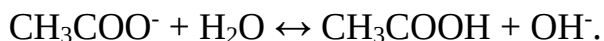
При растворении солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, реакцию среды определяет более сильный электролит. Среда может быть слабокислой или слабощелочной.

Уравнения реакции гидролиза солей могут быть записаны в виде:

а) молекулярного уравнения:

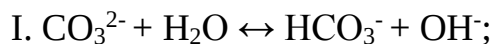


б) ионного уравнения:



Гидролиз солей многоосновных кислот, многокислотных оснований протекает ступенчато с образованием в первом случае кислых солей, во втором –основных солей .

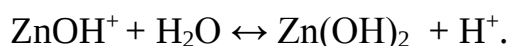
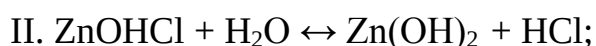
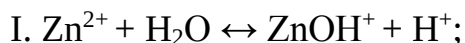
1) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ – первая ступень гидролиза;



II. $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ – вторая ступень гидролиза.



2) $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZnOHCl} + \text{HCl};$



Гидролиз протекает, главным образом, по I ступени.

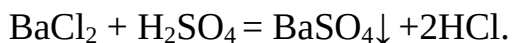
Интенсивность гидролиза характеризует степень гидролиза. **Степень гидролиза (β)** – отношение числа гидролизированных молекул соли к общему числу молекул соли. Степень гидролиза зависит от концентрации соли, температуры и природы соли.

Во многих случаях гидролиз является обратимым процессом, поэтому равновесие процесса можно сместить в желаемом направлении, изменяя условия проведения его (концентрацию соли, температуру).

Ионные уравнения. Ионные уравнения показывают, между какими молекулами и ионами произошло химическое взаимодействие.

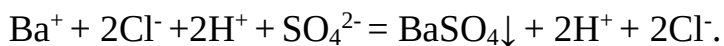
Порядок составления ионных уравнений реакций в растворах электролитов:

1. Написать уравнение реакции в молекулярной форме:

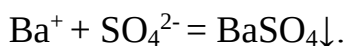


2. Переписать уравнение, оставив без изменений формулы нерастворимых,

газообразных или слабодиссоциирующих веществ, а формулы остальных веществ записать в виде свободных ионов:



3. Сократить одноименные ионы, находящиеся в левой и правой частях уравнения, т. е. привести подобные члены, оставив только ионы, которые соединяются, образуя малодиссоциированные вещества, т. е. получить ионное уравнение, выражающее сущность данной реакции:



Аппаратура и материалы

Штатив с пробирками. Пипетки капельные. Микрошпатель. Вода дистиллированная. Реактивы кристаллические: хлорид олова (II). Индикаторы: лакмус (р-р), фенолфталеин (р-р). Растворы: хлороводородной кислоты (0,5 н.), ацетата натрия (0,5 н.), сульфата алюминия (0,5 н.), хлорида натрия (0,5 н.), ацетат аммония (0,5 н.), сульфита натрия (0,5 н.), карбоната натрия (0,5 н.), сульфида натрия (0,5 н.), хлорида железа (III) (0,5 н.).

Методика и порядок выполнения работы

Опыт 1. Реакция среды в растворах различных солей

В четыре пробирки набрать по 2-3 мл следующих растворов солей: в первую - ацетат натрия (NaCH_3COO), во вторую - сульфат алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), в третью - хлорид натрия (NaCl), в четвертую - ацетат аммония ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$). Еще в одну пробирку (контрольную) набрать такой же объем дистиллированной воды. Во все пять пробирок добавить по 2-3 капли нейтрального раствора лакмуса.

Растворы размешать и по изменению окраски лакмуса сделать вывод о реакции среды в растворе каждой соли.

Запись данных опыта. Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций их

гидролиза (в случае ступенчатого гидролиза - только для 1-й ступени).

Опыт 2. Необратимый гидролиз при смешивании солей

В две пробирки внести по 6-8 капель раствора сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). В одну пробирку добавить такой же объём раствора сульфида натрия (Na_2S), в другую - раствора карбоната натрия (Na_2CO_3). Отметить в обеих пробирках выделение газа (в одной с характерным запахом) и выпадение осадка.

Запись данных опыта. Написать уравнение реакции совместного гидролиза. Объяснить, почему реакция протекает необратимо.

Опыт 3. Влияние силы кислоты, образующей соль на степень её гидролиза

В одну пробирку внести 2-3 мл раствора карбоната натрия (Na_2CO_3), а во вторую столько же раствора сульфита натрия (Na_2SO_3). В каждую пробирку добавить по одной капле фенолфталеина.

Запись данных опыта. Написать уравнения гидролиза карбоната и сульфита натрия (по первой ступени). В растворе какой соли окраска фенолфталеина более интенсивна? Степень гидролиза какой соли больше? Объяснить почему?

Опыт 4. Влияние температуры на гидролиз соли

Поместите в две пробирки по 2-3 мл раствора хлорида железа (III) - FeCl_3 . Одну пробирку оставляют для сравнения, а раствор в другой пробирке нагревают.

Запись данных опыта. Что наблюдается при нагревании? В каком направлении смещается равновесие гидролиза? Напишите уравнения гидролиза FeCl_3 на холоду и при нагревании. Сделать вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Указать причины этого явления.

Опыт 5. Сдвиг равновесия гидролиза при добавлении сильной кислоты

Внесите в пробирку 8-10 капель дистиллированной воды и один микрошпатель кристаллов хлорида олова (II) - SnCl_2 . Раствор тщательно перемешайте стеклянной палочкой. Образующийся белый осадок представляет собой основную соль олова SnOHCl .

Добавьте 5-6 капель раствора HCl и вновь перемешайте.

Запись данных опыта. Напишите уравнения протекающих реакций получения этой соли. Что происходит с осадком при добавлении раствора HCl ? Объясните причину наблюдаемого.

Содержание и форма отчета

Каждый студент должен иметь лабораторный журнал, который является документом, отражающим всю его работу. Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе, сделанной в лаборатории, студент заносит в лабораторный журнал непосредственно после ее выполнения.

Отчет по лабораторной работе должен состоять из даты, названия и номера лабораторной работы, цели работы, методики проведения опытов, наблюдений, уравнений химических реакций, выводов и расчетов (формулы, таблицы, графики).

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Что называется гидролизом? Дайте определение.
2. Что такое степень гидролиза?
3. Что такое pH среды? Значение pH для кислой, щелочной и нейтральной сред.
4. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза нитрата аммония и ацетата магния. Определите среду водных растворов этих солей.
5. Какие соли не подвергаются гидролизу?
6. Как и почему температура влияет на степень гидролиза?

7. Как и почему влияет концентрация соли на степень гидролиза?
8. Каким образом можно подавить гидролиз соли? Разобрать на примере.
9. Добавление каких из перечисленных ниже реагентов к раствору FeCl_3 усилит гидролиз соли: а) HCl ; б) NaOH ; в) ZnCl_2 ; г) Na_2CO_3 ; д) NH_4Cl ; е) Zn ; ж) H_2O .
10. В пробирки с водой вносят небольшие порции следующих солей:
- а) ZnBr_2 , CsNO_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$;
 - б) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Li_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 ;
 - в) NaHS , $\text{Sr}(\text{CN})_2$, NaHPO_4 , Na_2HPO_4 ;
 - г) K_2SO_4 , K_2SO_3 , KHSO_3 , FeSO_4 .
- Составьте уравнения протекающих реакций. Укажите, какое значение pH ($> 7, < 7, = 7$) будут иметь приготовленные растворы при 25°C .
11. Составьте уравнения гидролиза солей: карбонат калия; нитрат цинка; сульфит натрия; сульфат никеля (II); сульфит натрия; сульфат аммония; селенит калия; сульфат хрома (III) – калия; нитрит калия; нитрат алюминия; хлорид железа (II); сульфид калия; сульфит калия; сульфат цинка; сульфат железа (II); нитрит натрия. Укажите, какое значение pH ($> 7, < 7, = 7$) имеет водный раствор каждой соли.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

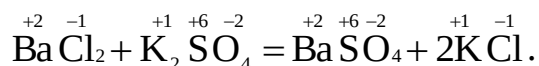
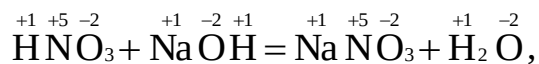
Цель и содержание

Ознакомиться с основными типами окислительно-восстановительных реакций, приобрести навыки в их составлении и уравнивании.

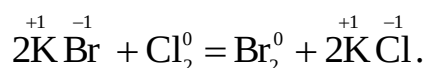
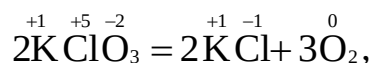
Теоретическое обоснование

Все химические реакции можно разделить на два типа. К первому из них относятся реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов,

входящих в состав реагирующих веществ. Например:



Ко второму типу относятся реакции, идущие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ. Например:



Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными (ОВР)**.

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что все связи являются ионными и что общие электронные пары смещены в сторону атома с большей электроотрицательностью.

Степень окисления может иметь положительное, отрицательное и нулевое значения. Ее обозначают арабской цифрой над символом элемента со знаком плюс или минус перед цифрой. Например, $\overset{+1}{\text{Na}}_2\overset{-2}{\text{S}}$. Любой положительный атом является окислителем, а любой отрицательный атом – восстановителем.

В любом соединении каждому атому может быть приписана степень окисления. Вычисляют ее, исходя из следующих положений:

- 1) степень окисления простых веществ равна нулю ($\overset{0}{\text{Cl}_2}$, $\overset{0}{\text{S}}$, $\overset{0}{\text{Na}}$ и т. д.);
- 2) постоянную степень окисления в соединениях проявляют щелочные металлы (+1) – Na^{+1} , K^{+1} и др., металлы главной подгруппы II группы (+2) – Ca^{+2} , Mg^{+2} и др., а также цинк Zn^{+2} и кадмий Cd^{+2} ;
- 3) водород проявляет степень окисления +1 во всех соединениях, кроме гидридов металлов (NaH , CaH_2), где его степень окисления –1;
- 4) степень окисления кислорода равна –2, за исключением пероксидов, где его степень окисления –1 (H_2O_2) и фторида кислорода OF_2 (+2);

5) молекула электронейтральна, т. е. алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле всегда равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.

Например, определим степени окисления серы в соединениях H_2SO_3 и H_2S . Для водорода характерна степень окисления +1, а для кислорода –2. Обозначим степень окисления серы через «X», тогда для H_2SO_3 :

$$+1 \cdot 2 + X + 3 \cdot (-2) = 0, X = +4.$$

$$\text{Аналогично для } \text{H}_2\text{S}: +1 \cdot 2 + X = 0, X = -2.$$

Атомы одного и того же элемента в различных соединениях могут иметь различные степени окисления. Например, степень окисления азота в молекулах NH_3 и N_2 –3 и 0 соответственно, но валентность в обоих соединениях равна трем. Из чего понятен формальный характер понятия «степень окисления», но это понятие удобно применять для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительные реакции – самые распространенные и играют большую роль в природе и технике.

Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций

1. **Окисление** - процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом.

Например: $\text{Al}^0 - 3\bar{e} = \text{Al}^{3+}$; $\text{Fe}^{2+} - \bar{e} = \text{Fe}^{3+}$; $\text{H}_2 - 2\bar{e} = 2\text{H}^+$; $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$.

2. **Восстановление** – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

Например: $\text{S}^0 + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$; $\text{Cl}_2^0 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$; $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$.

3. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются **восстановителями**. Во время реакции они окисляются.

4. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются **окислителями**. Во время реакции они восстанавливаются.

Так как атомы или ионы входят в состав определенных веществ, то и эти вещества соответственно называются восстановителями или окислителями.

Таблица 8.1 – Важнейшие восстановители и окислители

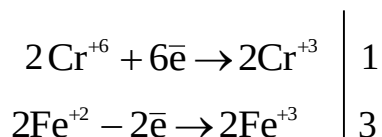
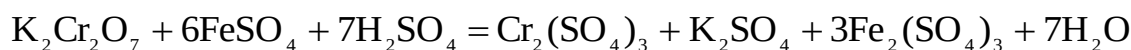
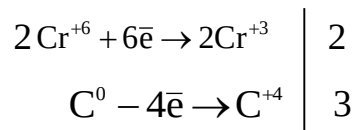
Восстановители	Окислители
Атомы металлов (<i>s</i> -, <i>d</i> -, <i>f</i> - элементы), водород, углерод	Атомы <i>p</i> -элементов в высшей степени окисления, равной номеру группы. Самые сильные окислители – фтор и кислород, самые слабые – атомы IVA – группы в высшей степени окисления.
Отрицательно заряженные ионы неметаллов (S^{2-} , I^- , Br^- и др.) в низшей степени окисления.	Ионы металлов в высокой степени окисления (Fe^{+3} , Sn^{+4} , Au^{+3} и др.)
Сложные ионы и молекулы, содержащие атомы в состоянии промежуточных степеней окисления NO_3^{+3} , NO_2^{+4} , SO_2^{+4} , SO_3^{2-+4} , $N_2H_4^{-2}$ и др, при взаимодействии с сильными окислителями.	Сложные ионы и молекулы, содержащие атомы металла и неметалла в состоянии высокой степени окисления (MnO_4^{+7} , MnO_2^{+4} , $Cr_2O_7^{+6}$, CrO_3^{+6} , PbO_2^{+4} , HNO_3^{+5} и ее соли, $H_2SO_4^{+6}$, ClO_3^{-+5} и др.)
Электрический ток на катоде	Озон (O_3), пероксид водорода H_2O_2 (может быть и восстановителем), персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, царская водка, смесь концентрированных кислот: азотной и плавиковой и др.
	Электрический ток на аноде

5. Окисление всегда сопровождается восстановлением, и наоборот, восстановление всегда связано с окислением.

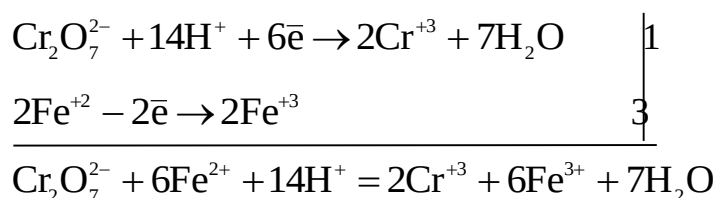
Причем, число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования).

Межмолекулярные окислительно-восстановительных реакции это реакции, в которых ион-окислитель и ион-восстановитель находятся в разных веществах. Например,

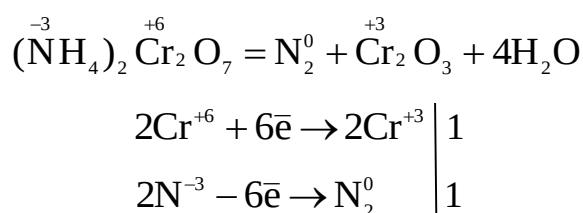
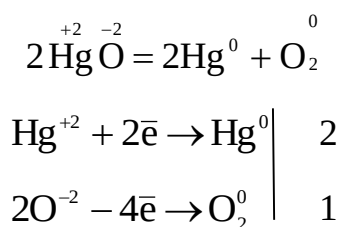
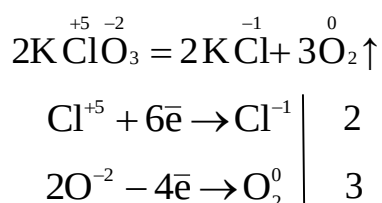


Или в ионной форме:

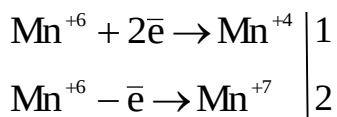


Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

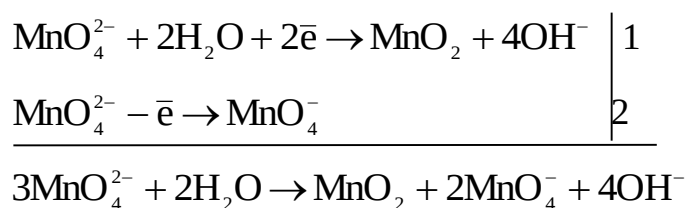
имеют место там, где атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в молекуле одного вещества. Например:



В реакциях самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования) окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, который в начале реакции находится в одной степени окисления :



или в ионно-электронной форме



Существует два метода составления окислительно-восстановительных реакций:

1. Метод электронного баланса, в основе которого лежит правило: общее число электронов, которые отдает восстановитель, всегда равно общему числу электронов, которые присоединяет окислитель.

2. Ионно-электронный метод основан на составлении уравнений полуреакций восстановления атома (молекулы) окислителя и окисления атома (молекулы) восстановителя и последующем суммировании этих полуреакций, с учетом коэффициентов.

В окислительно-восстановительных реакциях **эквивалентная масса окислителя** равна отношению его молекулярной массы к числу принятых им электронов, **эквивалентная масса восстановителя** определяется делением его молекулярной массы на число отданных им электронов.

На протекание окислительно-восстановительных реакций влияют природа и концентрация реагирующих веществ, рН среды, катализаторы, температура.

Для реакций, протекающих в растворах, стремление к переходу электронов от одних атомов или ионов к другим характеризуется их окислительно-восстановительными потенциалами.

Окислительно-восстановительный потенциал (Red-Ox потенциал) – это равновесная разность потенциалов, возникающая между электродом и раствором в результате их взаимодействия.

Значения Red-Ox потенциалов для стандартных условий (E°) приводятся в справочниках.

Чем меньше величина Red-Ox потенциала, тем сильнее восстановительные свойства. Чем больше величина Red-Ox потенциала, тем выше окислительные свойства атомов, ионов, молекул.

Например, для процесса $K = K^+ + e^-$, $E^\circ_{K/K^+} = -2,92 \text{ В}$,

т. е. калий – сильный восстановитель.

Для процесса $2F^- = F_2 + 2e^-$, $E^\circ_{2F^-/F_2} = +2,87 \text{ В}$,

т. е. фтор – сильный окислитель.

Величина электродного потенциала (E) зависит от природы электрода, концентрации (C) или от активности (a) ионов в растворе и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \lg C, \quad (8.1)$$

где E° – стандартный электродный потенциал (приводится в справочниках); R – универсальная газовая постоянная; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея; T – температура, К; C – концентрация, моль/л.

Возможность осуществления ОВР определяет изобарно-изотермический потенциал ΔG . Величина E и значение ΔG связаны между собой:

$$\Delta G = - nFE. \quad (8.2)$$

Таким образом, зная Red-Ox потенциалы, можно предвидеть направление окислительно-восстановительных реакций: реакция протекает в выбранном направлении, если разность потенциалов положительна, а $\Delta G < 0$.

Приборы и реактивы

Штатив с пробирками; стеклянные пипетки, фильтровальная бумага, наждачная бумага, железные гвозди, дистиллированная вода.

Жидкие реактивы: CuSO_4 , I_2 , свежеприготовленные 0.5 н. растворы Na_2SO_3 , KMnO_4 , H_2SO_4 , NaOH , KNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, соль Мора FeSO_4 , FeCl_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KI , раствор крахмала.

Методика и порядок выполнения работы

Опыт 1. Восстановление ионов меди металлическим железом

1. В пробирку налейте 5-10 капель раствора сульфата меди.
2. Опустите в содержимое пробирки на несколько минут железный гвоздь, поверхность которого предварительно очищена наждачной бумагой.

Запись данных опыта. Напишите Ваши наблюдения. Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионно-электронной формах и уравняйте их. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Восстановление молекул йода до иодид-ионов сульфитом натрия

1. В пробирку налейте 2-3 капли раствора йода I_2 .
2. Прибавляйте к раствору йода свежеприготовленный раствор сульфита натрия Na_2SO_3 до обесцвечивания раствора.

Запись данных опыта. Опишите, что происходит. Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионно-электронной формах и уравняйте его. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 3. Восстановление перманганата калия нитритом калия

1. К 5-10 капель раствора перманганата калия KMnO_4 добавьте 3-4 капли разбавленной серной кислоты H_2SO_4 .
2. Затем по каплям добавляйте раствор нитрита калия KNO_2 (можно кристаллики) до полного обесцвечивания.

Запись данных опыта. Чем обусловлено образование бурого газа при добавлении избытка нитрита калия к кислому раствору? Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионно-электронной формах и уравняйте его. Охарактеризуйте функцию каждого из участвующих в ней веществ. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 4. Окисление сульфата железа (II) дихроматом калия

1. Налейте в пробирку 2-3 капли раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и столько же 0,5 н. раствора H_2SO_4 .

2. К полученному раствору прилейте по каплям свежеприготовленный раствор сульфата железа (II) $FeSO_4$ (или соль Мора), пока дихромат-ионы ($Cr_2O_7^{2-}$) полностью не прореагируют, т. е. до достижения устойчивости окраски.

Запись данных опыта. В какой цвет окрашен раствор? Какую функцию выполняет в этой реакции сульфат железа (II)? Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионно-электронной формах. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 5. Окислительные свойства солей железа (III)

1. Налейте в пробирку 8-10 капель раствора хлорида $FeCl_3$ или сульфата железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$.

2. Прибавьте такой же объем раствора иодида калия KI , наблюдая за изменением окраски.

3. Испытуемый раствор водой, разделите на две пробирки и в одну добавьте по каплям раствор крахмала.

Запись данных опыта. Как изменяется окраска раствора при добавлении иодида калия? О чем свидетельствует синее окрашивание раствора в пробирке с крахмалом? Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионно-электронной формах, уравняйте ее и укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 6. Влияние pH среды на направление окислительно-восстановительных реакций

1. Возьмите четыре пробирки. В каждую из них налейте 9-10 капель раствора перманганата калия KMnO_4 . Первую пробирку оставьте в качестве контрольной.

2. Во вторую пробирку добавьте 3 капли 0,5 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 ($\text{pH} < 7$).

3. В третью пробирку добавьте 3 капли 0,5 н. раствора гидроксида натрия NaOH ($\text{pH} > 7$).

4. В четвертую пробирку добавьте 3 капли воды ($\text{pH} \approx 7$).

5. Во 2-ю, 3-ю и 4-ю пробирки добавить по каплям свежеприготовленный раствор сульфита натрия Na_2SO_3 до характерного изменения окраски растворов.

Запись данных опыта. Как меняется окраска раствора во 2-й пробирке? Какое соединение в виде осадка образовалось в 3-й пробирке? Какой ион придает раствору такую окраску? Как изменилась окраска раствора в четвертой пробирке?

Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-электронной формах, уравняйте их. На основании проведенных опытов сделайте вывод о характере продуктов восстановления перманганат-иона в зависимости от pH среды. В какой среде перманганат-ион проявляет более высокую окислительную активность?

Содержание отчета и его форма

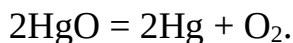
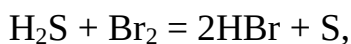
Каждый студент должен иметь лабораторный журнал, который является документом, отражающим всю его работу. Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе, сделанной в лаборатории, студент заносит в лабораторный журнал непосредственно после ее выполнения.

Отчет по лабораторной работе должен состоять из даты, названия и номера лабораторной работы, цели работы, методики проведения опытов, наблюдений,

уравнений химических реакций, выводов и расчетов (формулы, таблицы, графики).

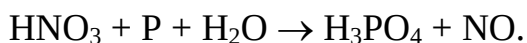
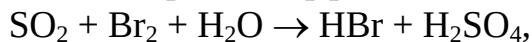
Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Дайте определение окислительно-восстановительных реакций.
2. Классифицируйте окислительно-восстановительные реакции. Приведите определения и примеры.
3. Перечислите основные положения теории окислительно-восстановительных реакций.
4. Что такое степень окисления?
5. Дайте определение понятиям «окислитель» и «восстановитель». Перечислите известные вам окислители и восстановители, используемые в строительстве.
6. Укажите, какие из перечисленных реакций относятся к окислительно-восстановительным:
 - а) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{RbOH} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{Rb}_2\text{SO}_4$;
 - б) $2\text{Rb} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{RbOH} + \text{H}_2$;
 - в) $2\text{CuJ}_2 = 2\text{CuJ} + \text{J}_2$;
 - г) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
7. Среди приведенных превращений укажите реакции диспропорционирования:
 - а) $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
 - б) $\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{O}_2$;
 - в) $\text{HCl} + \text{CrO}_2 \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - г) $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{HClO}_4$;
 - д) $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3$.
8. До каких продуктов может быть окислена вода: а) O_2 и H^+ ; б) до OH^- и H_2 ; в) до 2OH^- ?
9. В каких из указанных превращений кислород выполняет функции восстановителя:
 - а) $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{O}_2$;
 - б) $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF} + \text{O}_2$;
 - в) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - г) $\text{AgNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{Ag} + \text{KNO}_3 + \text{O}_2$.
10. Указать, какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:
$$\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O},$$
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl},$$
$$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2,$$
$$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2,$$
$$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2.$$
11. Указать, какие атомы является окислителем и какие восстановителем в реакциях:

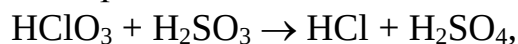


12. Указать, какие из приведенных ниже атомов и ионов могут являться: а) только восстановителями, б) только окислителями, в) как восстановителями, так и окислителями: K^+ , Cl^- , S^{-2} , S^{+6} , S^{+4} , N^{+3} , N^{+4} , N^{+5} , N^{-3} .

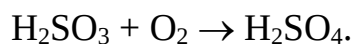
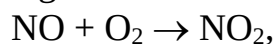
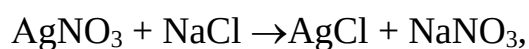
13. Подобрать коэффициенты в приводимых ниже уравнениях:



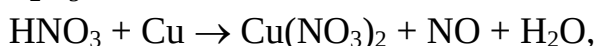
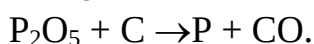
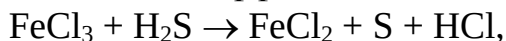
14. Определить окислитель и восстановитель в реакциях:



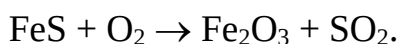
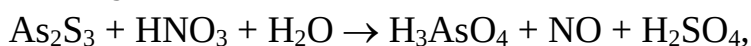
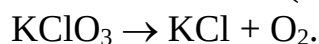
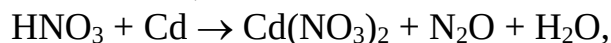
15. Указать, какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:



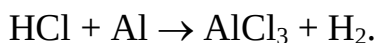
16. Найти коэффициенты в следующих уравнениях:



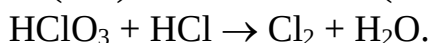
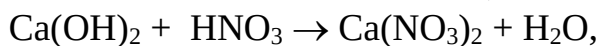
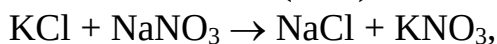
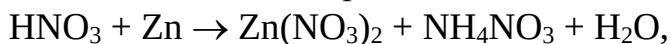
17. Указать, что является окислителем, а что восстановителем в реакциях:



18. Уравнять реакции методом электронного баланса:

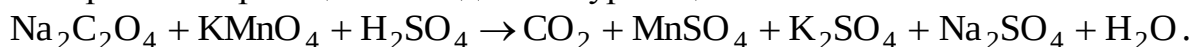


19. Какие из данных реакций являются окислительно-восстановительными:



20. Какова степень окисления фосфора в соединениях: H_3PO_4 ; P_2O_4 ; H_3PO_3 ; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

21. Уравняйте реакцию методом полуреакций:



22. Составьте уравнение реакции окисления иодида калия дихроматом калия в сернокислом растворе, принимая, что продуктами реакции являются иод, сульфат хрома (III) и сульфат калия. Уравняйте методом полуреакций.

23. Привести примеры соединений азота, хлора и марганца, которые могут

проявлять: только окислительные свойства; только восстановительные свойства. Напишите их формулы.

24. Составьте уравнение реакции взаимодействия кальция с концентрированной серной кислотой. Сколько образуется молекул сульфата кальция, если продуктом восстановления серной кислоты является сероводород?

25. Какие из приведенных элементарных ионов способны проявлять: а) только функцию окислителя, б) только функцию восстановителя, в) двойственную функцию: F^- , H^+ , H^- , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , S^{2-} , S_2^{2-} , Sn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , J^- ? Ответ обоснуйте.

26. Какие из указанных ниже веществ могут проявлять только окислительные свойства; только восстановительные свойства; как окислительные так и восстановительные свойства: $KMnO_4$; MnO_2 ; V_2O_5 ; KI ; PbO_2 , NH_3 ; HNO_2 ; Na_2S ; Na_2SO_3 ; HNO_3 ; $K_2Cr_2O_7$; PH_3 ? Ответ поясните.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

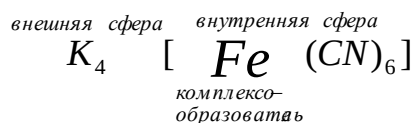
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель и содержание

Получение комплексов различного типа. Изучение строения комплексных ионов и их свойств.

Теоретическое обоснование

Комплексными называются соли, образованные комплексным ионом, например: $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.



Комплексообразователь – положительно заряженный ион металла (чаще всего d- и f-металлы).

Лиганды – молекулы или ионы, присоединяющиеся к комплексообразователю.

Координационное число (к.ч.) – число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексообразователь.

Названия комплексных солей образуются аналогично названию остальных солей, при этом указываются лиганды и степень окисления комплексообразователя. Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфаттетрааммин меди (II), $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксобериллат натрия.

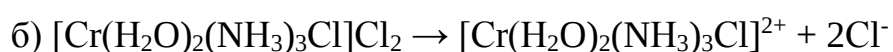
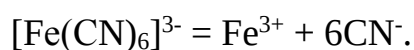
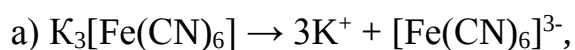
Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен ему по знаку. Координационное число комплексообразователя равно числу лигандов, координированных вокруг него. Степень окисления комплексообразователя определяется так же, как степень окисления атома в любом соединении, исходя из того, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Заряды нейтральных молекул (H_2O , NH_3) равны нулю. Заряды кислотных остатков определяют из формул соответствующих кислот. Отсюда:

Комплексное соединение	Заряд иона	Координационное число	Степень окисления
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-3	6	+3
$\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$	-1	2	+1
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$	+2	6	+3

Комплексные соединения – электролиты, при диссоциации в водных растворах образуют комплексные ионы и ионы внешней сферы. Эта диссоциация называется первичной, она протекает практически полностью.

Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения называют вторичной диссоциацией. В результате вторичной диссоциации устанавливается равновесие между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами.

Таким образом, диссоциацию указанных комплексных соединений можно представить так:





Вторичная диссоциация, свойственная комплексному иону характеризуется константой равновесия, называемой **константой нестойкости комплексного**

иона: $K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}.$

Приборы и реактивы

Штатив с пробирками, пипетки капельные, микрошпатель, универсальная индикаторная бумага, вода дистиллированная.

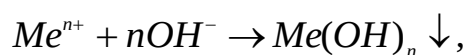
Жидкие реактивы: раствор аммиака (25%), сульфата цинка (0,5 н.), сульфата никеля (0,5 н.), сульфата меди (II) (0,5 н.), сульфата алюминия (0,5 н.), хлорида хрома (III) (0,5 н.), хлорида бария (0,5 н.), раствор аммиака (2 н.), гидроксида натрия (2 н.), сульфида натрия (0,5 н.), гексацианоферрата (III) калия (0,5 н.).

Сухие реактивы: гранулы олова, соль Мора.

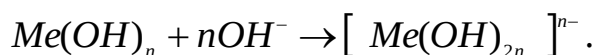
Методика и порядок выполнения работы

Опыт 1. Анионные комплексы

Анионными в частности являются гидроксокомплексы. Для их получения в три пробирки отдельно поместите растворы солей цинка, хрома (III) и алюминия. В каждую из них добавьте по каплям раствор щёлочи. Наблюдайте вначале выпадение осадков по ионным реакциям типа



а затем их растворение в избытке щёлочи с образованием растворимых гидроксокомплексов

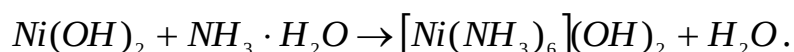


Запись данных опыта. Напишите уравнения всех проделанных реакций. Гидроксиды каких металлов способны образовывать такие анионные комплексы?

Опыт 2. Катионные комплексы

Катионными комплексами в частности являются аммиакаты. Для получения аммиаката никеля внесите в пробирку 3–4 капли сульфата никеля (NiSO_4) и такой же объём раствора гидроксида натрия (NaOH). Образуется осадок гидроксида никеля (II). Аккуратно слейте раствор, из пробирки оставив осадок. Остатки жидкой фазы можно удалить полоской фильтровальной бумаги.

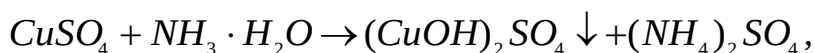
К осадку добавьте 5–6 капель концентрированного раствора аммиака. Тщательно перемешайте до полного растворения осадка. В отдельную пробирку поместите несколько капель раствора сульфата никеля и сравните его окраску с окраской раствора гидроксида гексаамминникеля (II) полученного по реакции



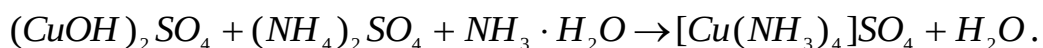
Запись данных опыта. Напишите уравнения проведённых реакций. Какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ обоснуйте.

Опыт 3. Получение и исследование комплексного соединения сульфата тетраамминмеди (II)

Поместите в пробирку 1–2 мл раствора сульфата меди (II) (CuSO_4) и по каплям добавляйте концентрированный раствор аммиака. Наблюдайте вначале выпадение осадка основного сульфата, образующегося по реакции



а за тем его растворение и изменение цвета раствора при образовании комплексного сульфата тетраамминмеди (II):



Для исследования комплекса полученный раствор разделите на две пробирки. В одну добавьте 2 капли хлорида бария (BaCl_2). На присутствие какого иона указывает выпавший осадок? Во вторую пробирку внесите гранулу олова. Выделяется ли медь на грануле олова (должен появляться

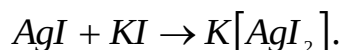
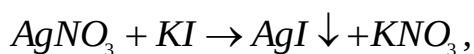
красноватый налет на блестящей поверхности гранулы)?

Для сравнения поместите в две другие пробирки по 1-2 мл раствора сульфата меди и проведите те же два опыта, которые были проделаны с раствором комплексного соединения.

Запись данных опыта. Напишите уравнения всех проведённых реакций. Есть ли различие в поведении сульфата меди и комплексной соли по отношению к каждому добавленному реактиву? Дайте пояснения.

Опыт 4. Прочность комплексных ионов. Разрушение комплекса при разбавлении раствора

Внесите в пробирку 2 капли раствора нитрата серебра (AgNO_3) и по каплям добавьте раствор иодида калия (KI), встряхивая пробирку после каждой капли. Наблюдайте сначала образование осадка иодида серебра, а затем его растворение по реакциям:



К получившемуся раствору добавьте несколько капель воды. Наблюдайте появление опалесценции, связанное с формированием твёрдой фазы AgI вследствие смещения равновесия последней реакции в обратном направлении.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций. Опишите наблюдаемые процессы. Какое влияние оказывает разбавление раствора на диссоциацию комплексного иона?

Содержание отчета и его форма

Каждый студент должен иметь лабораторный журнал, который является документом, отражающим всю его работу. Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе, проделанной в лаборатории, студент заносит в лабораторный журнал непосредственно после ее выполнения.

Отчет по лабораторной работе должен состоять из даты, названия и номера лабораторной работы, цели работы, методики проведения опытов, наблюдений,

уравнений химических реакций, выводов и расчетов (формулы, таблицы, графики).

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Какие соли называют комплексными?
2. Из чего состоят комплексные соли?
3. Дайте определение координационного числа. Что оно показывает?
4. Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь (центральный атом) и лиганды в следующих комплексных соединениях:
 - а) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$, $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$, $Sr_2[Cu(OH)_6]$;
 - б) $[Cr(CO)_6]$, $Na_3[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$, $Ca[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2$;
 - в) $[Cu(NH_3)_4SO_4] \cdot H_2O$, $[K(H_2O)_6][Cr(H_2O)](SO_4)_2$, $K[Ag(CN)_2]$.
5. Определите степень окисления комплексообразователя и назовите комплексные соединения:
 - а) $Na_3[FeF_6]$, $[Cr(C_6H_6)_2]$, $[Ni(NH_3)_6Cl_2]$;
 - б) $Na[Sb(OH)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$;
 - в) $Cs[ICl_4]$, $H[AuCl_4]$, $[Fe(C_5H_5)_2]$;
 - г) $K[I(I)_2]$, $K_3[Cr(OH)_6]$, $Li[AlH_4]$;
 - д) $Na_3[Ag(SO_3S)_2]$, $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$, $Na_3[Fe(CN)_6]$;
 - е) $K_2[TaF_7]$, $Rb_2[SnCl_6]$, $[Cr(en)_2(NCS)_2]_2SO_4$.
6. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в комплексных соединениях:
 - а) $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, $[Ni(OH)_3Cl_2]$, $Al[BH_4]_3$;
 - б) $[Pt(NH_3)_2(Cl)_2]$, $Cs[Co(H_2O)_3Br_3]$, $K[V(CO)_6]$;
 - в) $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$, $[Co(NH_3)_6]Cl_2(OH)$, $[Cu(H_2O)_2(Br)_2]$;
 - г) $[Cr(H_2O)_4(Cl)_2]Cl \cdot 2H_2O$, $[Ir(NH_3)_3Cl_3]$, $KFe^{II}[Fe(CN)_6]$;
 - д) $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$, $[Cu(NH_3)_4Cl(NO_2)]$, $[Cr(H_2O)_3(OH)_3]$;
 - е) $[Co(NH_3)_2(en)(Cl)_2]Cl$, $[Co(NH_3)_6]_2$; $[Re^{VI}(CN)_8]_3$;
 - ж) $(NH_4)_2[Fe(H_2O)_6](SO_4)_2$, $[Co(H_2O)(NH_3)_4Cl]Cl_2$.Назовите эти комплексные соединения.
7. Составьте названия комплексных одноядерных анионов и катионов:
 - а) $[Ni(H_2O)(CN)_5]^{3-}$, $[BrO_2F_2]^-$, $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$;
 - б) $[S(NH_2)O_3]^-$, $[Pd(Cl)_2(N_3)_2]^{2-}$, $[ClOF_2]^+$, $[SO_2F]^+$.
8. Составьте названия комплексных многоядерных анионов и катионов:
 - а) $[Rh_2(CH_3COO)_4Br_2]^{2-}$, $Ni_2(NO)_2(CN)_6]^{4-}$, $[Ru_2(H_2O)_2Cl_8N]^{3-}$;
 - б) $[Co_2(CN)_8]^{8-}$, $[Re_2Cl_{10}O]^{4-}$, $[Zn_2(N_3)_7]^{3-}$;
 - в) $[Sn_2S_7]^{6-}$, $[Cr_4S_7]^{2-}$, $[Ge_2Se_7]^{6-}$;
 - г) $[Bi_6O_6(OH)_3]^{3+}$, $[Ru_3(CH_3COO)_6O]^+$, $[Hg_2(H_2O)_2]^{2+}$.
9. Составьте формулы комплексных ионов:
 - а) гексанитрокобальтат(III)-ион; гексанитритокобальтат(III)-ион;
 - б) катион гексафтороиода(VII); катион тетраамминпалладия(II);
 - в) гексафторостибат(V)-ион; тетрагидридоборат(III)-ион;
 - г) аквапентахлороферрат(III)-ион; гексафторорутенат(V)-ион;

д) пентакарбонилжелезо; гекса(аммин)осмий.

10. Составьте названия комплексных соединений:

- а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $\text{Cs}[\text{I}(\text{Br})\text{Cl}]$;
- б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Br}_3$, $\text{NH}_4[\text{I}(\text{I})_2]$;
- в) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_2$;
- г) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}_4[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{OH})_2]$;
- д) $\text{K}_4[\text{W}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]]$;
- е) $\text{Na}[\text{Nb}_2\text{F}_{11}]$, $[\text{PCl}_4][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$.

11. Составьте формулы комплексных соединений:

- а) гексахлоропалладат(IV)аммония;
- б) гидроксотрихлороаурат(III)оксония;
- в) дихлороаргентат(I)цезия;
- г) сульфат дихлоротетраамминкобальта(III);
- д) хлорид нитропентаамминкобальта(III);
- е) хлорид карбонатодекаамминдикобальта(III).

12. Дайте название комплексным ионам и комплексам:

- а) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]$, $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$;
- б) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$;
- в) $[\text{SbF}_4]^-$, $[\text{PbCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель и содержание

Ознакомиться с основами количественного анализа. Научиться определять карбонатную жесткость воды методом объемного анализа.

Теоретическое обоснование

Важнейшими показателями качества воды, определяющими пригодность ее использования для различных целей (питья, в строительном деле, охлаждения двигателей, использования на тепловых электростанциях), в сельском хозяйстве являются: содержание взвешенных веществ; сухой остаток; общая жесткость; карбонатная жесткость (общая щелочность); окисляемость; pH; содержание коррозионноагрессивных газов (CO_2 , H_2S , SO_2 , O_2 и др.); содержание ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} .

Сухой остаток – масса солей, оставшихся после выпаривания воды.

Окисляемость характеризует общее количество органических веществ в воде.

Одним из наиболее важных показателей качества воды является общая жесткость воды.

Общая жесткость воды равна сумме концентраций в ней катионов Ca^{2+} (кальциевая жесткость) и Mg^{2+} (магниевая жесткость) и выражается в миллиэквивалентах на литр (мэкв/л) (или, что одно и то же, в миллиграмм-эквивалентах на литр (мг-экв/л).

$$Ж_0 = Ж_{\text{Ca}} + Ж_{\text{Mg}}, \text{ мэкв/л} \quad (12.1)$$

Для пересчета выраженных в мг/л концентраций кальция $\text{C}(\text{Ca}^{2+})$ и магния $\text{C}(\text{Mg}^{2+})$ в мэкв/л их нужно разделить на эквивалентные массы этих катионов, т.е.

$$Ж_{\text{Ca}} = \frac{C(\text{Ca}^{2+})}{20,04}, \text{ мэкв/л},$$

$$Ж_{\text{Mg}} = \frac{C(\text{Mg}^{2+})}{12,16}, \text{ мэкв/л},$$

где 20,04 и 12,16 – эквивалентные массы соответственно Ca^{2+} и Mg^{2+} .

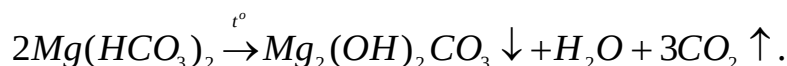
Общая жесткость воды подразделяется на карбонатную и некарбонатную.

Карбонатная жесткость воды ($Ж_k$) обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

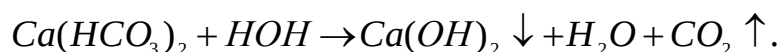
$$Ж_k = \frac{C(\text{HCO}_3^-)}{61,02}, \text{ мэкв/л},$$

где $\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ – концентрация гидрокарбонат-ионов в мг/л; 61,02 – эквивалентная масса HCO_3^- .

Карбонатную жесткость называют также **временной (устраимой)**, так как при кипячении растворимые гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в нерастворимые карбонаты или оксикарбонаты:



Карбонатную жесткость часто называют **щелочностью**, так как гидрокарбонаты, вследствие гидролиза, придают щелочную реакцию воде:



Некарбонатная жесткость (Ж_{нк}) обусловлена наличием в воде хлоридов, сульфатов и других некарбонатных солей кальция и магния: CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4 , CaSiO_3 , MgSiO_3 и др.

Некарбонатную жесткость называют также **постоянной жесткостью**. Кипячением она не устраняется. Обычно используют химические способы устранения постоянной жесткости воды.

Таким образом, **общая жесткость воды** равна сумме кальциевой и магниевой жесткостей, с одной стороны, и сумме карбонатной и некарбонатной жесткостей с другой стороны.

Воды с общей жесткостью до 3 мг-экв/л называют мягкими. Солесодержание Балтийского, Каспийского, Черного морей равно 7,5-16 мг-экв/л. Общая жесткость воды морей и океанов составила примерно 215-225 мэкв/л, в том числе карбонатная – 15 мэкв/л.

Таблица 12.1 – Классификация природных вод по величине общей жесткости

Жесткость	Содержание, мэкв/л
Малая	<1,5
Средняя	1,5-3,0
Повышенная	3,0-6,0
Высокая	6,0-12,0
Очень высокая	> 12

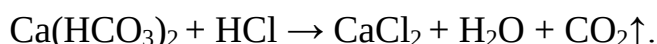
Карбонатную жесткость воды определяют **методом объемного анализа**. Суть его состоит в точном определении объема раствора реактива с точно известной концентрацией, израсходованного на химическую реакцию с известным объемом раствора определяемого компонента. Окончание реакции (точку эквивалентности) устанавливают с помощью индикатора-вещества, изменяющего в этот момент свой цвет.

Процесс постепенного приливания реактива с точно известной

концентрацией к исследуемому раствору называют **титрованием**.

Согласно закону эквивалентов вещества взаимодействуют между собой пропорционально их химическим эквивалентам (т. е. 1 эквивалент одного вещества взаимодействует с 1 эквивалентом другого вещества). Поэтому в объемных определениях используют нормальные растворы.

Карбонатную жесткость определяют титрованием определенного объема исследуемой воды 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. При этом происходит реакция:



Расчет проводят по формуле:

$$V(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{HCl}) \cdot C_{\text{H}}(\text{HCl}) \quad (12.2)$$

где $V(\text{H}_2\text{O})$ – объем воды, взятой для анализа; $V(\text{HCl})$ – объем 0,1н HCl, израсходованной на реакцию с $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; $C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O})$ – суммарная концентрация солей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, г-экв/л; $C_{\text{H}}(\text{HCl})$ – концентрация HCl, г-экв/л.

Из уравнения (12.2) находим $C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O})$ (т. е. карбонатную жесткость, выраженную в г-экв/л):

$$Ж_K = C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ г-экв/л.} \quad (12.3)$$

Выразим карбонатную жесткость в мг-экв/л или мэкв/л.

$$Ж_K = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^3, \text{ мэкв/л.} \quad (12.4)$$

Пример. Пусть на титрование 100 мл воды пошло в среднем 12,26 мл 0,1016 н. HCl. Тогда карбонатная жесткость воды будет

$C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O}) = 12,25 \cdot 0,1016 / 100 = 0,01225$ г-экв/л, а т.к. 1 г-экв = 1000 мэкв = 1000 мг-экв, то

$$Ж_K = 0,01225 \cdot 10^3 = 12,25 \text{ мг-экв/л.}$$

Приборы и реактивы

Стеклянная коническая колба для титрования объемом 250 мл – 3 шт., мерный цилиндр на 100 мл, стеклянные пипетки, штатив с бюреткой на 25 мл,

химический стакан, метиловый оранжевый.

Жидкие реактивы: раствор HCl (0,1 н.), водопроводная вода.

Методика и порядок выполнения работы

1. Отмерьте мерным цилиндром по 100 мл водопроводной воды в три конические колбы для титрования.
2. В каждую колбу добавьте по 2-3 капли индикатора метилового оранжевого.
3. Бюретку промойте дистиллированной водой и один раз раствором титранта 0,1 н. HCl .
4. После промывания заполните бюретку 0,1 н. раствором HCl до нулевой отметки. Титруйте три колбы с исследуемой водой при постоянном перемешивании до перехода желтой окраски раствора в бледно-розовый цвет.

Запись данных опыта. По полученным результатам рассчитайте среднее значение $V(\text{HCl})_{\text{ср}}$ и определите карбонатную жесткость исследуемой воды по формуле (11.3). Сделайте вывод о качестве воды.

Содержание отчета и его форма

Каждый студент должен иметь лабораторный журнал, который является документом, отражающим всю его работу. Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе, сделанной в лаборатории, студент заносит в лабораторный журнал непосредственно после ее выполнения.

Отчет по лабораторной работе должен состоять из даты, названия и номера лабораторной работы, цели работы, методики проведения опытов, наблюдений, уравнений химических реакций, выводов и расчетов (формулы, таблицы, графики).

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Дайте определение понятиям: «общая жесткость», «карбонатная

жесткость», «некарбонатная жесткость». Охарактеризуйте их.

3. Перечислите и охарактеризуйте методы устранения жесткости воды.

4. Присутствие каких солей в природе обуславливает жесткость воды?

5. Какие химические реакции происходят при добавлении к жесткой воде:
а) Na_2CO_3 , б) NaOH ; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Рассмотреть случаи постоянной и временной жесткости.

6. В чем заключается ионнообменный способ устранения жесткости воды?

7. При кипячении 250 мл воды, содержащей гидрокарбонат кальция, выпал осадок массой 3,5 мг. Чему равна жесткость воды?

8. Как, исходя из законов эквивалентов, проверить правильность анализа воды, если известно, что содержание в воде ионов в мг/л: $\text{Na}^+ = 2500$, $\text{Ca}^{+2} = 150$, $\text{Mg}^{+2} = 75$, $\text{HSO}_3^- = 3600$, $\text{Cl}^- = 1500$, $\text{SO}_4^{2-} = 250$?

9. В 1 м³ воды содержится гидрокарбонат кальция массой 44,6 г и сульфат магния массой 30,7 г. Чему равна карбонатная, некарбонатная и общая жесткость воды?

10. Чему равна жесткость воды в насыщенном растворе CaSO_4 , если растворимость его составляет 2,02 г в литре раствора?

11. Какую массу гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ следует прибавить к 100 л воды, чтобы устранить карбонатную жесткость, равную 5,45 ммоль-экв/л?

12. На какую величину понизилась жесткость воды, если при обработке 10 л воды гашеной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в осадок выпал карбонат кальция CaCO_3 массой 1,58 г? Напишите уравнение реакции, которая при этом протекает.

13. Чему равна жесткость воды в насыщенном растворе карбоната магния MgCO_3 , если его растворимость составляет 0,267 г в литре раствора?

14. Вычислите жесткость воды, в 500 л которой содержится гидрокарбонат магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ массой 5,03 г и хлорид кальция CaCl_2 массой 72,6 г.

15. Напишите уравнение взаимодействия гидрокарбоната кальция с хлороводородной кислотой. Какова карбонатная жесткость воды, если для реакции с $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, содержащимся в 100 мл воды, потребовалось 10,3 мл

0,0500 н. раствора HCl?

16. Для умягчения 1 м³ Воды добавили 250 г карбоната натрия Na₂CO₃. На какую величину уменьшилась жесткость воды?

17. При обработке 0,5 л воды карбонатом натрия в осадок выпал гидроксид магния массой 50,4 мг. Какова жесткость воды, обусловленная солями магния?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

Цель и содержание

Ознакомиться с принципом построения аналитических классификаций катионов и анионов; научиться проводить пробирным способом идентификацию катионов и анионов в растворах индивидуальных солей неорганических веществ.

Теоретическое обоснование

Качественный химический анализ представляет собой процесс открытия ионов в веществе с помощью химических реакций без количественной оценки результатов. Его применяют для предварительного определения состава неизвестного вещества, а также для проведения тест-контроля на превышение предельной концентрации какого-либо соединения в продукте. Для идентификации в анализируемом веществе того или иного компонента на пробу (небольшую порцию вещества) воздействуют специальными реактивами – реагентами.

Если в анализируемом веществе имеется определяемый компонент, то между ним и реагентом протекает химическая реакция, сопровождающаяся внешним изменением или **аналитическим признаком**. К таким признакам относят образование осадка, выделение характерного газа или изменение цвета раствора. Если под воздействием реагента ожидаемый для данного иона аналитический признак не наблюдается, то в пробе этот ион отсутствует.

При работе с достаточным количеством раствора анализируемого вещества

применяют пробирки (**пробирные реакции**). Для этого отбирают 0,5–2 мл раствора и добавляют в него несколько капель или кристаллы реагента. Реакция должна протекать быстро и однозначно.

При работе с малым количеством вещества применяют капельные, микрокристаллоскопические и экстракционные реакции.

Капельные реакции выполняют на фильтровальной бумаге, на которую наносят в определённой последовательности капли растворов анализируемого вещества и реагента. О присутствии исследуемого иона судят по образованию пятна определённого цвета.

Микрокристаллоскопические реакции проводятся на предметном стекле при выпаривании раствора. Ионы идентифицируют по цвету и форме образующихся кристаллов, которые наблюдают под микроскопом.

Экстракционные реакции выполняют в пробирках с плотно закрывающимися пробками. От пробирных они отличаются тем, что дополнительно вносят экстрагент – органический растворитель, не смешивающийся с водой. Содержимое пробирки тщательно перемешивают и дают фазам расслоиться. Изменение окраски фазы экстрагента свидетельствует о наличии определяемого иона.

Предварительные исследования неизвестного вещества обычно начинают с **пирохимической реакции**, проводя идентификацию ионов по изменению окраски пламени горелки. Эта реакция характерна в первую очередь для щелочных и щелочноземельных металлов. При проведении анализа каплю исходного раствора или сухое вещество помещают в чистую петлю из нихромовой проволоки и вносят в пламя горелки.

Проводя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо создавать определённые условия для её протекания, так как иначе результат реакции окажется не достоверным. Одним из важнейших условий является кислотность среды, которая в случае необходимости регулируется добавлением к раствору кислоты, щёлочи или буферов. Другим важным фактором является температура раствора, так как некоторые реакции протекают только при нагревании.

Анализ и классификация катионов

Для определения катионов разработаны и применяются на практике такие классификации, как: сероводородная (сульфидная); кислотно-основная; гидроксидно-пероксидная; фосфатно-аммиачная и др. Под аналитической классификацией катионов понимают выделение в осадок небольших групп ионов из смеси путем последовательного воздействия системы групповых реагентов.

В основе любой классификации лежит принцип сходства химических свойств элементов: способность ряда ионов образовывать малорастворимые соединения (осадки). В качестве реагентов подбираются вещества, которые в минимальной степени в дальнейшем будут влиять на ход определения, либо легко могут быть удалены. В первую очередь это кислоты, гидроксиды и соли аммония.

Сероводородная классификация одна из самых простых по структуре (таблица 13.1), однако ее применение в настоящее время ограничено из-за использования высокотоксичного сероводорода. Другие методы анализа были разработаны с целью замены токсичных реагентов на более безопасные и состоят обычно из 5 или 6 групп катионов.

В реальной практике анализ выполняется на основе комплексного подхода: выбирают те реактивы, реагенты и схемы его проведения, которые позволяют достичь желаемого результата наиболее экономным путем.

Согласно сероводородной классификации, как видно из таблицы 13.1, все катионы разбиты на **5 аналитических групп**, осаждение которых выполняется с помощью системы групповых реагентов в следующей последовательности:

группа:	V	IV	III	II	I
реагент:	$HCl \rightarrow H_2S \rightarrow (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \rightarrow \text{нет}$				
pH:	0,5–1	≈1	> 9	9–10.	

Определение начинают с выделения и отделения 5-й группы катионов, образующих нерастворимые в воде и кислотах хлориды. Затем в среде HCl ($pH=0,5-1$) проводят осаждение 4-й группы катионов в виде сульфидов, устойчивых как в кислой, так и в нейтральной среде. Для последующих с помощью аммиачного буфера изменяют кислотность среды на щелочную и последовательно выделяют в осадок 3-ю и 2-ю группы катионов в виде соответствующих сульфидов, гидроксидов и карбонатов.

Таким образом, в растворе после воздействия системы групповых реагентов остаются только катионы 1-й аналитической группы, которая не осаждается полностью ни одним из реагентов.

Дальнейшая идентификация катионов в группах основана на различие их растворимости, что позволяет разделить группы на подгруппы. Так в 4-й группе катионов выделяют подгруппу меди и подгруппу мышьяка; в 3-й группе – это подгруппы цинка и алюминия. Определение индивидуальных катионов внутри групп и подгрупп выполняют комбинацией дробного и систематического метода.

Таблица 10.1 – Сероводородная классификация катионов

Аналитическая группа	Катионы	Условия осаждения	Групповой реагент	Соединения, образующие осадок	Характеристика группы
первая	1) подгруппа аммония: K^+ , Na^+ , NH_4^+ . 2) подгруппа магния: Mg^{2+} и др.	-	нет	-	Сульфиды и карбонаты растворимы в воде, карбонат магния растворим в растворах солей аммония
вторая	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} Rb^{2+}	$pH > 7$ $NH_4OH + NH_4Cl$	$(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$	Сульфиды растворимы, а карбонаты нерастворимы в воде
третья	1) подгруппа алюминия: Al^{3+} , Cr^{3+} . 2) подгруппа цинка: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.	$pH > 7$ буфер $NH_4OH + NH_4Cl$	$(NH_4)_2S$	$Al_2O_3 \cdot H_2O$, ZnS , $Cr_2O_3 \cdot H_2O$, MnS , Fe_2S_3 , FeS , CoS , NiS	Сульфиды (или гидроксиды) нерастворимы в воде и растворимы в разбавленных минеральных кислотах
четвёртая	1) подгруппа меди: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} и др. 2) подгруппа мышьяка: As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} и др.	$pH < 7$ HCl	H_2S	CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS , SnS_2	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах, сульфиды 1-ой подгруппы растворимы в $(NH_4)_2S$ с образованием аммиакатов, сульфиды 2-ой подгруппы растворимы в полисульфидах с образованием тио-солей
пятая	Cu^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , $[Hg_2]^{2+}$, Au^{3+}	$pH < 7$ HCl	HCl	$AgCl$, $CuCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2	Хлориды и сульфиды нерастворимы в воде и разбавленных минеральных кислотах

Анализ и классификация анионов

Достаточно строгой аналитической классификации анионов не разработано. Нумерация групп анионов и применяемые реагенты в различных источниках сильно варьируют, как и количество выделяемых групп. Чаще всего их разделяют на три аналитические группы в зависимости от образования осадков с хлоридом бария и нитратом серебра (табл. 10.2).

Таблица 10.2 – Классификация анионов

Аналитическая группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
<i>I</i>	CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $S_2O_3^{2-}$ и др.	$BaCl_2$	Соли бария и серебра нерастворимы в воде, соли серебра растворимы в кислотах
<i>II</i>	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} и др.	$AgNO_3$ в среде HNO_3	Соли серебра нерастворимы в воде и разбавленных кислотах, соли бария растворимы в воде
<i>III</i>	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

В предложенной классификации определение анионов, в отличие от катионов, начинают с 1-й группы, так как некоторые анионы ее способны реагировать с нитратом серебра, образуя неустойчивые осадки. Третья группа может анализироваться совместно как с 1-й, так и со 2-й группой. Анионы в меньшей степени мешают обнаружению друг друга, поэтому при их анализе чаще используют дробный метод, а к систематическому анализу прибегают только в более сложных случаях, например, при подозрении на присутствие трудно растворимых солей боратов или силикатов. Групповые реагенты используют в основном для предварительного обнаружения групп.

Приборы и реактивы

Штатив с пробирками, держатель пробирок.

Жидкие реактивы: CaCl_2 , FeSO_4 , FeCl_3 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , KBr , KI , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 (K_2SO_3), NaNO_2 (KNO_2), Na_2HPO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, AgNO_3 , KMnO_4 , BaCl_2 , KSCN , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH .

Порошкообразные реактивы: FeSO_4 .

Методика и порядок выполнения работы

Используя пробирный анализ, выполнить определение катионов и анионов в растворах индивидуальных солей согласно методике (табл. 13.3, графы 2). При необходимости растворы осторожно подогреть на газовой горелке, не допуская выброса жидкости.

Запись данных опыта. Отчет оформить в виде приведенной ниже таблицы 10.3, в которой необходимо указать цвет исходных растворов (графа 1), наблюдаемые Вами аналитические признаки (графа 3). Уравнения соответствующих реакций записать в ионной и молекулярной формах, а окислительно-восстановительные реакции уравнивать методом полуреакции также в графе 3.

Таблица 10.3 – Качественные реакции катионов и анионов в растворах индивидуальных солей

Определяемый ион; цвет раствора	Условия проведения	Аналитический признак, уравнение реакции
1	2	3
РЕАКЦИИ КАТИОНОВ		
Ca^{2+}	В пробирку отобрать 1 мл CaCl_2 (CaCO_3) и добавить несколько капель 2 н. раствора H_2SO_4	
Fe^{2+}	В пробирку отобрать немного раствора FeSO_4 (соль Мора) и добавить несколько капель $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Образуется турнбулева синь $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Fe^{3+}	1) К 1 мл $FeCl_3$ добавить несколько капель роданида калия $KSCN$	$Fe^{3+} + 6SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$
	2) К 1 мл $FeCl_3$ добавить несколько капель раствора HCl и $K_4[Fe(CN)_6]$	Образуется берлинская лазурь $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
Cu^{2+}	Отобрать в пробирку 1мл раствора $CuSO_4$ и к нему добавить $K_4[Fe(CN)_6]$	$Cu^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] \leftrightarrow \leftrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] + K^+$
Pb^{2+}	К 1 мл раствора $Pb(CH_3COO)_2$ или $Pb(NO_3)_2$ добавить несколько капель KI	
РЕАКЦИИ АНИОНОВ		
Cl^-	В пробирку отобрать раствор $NaCl$, создать кислую среду 1 – 2 кап. HNO_3 и добавить раствор $AgNO_3$	
Br^-	В пробирку отобрать раствор KBr , создать кислую среду 1 – 2 кап. HNO_3 и добавить раствор $AgNO_3$	
I^-	В пробирку отобрать раствор KI , создать кислую среду 1 – 2 кап. HNO_3 и добавить раствор $AgNO_3$	
I^-	К 1 мл раствора KI добавить несколько капель $Pb(CH_3COO)_2$	
SO_4^{2-}	К 1 мл Na_2SO_4 добавить несколько капель $BaCl_2$	
SO_3^{2-}	К 1 мл Na_2SO_3 или K_2SO_3 добавить несколько капель H_2SO_4 и раствора $KMnO_4$	
PO_4^{3-}	К 1 мл $FeCl_3$ добавить несколько капель раствора роданида калия $KSCN$, а затем туда же добавить немного раствора Na_2HPO_4	$Fe(SCN)_3 + PO_4^{3-} \rightarrow \rightarrow [Fe(PO_4)_2]^{3-} + 3SCN^-$
NO_2^-	1) К 0,5 мл $NaNO_2$ добавить кристаллики $FeSO_4$ (соль Мора) и несколько капель уксусной кислоты CH_3COOH	
	2) Поместить в пробирку 1 мл раствора KNO_2 или $NaNO_2$ и добавить несколько капель раствора H_2SO_4	$KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + HNO_2$

Содержание отчета и его форма

Каждый студент должен иметь лабораторный журнал, который является документом, отражающим всю его работу. Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе, сделанной в лаборатории, студент записывает в лабораторный журнал непосредственно после ее выполнения.

Отчет по лабораторной работе должен состоять из даты, названия и номера лабораторной работы, цели работы, методики проведения опытов, наблюдений, уравнений химических реакций, выводов и расчетов (формулы, таблицы, графики).

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Сущность качественного анализа и его применение. Аналитические признаки качественных реакций (определение; примеры).
2. Условия проведения качественных аналитических реакций. Требования к реакциям, применяемым в аналитической химии и в качественном анализе.
3. Как называется способ открытия ионов по окрашиванию пламени? Как он выполняется (примеры)? Какие ионы преимущественно способны окрашивать пламя и почему? Какая реакция протекает в этом случае?
4. Опишите методику проведения: а) капельной; б) экстракционной; в) микрокристаллоскопической реакций. Приведите примеры открытия ионов этими способами. Каково их применение в анализе? Какие факторы влияют на качество проведения микрокристаллоскопической реакции?
5. Приведите основные общепризнанные классификации катионов. Какие групповые реагенты в них используют?
6. Какой принцип положен в основе классификации катионов по группам и подгруппам?
7. На чем основана сероводородная классификация катионов? В чем ее достоинства и недостатки?
8. Охарактеризуйте аналитические группы. В какой

последовательности проводится разделение катионов?

9. Какова характерная особенность катионов, входящих в 3-ю группу, в 1-ю и 2-ю группы? Объясните, почему Al^{3+} и Cr^{3+} переводят в осадок групповым реагентом в виде гидроксидов? Напишите соответствующие уравнения реакций.

10. На каком принципе основано определение анионов? В какой последовательности определяются анионы традиционным способом?

11. Какой анион I группы определяется по обесцвечиванию перманганата калия в кислой среде?

12. Какие свойства осадков анионов II группы позволяют их идентифицировать? Напишите уравнения реакций этих анионов с групповыми реагентами и при их идентификации.

13. Катион какой группы можно использовать для открытия I аналитической группы анионов?

Лабораторная работа №11.

Химические реактивы и правила работы с ними

В зависимости от степени чистоты реактивы отечественного производства могут иметь следующие квалификации:

- чистый (ч.), содержание примесей 1,0-0,1%;
- чистый для анализа (ч.д.а.), содержание примесей не более 0,1%;
- химически чистый (х.ч.), содержание примесей не более 0,05%.

Выпускаются также некоторые реактивы особой чистоты (ос.ч.) и высшей очистки (в.оч.). Допустимое содержание конкретных примесей в химических реактивах устанавливается ГОСТом и указывается на этикетке.

В химическом анализе следует применять как можно более чистые реактивы (обычно х.ч. или ч.д.а.). При необходимости реактивы подвергают дополнительной очистке (перекристаллизацией, дистилляцией или другими методами).

Твердые реактивы берут из банки фарфоровым или стеклянным шпателем, взвешивают только в сухом химическом стакане, бюксе или на часовом стекле. Отобранную порцию реактива хранят под крышкой в чистом и высушенном стакане или бюксе.

Просыпавшийся на стол реактив нельзя высыпать обратно в ту же емкость, во избежание загрязнения остальной части реактива!

Жидкие реактивы хранят в склянках с пробкой (лучше всего стеклянной), снабженных этикеткой с указанием названия реактива, его формулы, марки, концентрации и даты приготовления.

Для хранения реактивов, разлагающихся на свету, используют склянки из темного стекла. Вещества, разрушающие стекло, в частности, растворы аммиака и щелочей, не рекомендуется хранить в стеклянной посуде (лучше использовать посуду из химически устойчивых полимеров).

Дистиллированной (или дистиллятом) называют воду, очищенную от растворенных в ней веществ путем перегонки. Обычно ее получают из водопроводной воды с помощью специальных устройств - дистилляторов. Воду двойной очистки, получаемую перегонкой дистиллята, называют бидистиллятом.

Все растворы необходимо готовить на дистиллированной воде, в особых случаях - на бидистилляте!

Воду, очищенную с помощью синтетических ионообменных материалов, называют деионизированной и используют так же, как и дистиллированную.

Лабораторная работа №12.

Общие сведения о весах и правилах взвешивания

Взвешивание на механических весах

Для измерения массы используют весы, с помощью которых проводят взвешивание.

В лабораторной практике используют технические (технохимические) (рис. 12.1, а) и аналитические весы (рис. 12.1, б).

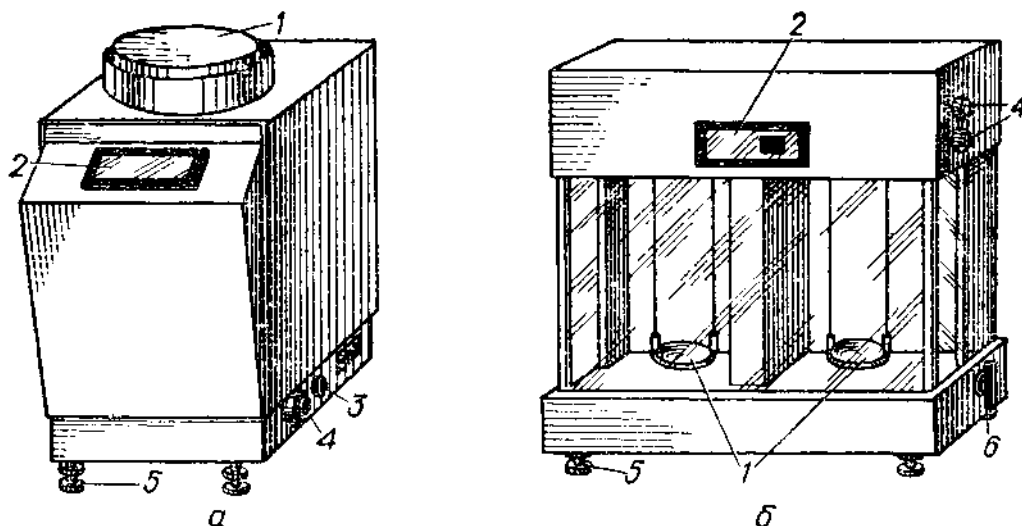


Рис. 12.1 Технохимические (а) и аналитические (б) весы

1 - чашки; 2 - окно индикации нагрузки; 3 - ручка установки нулевой точки; 4 - ручки установки нагрузки; 5 - регулируемые опорные ножки; 6 - ручка арретира

Взвешивание на технических весах осуществляют с погрешностью $\pm 0,01$ г. На аналитических весах предельная нагрузка может составлять до 200 г и точность взвешивания до 0,0001 г.

Абсолютная погрешность взвешивания на аналитических весах составляет $\pm 0,0002$ г.

Существуют различные конструкции технических и аналитических весов. С устройством и принципом действия некоторых из них можно ознакомиться в учебной литературе. Наиболее широкое распространение получили демпферные весы АДВ-200 - аналитические демпферные весы с предельной нагрузкой 200 г (рис. 12.1, б).

Весы могут быть снабжены либо одной, либо двумя чашками. Если весы имеют две чашки, то на одну из них (левую) помещается взвешиваемый предмет, на другую (правую) - гирьки-разновесы. Весы с одной чашкой имеют полное механическое гиреналожение, а на чашку помещается взвешиваемый предмет. Окно индикации нагрузки обычно снабжено лампой подсветки с питанием от осветительной сети.

Комплект разновесов к аналитическим весам (рис. 12.2) представляет собой специальный футляр с набором гирек различной массы, которая указана цифрами на каждой гирьке*).

Общую массу разновесов, размещенных на чашке весов, подсчитывают по пустым гнездам футляра, а также по массе гирек во время их переноса на свои места в футляре.

Основными характеристиками аналитических весов являются их чувствительность и цена деления шкалы.

Чувствительность определяется числом делений шкалы, на которые отклоняется стрелка весов при нагрузке массой 1 мг, и выражается в делениях шкалы на миллиграмм (дел/мг).

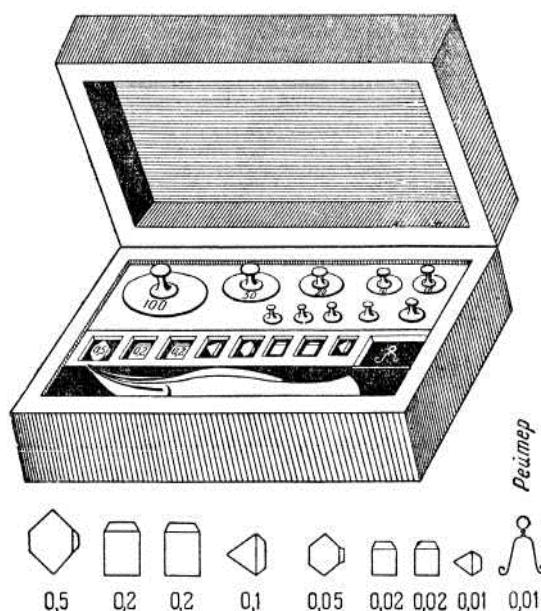


Рис. 12.2. Комплект разновесов к аналитическим весам

*) Обычно в комплект входят гири массой от 1 до 100 г, иногда дополнительно - миллиграммовые разновесы массой от 10 до 500 мг.

Ценой деления шкалы называют груз, необходимый для смещения стрелки шкалы на одно деление. Цена деления обратно пропорциональна чувствительности весов.

Весы снабжены арретиром (от фр. *arreter* - останавливать) - приспособлением, с помощью которого весы приводятся в действие и снимается нагрузка с призм весов.

Точку равновесия ненагруженных весов называют нулевой точкой.

- Арретир открывают и закрывают медленно и плавно.
- Все действия с взвешиваемыми предметами и гирьками проводят только при арретированных (выключенных) весах.
- В нерабочем состоянии весы должны быть арретированы!
- Определение нулевой точки необходимо проводить перед началом каждого взвешивания!

Все взвешивания при выполнении конкретной работы следует проводить на одних и тех же весах с использованием одного и того же набора гирек, которые берут только пинцетом.

Сыпучие и жидкие вещества взвешивают в сухой таре, которой могут служить часовые стекла, химические стаканы, бюксы и др. Летучие и гигроскопичные вещества нужно взвешивать в закрытых сосудах (бюксах, пикнометрах).

- При взвешивании необходимо избегать раскачивания чашек весов.
- Во время взвешивания нельзя облакачиваться на весы и консоль, на которой они установлены!
- Нельзя взвешивать предметы, имеющие температуру, отличную от температуры помещения, в котором находятся весы!
- Необходимо следить за чистотой разновесов и чашек весов!

На аналитических весах выполняют точные взвешивания предметов, примерная масса которых уже известна. Поэтому предварительно проводят приближенное взвешивание на тех-нических весах с точностью до 0,01 г. Для исключения влияния неблагоприятных факторов (сквозняки, влажность, резкие колебания температуры и др.) аналитические весы всегда размещают в специальном застекленном футляре-шкафе с дверцами.

- Добавлять или убавлять взвешиваемое вещество следует вне шкафа весов.
- При взвешивании дверцы футляра аналитических весов должны быть закрыты!

Для получения правильных результатов необходимо соблюдать следующий порядок взвешивания на механических аналитических весах:

- 1) включить весы в электрическую сеть;
- 2) установить нулевую точку;
- 3) поместить взвешиваемый предмет на левую чашку аналитических весов;
- 4) поместить с помощью пинцета гирьки-разновесы на правую чашку аналитических весов (при этом суммарная масса гирь должна быть равна целой части массы, определенной предварительно с помощью технических весов);
- 5) закрыть дверцы футляра аналитических весов;
- 6) установить с помощью соответствующей ручки десятые доли массы взвешиваемого предмета;
- 7) включить весы поворотом ручки арретира, установив ее в верхнее положение (плавно и медленно!);
- 8) установить сотые и тысячные доли массы; при этом необходимо, чтобы риска, соответствующая числу, ближе всего расположенного к знаку (=), нанесенному на стекло индикатора нагрузки, была установлена между линиями этого знака;
- 9) записать измеренную массу с точностью четыре цифры после запятой;
- 10) по окончании взвешивания весы арретировать, разновесы убрать в футляр, нагрузку на весах привести к нулю, дверцы футляра весов закрыть;
- 11) выключить электропитание весов.

Взвешивание на электронных весах

Весы лабораторные тип JW-1 (технические)

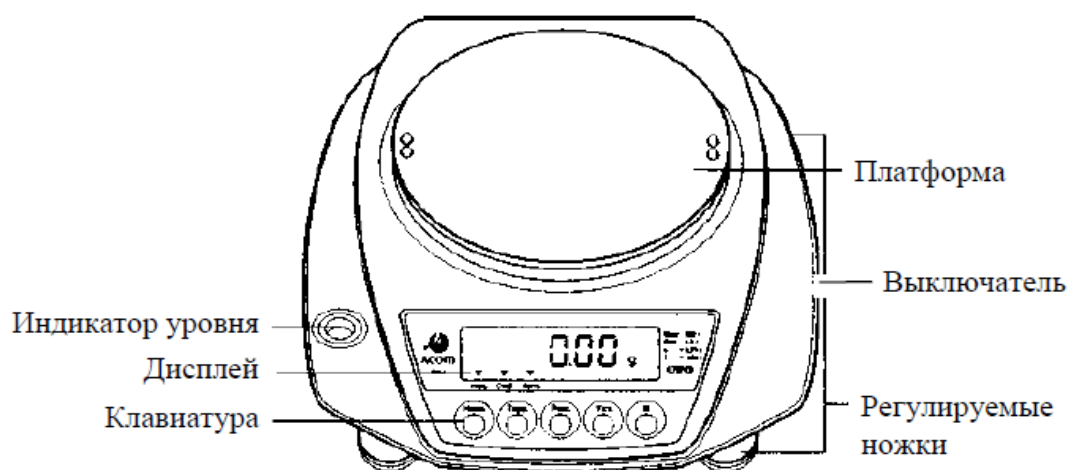


Рис. 12.3. Электронные весы

Клавиатура

“ноль” - ручная установка нуля;

“тара” - учёт массы тары;

“реж.” - выбор режима взвешивания

Дисплей

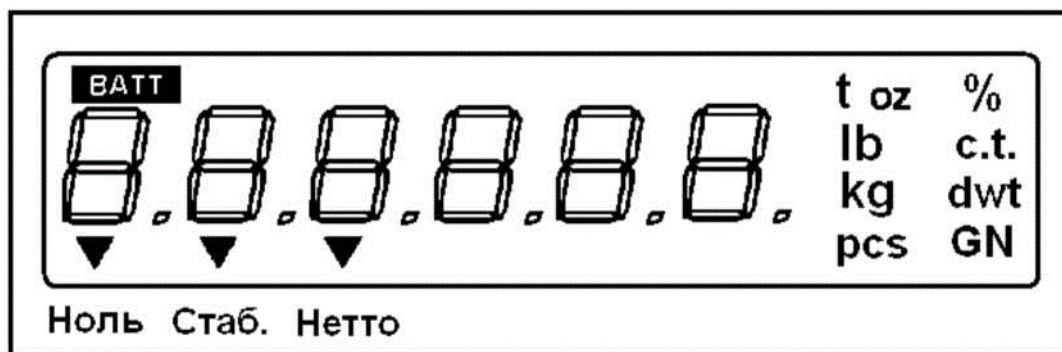


Рис. 12.4. Дисплей электронных весов

Ноль - “ноль” установлен;

Стаб. - масса стабильна;

Нетто - масса тары учтена.

Меры предосторожности

- Весы устанавливают на плоскую и твёрдую поверхность вдали от прямого солнечного света и источников электромагнитных волн.
- На весы не должна попадать вода и другие жидкости.

- Нельзя использовать растворители для чистки весов.
- Весы необходимо предохранять от резких внезапных ударов.

Работа с весами

1. С помощью индикатора уровня и регулируемых ножек выровнять весы. Для этого, вращая ножки весов, установить пузырёк воздуха в индикаторе уровня в центр круга (рис. 12.3).

2. Перевести выключатель в положение “on” (см. рис. 12.3). Весы запускают режим самопроверки дисплея (рис. 12.4), по окончании которой на нём установится нулевое значение.

3. Весы необходимо прогреть в течение 30 минут.

4. При необходимости весы перед началом работы подвергают калибровке (см. руководство по эксплуатации весов).

5. Выберите необходимый режим взвешивания, нажимая кнопку клавиатуры “реж.”. Схема переключения режимов следующая:

$g \rightarrow pcs \rightarrow \% \rightarrow c.t. \rightarrow oz \rightarrow lb \rightarrow dwt \rightarrow GN \rightarrow kg \rightarrow toz$

↑ _____ ↓

g - масса измеряется в г;

kg - масса измеряется в кг.

Обозначения остальных режимов взвешивания объясняются в руководстве по эксплуатации весов.

6. При взвешивании необходимо учитывать технические возможности весов:

максимальная масса нагрузки - 300 г;

минимальная масса нагрузки - 0,2 г;

погрешность $\pm 0,01$ г.

Взвешивание без тары

1. Удостоверьтесь, что на дисплее (рис. 24) светятся индикаторы “Ноль” и “Стаб”.

2. Поместите образец на платформу весов (рис. 12.3).

3. После стабилизации массы считайте её значение на дисплее и

запишите результат.

4. Удалите образец с платформы.

Учёт массы тары

1. Удостоверьтесь, что на дисплее (рис. 24) светятся индикаторы “Ноль” и “Стаб”.
2. Поместите контейнер, используемый в качестве тары, на платформу (рис. 24).
3. После стабилизации массы нажмите на клавиатуре кнопку “тара”.
4. На дисплее значение должно быть нулевым, а индикаторы “Ноль”, “Стаб” и “Нетто” включены.

Удаление тары

1. Удостоверьтесь, что на дисплее (рис. 12.4) светятся индикаторы “Ноль”, “Стаб” и “Нетто”.
2. Удалите тару с платформы (рис. 12.3).
3. Дисплей (рис. 12.4) должен показать отрицательное значение массы, индикаторы “Стаб” и “Нетто” включены.
4. На клавиатуре нажмите кнопку “тара”.
5. Дисплей должен показывать нулевое значение, индикаторы “Ноль” и “Стаб” включены.

Взвешивание с использованием тары

1. Удостоверьтесь, что на дисплее (рис. 12.4) светятся индикаторы “Ноль” и “Стаб”.
2. Выполните инструкцию для учёта массы тары (см. выше).
3. Поместите образец в контейнер, используемый в качестве тары.
Нельзя добавлять образец в тару, находящуюся на платформе весов!
4. Поместите тару с образцом на платформу весов (рис. 23).
5. После стабилизации массы считайте на дисплее её значение и запишите результат.
6. Удалите тару с образцом с платформы.
7. Для продолжения взвешивания с той же тарой вернитесь к п. 3.

8. Выполните инструкцию для удаления тары (см. выше).
9. Выключите весы, переведя выключатель (рис. 23) в положение “off”.

Весы лабораторные электронные тип НТ, НТР (аналитические)

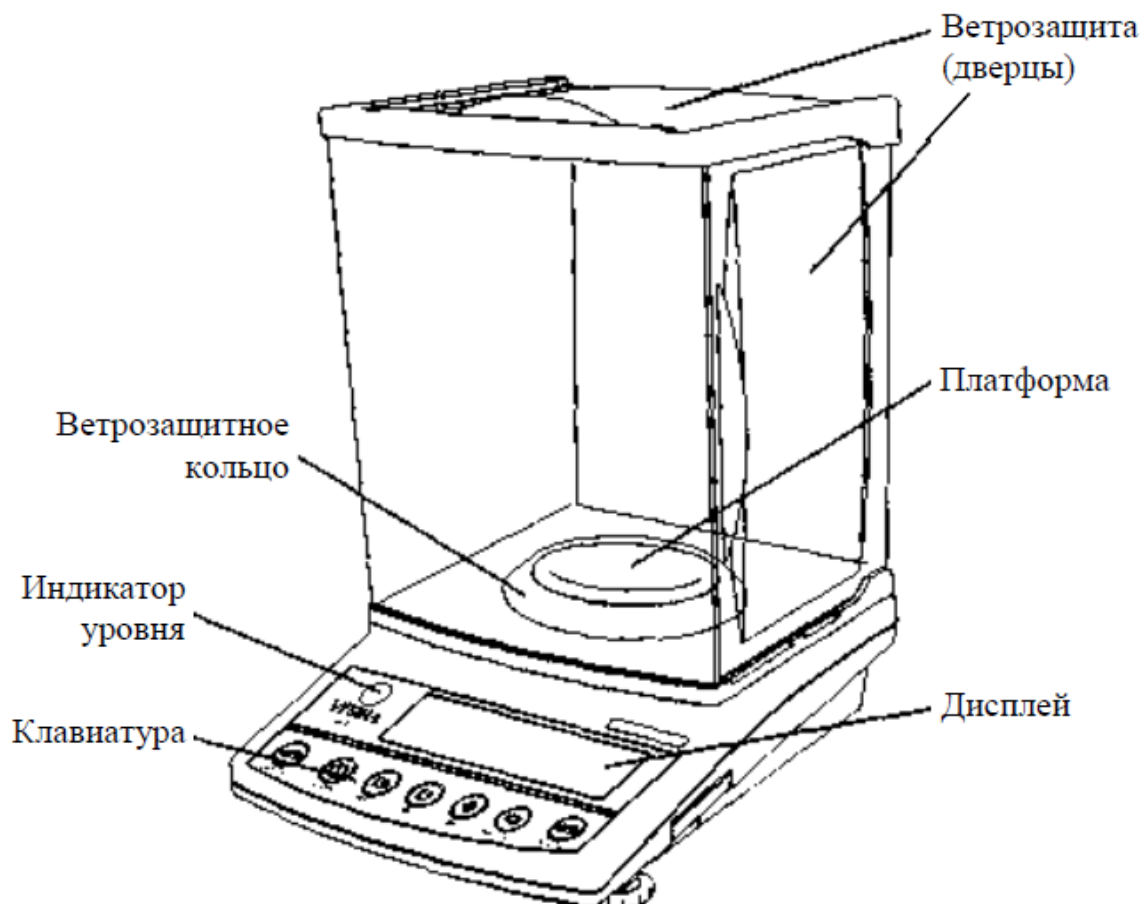
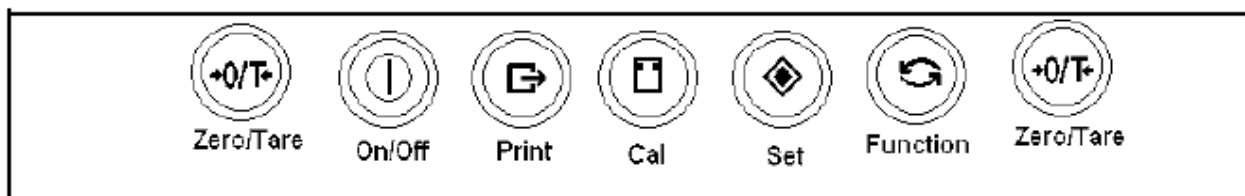


Рис. 12.5. Весы лабораторные электронные тип НТ, НТР (аналитические)



12.6. Клавиатура

“On/Off” - включение и выключение весов;

“Zero/Tare” - установка “нуля” или учёт массы тары.

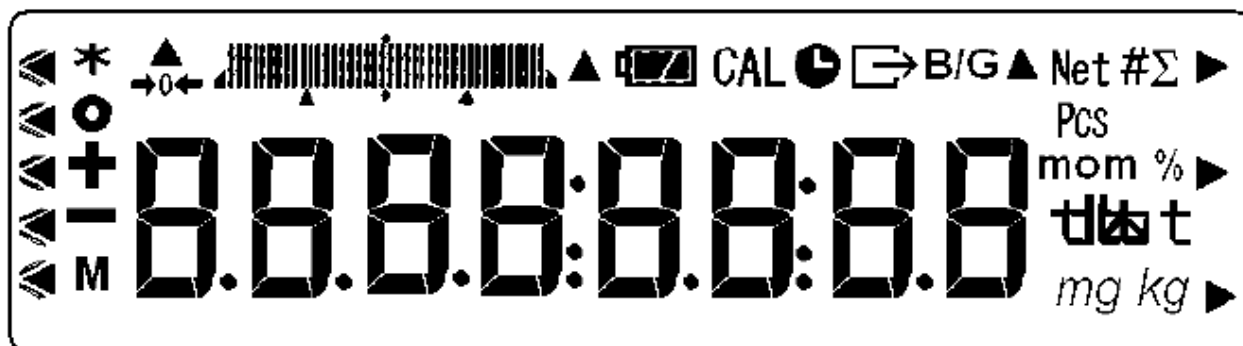


Рис. 12.7. Дисплей

“*” - режим ожидания;

“М” - память;

“→0 ←” - ноль;

“Net” - тара.

Меры предосторожности

Меры предосторожности при работе с весами данного типа аналогичны указанным для весов лабораторных типа JW-1 (см. выше).

Установка уровня весов

Вращая ножки весов, установите пузырёк воздуха в индикаторе уровня (рис. 12.5) в центре круга.

Работа с весами

1. Нажмите кнопку “On/Off”, чтобы включить (выключить) весы. В режиме ожидания на дисплее (рис. 27) весов отображается символ “*”.

2. Установите ноль:

- а) нажмите кнопку Zero/Tare на клавиатуре;
- б) подождите, пока весы стабилизируются (символ “М” на дисплее мигает) и установится “ноль”. После установки нулевой точки на дисплее (рис. 12.7) появится символ “→0 ←”.

3. При взвешивании учитывайте технические возможности весов:

максимальная масса нагрузки - 200 г;

минимальная масса нагрузки - 0,01 г; погрешность $\pm 0,0001$ г.

Взвешивание без тары

Поместите образец на платформу весов и закройте дверцы ветрозащиты (рис. 12.6). При стабильных показаниях на дисплее появится символ “→0←”.

Снимайте показания только при наличии этого символа!

Взвешивание с тарой

1. Поместите тару на платформу весов и закройте дверцы ветрозащиты (рис. 12.5);

2. Нажмите на клавиатуре (рис. 12.6) кнопку “Zero/Tare”. После стабилизации на дисплее (рис. 12.7) появится символ “→0←”. Данная операция называется “учёт массы тары”. Во время её выполнения на дисплее отображается символ “Net”. После выполнения этой операции на дисплее всегда будет отображаться только масса образца (нетто).

3. Поместите взвешиваемый образец в тару.

Нельзя добавлять образец в тару, находящуюся на платформе весов!

4. Тару с образцом установите на платформу весов и закройте дверцы ветрозащиты. Не следует оставлять взвешиваемый объект на платформе в течение длительного времени, так как это может привести к увеличению погрешности взвешивания.

5. Значение массы образца, показываемое на дисплее, запишите в тетрадь.

6. После завершения взвешивания выключите весы, нажав кнопку “On/Off”.

Лабораторная работа №13.

Титриметрический анализ (титриметрия)

Сущность титриметрии

Титриметрический анализ (титриметрия), являющийся разделом количественного анализа, основан на точном измерении количества реагента), израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Под **реагентом** подразумевают твердое, жидкое или газообразное вещество, вступающее в реакцию с определяемым веществом

Титрованием называют постепенное добавление реактива к анализируемому веществу.

Метод разработан французским химиком Гей-Люссак (1778-1850 г). Ранее этот вид анализа называли объемным, поскольку в практике анализа наиболее распространенным способом измерения количества реагента являлось определение объема раствора, израсходованного на реакцию. В настоящее время наряду с измерением объема широко используется измерение и других величин (массы, концентрации, окислительно-восстановительного потенциала и др.).

В основе титриметрического анализа лежит закон химических эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, соответствующих их химическим эквивалентам:

$$v_1 = v_2, \quad (1)$$

где v_1 и v_2 - число молей эквивалентов реагирующих веществ 1 и 2.

Так как $v(\text{в-ва}) = c_{\text{н}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})$, где $c_{\text{н}}$ - молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация), V - объем, то для растворов двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$c_{\text{н}}(\text{в-ва } 1) \cdot V(\text{р-ра } 1) = c_{\text{н}}(\text{в-ва } 2) \cdot V(\text{р-ра } 2). \quad (2)$$

Чаще всего количество реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом, находят по объему использованного раствора, концентрация которого должна быть известна с высокой точностью. Такой раствор называется титрованным или стандартным раствором. Также его называют титрантом или рабочим раствором.

Название “рабочий раствор” не совсем оправдано, так как в широком смысле слова все употребляемые растворы являются “рабочими”.

Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества называют точкой эквивалентности (ТЭ), или точкой стехиометричности.

Таким образом, ТЭ является моментом окончания реакции между

взаимодействующими веществами.

Главной целью титрования является как можно более точное установление ТЭ (момента окончания реакции)

Для фиксирования момента окончания титрования применяют либо вспомогательные вещества - индикаторы, либо физико-химические методы, использующие соответствующие измерительные приборы.

Индикаторы (от лат. *indicare* - показывать, обнаруживать) - вспомогательные вещества, которые дают возможность с известной степенью достоверности установить КТТ по изменению их окраски или вызывают какой-либо другой наблюдаемый эффект.

Установленный на практике момент окончания реакции называют конечной точкой титрования (КТТ).

КТТ в принципе не совпадает с ТЭ вследствие наличия погрешностей в анализе.

В некоторых случаях КТТ устанавливают визуально по изменению окраски раствора одного из реагирующих веществ в момент окончания реакции, по появлению помутнения или по изменению окраски раствора, вызываемой образованием продукта реакции (безиндикаторный метод).

При правильном выборе способа фиксации и условий титрования КТТ может приближаться к ТЭ. Чем больше разница между ТЭ и КТТ, тем больше погрешность титрования.

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны отвечать следующим требованиям:

- 1) быть строго стехиометричными;
- 2) протекать с высокой скоростью;
- 3) протекать количественно, то есть константа равновесия должна иметь большие значения;
- 4) должен существовать способ установления КТТ;
- 5) должны отсутствовать побочные реакции;
- 6) посторонние вещества, присутствующие в растворе, не должны

мешать основной реакции.

К достоинствам титриметрического анализа относятся:

- высокая точность (относительная погрешность титриметрического метода 0,1-0,5%);
- быстрота выполнения;
- возможность определения как больших, так и сравнительно малых количеств веществ (концентрация определяемого вещества составляет 0,001-0,1 н.);
- возможность автоматизации процесса титрования.

Растворы в титриметрии

Классификация растворов

Растворы - это однородные системы переменного состава, образованные из двух или более веществ (компонентов).

Компонент, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора, называется растворителем. Если таких компонентов несколько, то растворителем считается преобладающий компонент. В количественном анализе обычно используют растворы, в которых растворителем является вода (водные растворы).

В титриметрии различают два типа рабочих растворов: стандартные и стандартизированные.

Стандартные (приготовленные, титрованные) растворы имеют точно известную концентрацию сразу после приготовления.

Их получают растворением точно известной массы (навески) реагента с последующим добавлением растворителя до определенного объема, а также из фиксаналов (стандарт-титров).

Для приготовления стандартных растворов могут быть использованы только те вещества, которые:

- 1) являются химически чистыми;
- 2) имеют состав, строго соответствующий химической формуле;
- 3) устойчивы при хранении как в твердом виде, так и в растворе;

- 4) достаточно хорошо растворяются;
- 5) обладают по возможности большой молекулярной массой для уменьшения влияния погрешности взвешивания.

Стандартизированные (установленные) растворы имеют сразу после приготовления приблизительную, неточную концентрацию, которую затем уточняют дополнительно.

Их обычно готовят из навески вещества, взятой на технических весах, или разбавлением более концентрированных растворов. Точную концентрацию стандартизированного раствора устанавливают титрованием с помощью соответствующего стандартного раствора, то есть проводят стандартизацию раствора.

Раствор, содержащий 1 моль эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора, называют одномолярным раствором эквивалента этого вещества или однонормальным раствором. Наряду с обозначением единицы измерения молярной концентрации эквивалента “моль/л” допускается сокращение “н.”: запись “0.1 н. H₂SO₄” означает “с (1/2H₂SO₄) = 0.1 моль/л”.

Сокращенная форма записи молярной концентрации эквивалента (нормальной концентрации), на примере растворов серной кислоты:

- 1 н. H₂SO₄ - однонормальный раствор серной кислоты;
- 0,1 н. H₂SO₄ - децинормальный раствор серной кислоты;
- 0,01 н. H₂SO₄ - сантинормальный раствор серной кислоты;
- 0,001 н. H₂SO₄ - миллинормальный раствор серной кислоты.

Методы титриметрического анализа

Титриметрические методы можно классифицировать по типу химических реакций, применяемых для определения веществ, и по способам (приемам) титрования.

В зависимости от типа реакции, используемой в титриметрическом анализе, различают следующие методы:

1. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации), основанное

на реакции нейтрализации:



Этим методом определяют количество кислот, оснований, гидролизующихся солей, их смесей, а также решают ряд других практических задач, связанных с реакцией нейтрализации.

2. Комплексометрическое титрование (комплексометрия), основанное на реакциях образования малодиссоциированных комплексов.

Этим методом количественно определяют различные катионы (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} и др.) и анионы (F^- , Cl^- , CN^- и др.), способные вступать в реакции комплексообразования.

Особое место в комплексометрическом титровании занимает комплексонометрическое титрование (комплексонометрия, или хелатометрия), основанное на применении органических реагентов - комплексонов. Последние представляют собой аминополикарбоновые кислоты и их производные и способны образовывать устойчивые комплексы с определяемыми ионами. Наиболее важным является применение комплексонов для титриметрического определения катионов металлов.

3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия), основанное на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Данный вид титрования используют для количественного определения различных окислителей (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} , I_2 и др.) и восстановителей ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , Fe^{2+} и др.). К числу наиболее применяемых методов окислительно-восстановительного титрования относятся:

а) перманганатометрическое титрование (перманганатометрия), использующее в качестве титранта раствор перманганата калия KMnO_4 , выполняющего роль окислителя;

б) йодометрическое титрование (йодометрия), основанное на свойствах свободного иода I_2 как окислителя и иодида I^- как восстановителя.

4. Осадительное титрование, основанное на реакциях образования малорастворимых соединений (осадков).

Наиболее широко применяют аргентометрию, основанную на применении стандартного раствора нитрата серебра AgNO_3 , образующего малорастворимые соединения с определяемыми ионами. В частности, титрованием раствором AgNO_3 проводят количественное определение Cl^- и Br^- (метод Мора), Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- (метод Фольгарда).

Каждый из указанных выше методов титрования имеет свои особенности, связанные с приготовлением и свойствами используемых растворов, погрешностями определения, способами фиксации КТТ и практическим применением, которые рассматриваются в соответствующих разделах.

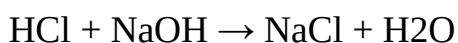
В зависимости от способа (приема) титрования различают:

1. Прямое титрование, при котором титруемый раствор (титрант) непосредственно приливают (по каплям) к раствору определяемого вещества.

Данный способ используют, если между реагентом в титрованном растворе и определяемым веществом непосредственно протекает химическая реакция, отвечающая требованиям к аналитическим реакциям для титриметрии.

Пример:

Определение содержания HCl с помощью реагента NaOH



2. Обратное титрование (титрование по остатку), заключающееся в титровании не самого определяемого вещества, а остатка прореагировавшего с ним реактива.

В этом случае используют два титрованных раствора разных реагентов. Сначала к исследуемому раствору добавляют точно измеренный объем раствора первого реагента, взятого заведомо в избытке, и реагирующего с определяемым веществом в эквивалентном количестве. Остаток (не вступившую в реакцию часть) первого реагента оттитровывают стандартным раствором второго реагента.

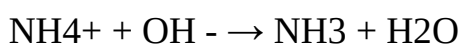
Обратное титрование используют, когда прямое титрование по каким-либо

причинам затруднено или невозможно. В частности, если мала скорость реакции определяемого вещества с реагентом, имеются побочные процессы, невозможно подобрать соответствующий индикатор, или титрант непосредственно не взаимодействует с определяемым веществом.

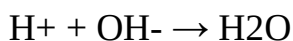
Пример:

Определение содержания катиона аммония в растворе, содержащем хлорид аммония NH_4Cl .

К раствору добавляют точно известный объем стандартного раствора щелочи (NaOH), взятого в избытке



Остаток не вступившей в реакцию щелочи оттитровывают стандартным раствором кислоты (HCl)



3. Заместительное титрование (титрование заместителя), основанное на образовании продукта стехиометрической реакции между определяемым веществом и вспомогательным реагентом.

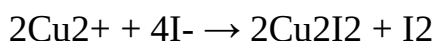
При этом концентрация вспомогательного вещества особого значения не имеет. Получающийся в результате в эквивалентном количестве продукт оттитровывают стандартным раствором подходящего реагента.

Титрование заместителя используют, если непосредственная реакция определяемого вещества с титрантом нестехиометрична, протекает медленно, определяемое вещество неустойчиво, трудно установить КТТ и т. д.

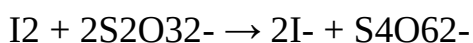
Пример:

Определение содержания меди в растворе с помощью вспомогательного реагента KI .

К определяемому раствору добавляют иодид калия



Выделившийся в эквивалентном количестве иод I_2 оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



При выполнении анализов титрование проводят методом пипетирования и методом отдельных навесок.

В методе пипетирования титрованию подвергают определенный объем (аликвоту) приготовленного в мерной колбе исследуемого раствора, который помещают в титровальную колбу.

В методе отдельных навесок титрованию подвергают раствор, в котором растворена точная навеска исследуемого вещества, рассчитанная на одно титрование.

По сравнению с методом пипетирования метод отдельных навесок более трудоемкий, так как требует постоянных взвешиваний вещества, но и более точный вследствие отсутствия ошибок, связанных с измерением объема.

2.4. Кривые титрования

Важной характеристикой титриметрических методов являются кривые титрования, представляющие собой графическую зависимость какого-либо свойства раствора (связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта реакции) и изменяющегося в ходе титрования, от состава раствора. Различают теоретические кривые титрования и экспериментальные.

Теоретический расчет кривых титрования проводят по данным о константах равновесия реакций, протекающих при титровании, и об исходных концентрациях реагирующих веществ. На основании кривой титрования, построенной теоретически, судят о возможности проведения титрования с заданной точностью.

Экспериментальные кривые титрования получают, строя график зависимости какого-либо свойства системы (pH , оптическая плотность, диффузионный ток и т.д.), измеряемого в ходе титрования, от объема добавленного титранта.

По оси ординат обычно откладывают параметр системы, связанный с концентрацией вещества и меняющийся в ходе титрования. По оси абсцисс откладывают объем добавленного титранта или степень оттитрованности, то

есть отношение количества оттитрованного в данный момент вещества к исходному количеству этого вещества.

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, наглядно проследить за ходом титрования, оценить погрешность. Кривые титрования можно строить либо в величинах непосредственно измеряемых физико-химических параметров, либо в их логарифмических зависимостях.

Кривая титрования является важнейшей количественной характеристикой процесса титрования.

2.5. Условия титрования

Получение надежных результатов титриметрического анализа обеспечивается при строгом соблюдении определенных условий титрования:

- Место проведения титрования должно быть тщательно подготовлено и хорошо освещено.

- Используемая химическая посуда должна быть тщательно вымыта, а приборы точно откалиброваны перед началом титрования.

- Применяемые химические реактивы, дистиллированная или деионизированная вода должны удовлетворять предъявляемым к ним требованиям во избежание получения искаженных результатов анализа.

- Процесс титрования должен сопровождаться тщательным и непрерывным перемешиванием титруемого раствора (вручную или с помощью специальных мешалок).

- Титрование должно завершаться быстро (в течение 5-10 минут) и протекать в строго контролируемых условиях (температура, pH и др.).

- Выбранный способ (индикаторный или инструментальный) должен обеспечивать как можно более четкую и надежную фиксацию КТТ.

- Титры применяемых стандартных растворов должны быть тщательно установлены или проверены перед титрованием.

- При титровании следует применять тот же индикатор, что и при стандартизации рабочего раствора.

- При использовании индикатора следует титровать до появления одного и того же оттенка окраски раствора.

- Все параллельные титрования необходимо заканчивать в течение одного рабочего дня. Переносить параллельные титрования на следующий день возможно только при условии, что титры стандартных растворов не изменятся. В противном случае следует заново проверить титры этих растворов.

Контрольные вопросы

1. Какой стехиометрический закон лежит в основе титриметрического анализа?

2. Какие типы реакций используют в титриметрическом анализе и каковы требования к ним?

3. Что называют титрованием, титрантом, аликвотой?

4. Что такое точка эквивалентности и конечная точка титрования? Каковы методы определения КТТ?

5. Какие типы растворов используют в титриметрическом анализе? Как их приготавливают?

6. Какой раствор называют титрованным? В чем заключается процедура стандартизации раствора?

7. Какие требования предъявляются к веществам, используемым для приготовления стандартных растворов?

8. Как выражают концентрацию растворов в титриметрическом анализе? Сколько значащих цифр должны содержать численные значения этих концентраций?

9. Что называют эквивалентом, фактором эквивалентности, молярной массой эквивалента? Как определяют эти величины в реакциях кислотно-основного взаимодействия и в реакциях окисления-восстановления?

10. Какую величину называют “титром по определяемому веществу” и для чего ее используют? Как связан титр по определяемому веществу с молярной концентрацией эквивалента (нормальной концентрацией)?

11. Что такое прямое, обратное и заместительное титрование? Что определяет выбор приема (способа) титрования?

12. Что называется кривой титрования? Для какой цели строят кривые титрования?

13. Перечислите основные условия, необходимые для проведения титрования.

Работа 1

Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Реактивы:

- Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Посуда:

- Часовое стекло.
- Мерная колба (250 мл).
- Воронка.
- Промывалка.

Выполнение работы.

1. Расчет навески.

Массу щавелевой кислоты, необходимой для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора, рассчитывают, исходя из формулы

$$c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{р-ра})}, \text{ моль/л,}$$

где $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ - масса щавелевой кислоты, г;

$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ - молярная масса эквивалента щавелевой кислоты, г/моль;

$V(\text{р-ра})$ - объем раствора, л.

Молярная масса эквивалента щавелевой кислоты равна

$M_{\text{Эоад.вд}} = 2M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, г/моль,

где $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ - молярная масса щавелевой кислоты, г/моль.

Таким образом, конечное выражение для массы навески щавелевой

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{р-ра}), \text{ г.}$$

2. Взвешивание навески.

Щавелевую кислоту взвешивают на часовом стекле, применяя для приблизительного измерения массы технические, а для точного - аналитические весы. Итоговая масса навески может отличаться от рассчитанной в п.1, но не более, чем на 0,05 г.

Порядок взвешивания с использованием теххимических (рис. 21, а) и аналитических типа АДВ-200 (рис. 21, б) весов:

- а) масса часового стекла на технических весах г
- б) масса часового стекла на аналитических весах (m_1) г
- в) масса часового стекла с навеской щавелевой кислоты на технических весах г
- г) масса часового стекла с навеской щавелевой кислоты на аналитических весах (m_2) г
- д) масса навески щавелевой кислоты, $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = m_2 - m_1$
г

Измерение массы на технических весах проводят с точностью до 0,01 г, а на аналитических весах до 0,0001 г.

Порядок взвешивания с использованием электронных технических весов типа JW-1 (рис. 23) и аналитических типа НТ, НТР (рис. 25):

- е) масса часового стекла на технических весах г
- ж) масса часового стекла на аналитических весах г
- з) масса навески щавелевой кислоты на технических весах г
- и) масса навески щавелевой кислоты $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ на аналитических весах г

3. Приготовление раствора.

Перед приготовлением раствора вся используемая посуда должна быть тщательно вымыта

- В мерную колбу вставить воронку. Диаметр воронки должен быть больше диаметра часового стекла.

- Осторожно ссыпать навеску с часового стекла через воронку в мерную колбу (можно слегка постукивать стеклом о внутреннюю поверхность воронки). С помощью промывалки тщательно обмыть часовое стекло над воронкой дистиллированной водой из промывалки, а затем поверхность воронки, начиная с ее краев.

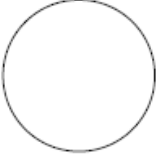
- Долить в мерную колбу дистиллированной воды приблизительно до половины ее объема.

- Содержимое мерной колбы осторожно перемешать круговыми движениями до полного растворения щавелевой кислоты.

- Добавить в мерную колбу дистиллированной воды до кольцевой метки. Последние порции воды прибавлять капельной пипеткой до тех пор, пока нижняя поверхность вогнутого мениска не сольется с линией кольцевой метки, нанесенной на мерную колбу. При этом мерную колбу следует держать за верхнюю часть горла (выше кольцевой метки) так, чтобы метка находилась на уровне глаз (рис. 3). Если воды будет прилито больше, чем следует, то нужно вновь повторить весь процесс приготовления раствора.

- Отверстие мерной колбы закрыть чистой пробкой и тщательно перемешать приготовленный раствор, переворачивая колбу вверх-вниз (не менее 10 раз).

- Слянку для хранения раствора дважды ополоснуть небольшим количеством приготовленного раствора щавелевой кислоты, перелить его в склянку (без использования воронки!), закрыть пробкой и надеть на горлышко склянки этикетку:



линия сгиба

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1н.

Фамилия И.О.

Факультет, курс,
подгруппа

Дата

4. Вычисления.

По результатам взвешивания проводят расчет титра и молярной концентрации эквивалента стандартного раствора щавелевой кислоты:

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V(\text{р-ра})}, \text{ г/мл};$$

$$c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль/л.}$$

Значения титра и молярной концентрации эквивалента (нормальной концентрации) должны быть вычислены с точностью до четырех значащих цифр.

Работа 2

Приготовление раствора гидроксида натрия NaOH с концентрацией приблизительно 0,1 н.

Реактивы:

- Раствор гидроксида натрия (исходный).

Приборы:

- Ареометр.

Посуда:

- Мерные цилиндры (25 мл, 250 мл).

Выполнение работы.

1. Расчет объема исходного раствора.

- Расчет массы гидроксида натрия, необходимого для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора (р-р 2), проводят аналогично расчету в п. 1 работы 1:

$$m(\text{NaOH}) = c_n(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{р-ра } 2), \text{ г},$$

где $m(\text{NaOH})$ - масса гидроксида натрия, г;

$M_{\text{Э}}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})$ - молярная масса эквивалента гидроксида натрия, г/моль;

$V(\text{р-ра } 2)$ - расчетный объем приготовленного раствора, л.

- Для дальнейших вычислений нужно определить плотность исходного раствора (р-р 1) гидроксида натрия с помощью ареометра. Для этого в мерный цилиндр объемом 250 мл наливают исходный раствор гидроксида натрия и опускают в него ареометр. Записывают измеренную величину плотности исходного раствора. Затем по таблице плотностей (Приложение Б, табл. Б.1) находят массовую долю гидроксида натрия в исходном растворе.

- Вычисляют массу исходного раствора гидроксида натрия, который содержит расчетную массу гидроксида натрия

$$m(\text{р-ра } 1) = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100\%}{\omega(\text{NaOH})}, \text{ г},$$

где $m(\text{р-ра } 1)$ - масса исходного раствора гидроксида натрия;

$\omega(\text{NaOH})$ - массовая доля гидроксида натрия в исходном растворе, %.

- Пересчитывают массу исходного раствора на его объем

$$V(\text{р-ра } 1) = \frac{m(\text{р-ра } 1)}{d(\text{р-ра } 1)}, \text{ мл},$$

где $V(\text{р-ра } 1)$ - объем исходного раствора гидроксида натрия;

$d(\text{р-ра } 1)$ - плотность исходного раствора гидроксида натрия, г/см³.

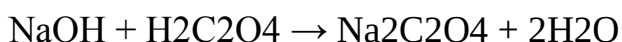
2. Приготовление раствора NaOH.

С помощью мерного цилиндра объемом 25 мл отмерить рассчитанный объем исходного раствора $V(p\text{-ра } 1)$ и перенести его в мерный цилиндр объемом 250 мл. Долить в этот цилиндр дистиллированную воду до метки и перелить приготовленный раствор в склянку для хранения, прикрепив на нее соответствующую этикетку. Этикетка должна быть надписана аналогично этикетке для щавелевой кислоты (см. п. 3 работы 1).

Работа 3

Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте

Стандартизация раствора гидроксида натрия основана на титровании точного объема (аликвоты) стандартного раствора щавелевой кислоты раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина в соответствии с уравнением реакции



Реактивы:

- Стандартный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- Стандартизируемый раствор NaOH.
- Фенолфталеин, 0,1%-й спиртовой раствор.

Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (10 мл).
- Колба коническая (100 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Заполнить бюретку раствором щелочи. Установить “нулевую” точку.
- Отобрать пипеткой аликвоту стандартного раствора щавелевой кислоты и перенести ее в коническую колбу для титрования. Добавить в колбу 1-2 капли фенолфталеина.
- Провести титрование. По мере приближения к КТТ замедлять титрование

и закончить его при появлении бледно-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 15-20 секунд (при постоянном перемешивании). Отсчет объема титранта производить с точностью до 0,01 мл. Титрование повторять до получения не менее трех сходящихся результатов измерения объема титранта (разница между наибольшим и наименьшим значениями не должна превышать 0,1 мл).

- Все результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V_{ЖА}$, мл	Объем титранта V_{NaOH} , мл

2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема титранта как среднее арифметическое из сходящихся результатов титрования

$$V_{\text{ср}}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n}, \text{ мл},$$

где $V_{\text{ср}}(\text{NaOH})$ - средний объем титранта;

$V_1, V_2, \dots, V_n$ - сходящиеся результаты измерения объема титранта;

n - общее число сходящихся результатов.

Рассчитать молярную концентрацию эквивалента (нормальную концентрацию) раствора гидроксида натрия

$$c_{\text{н}}(\text{NaOH}) = \frac{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{ср}}(\text{NaOH})}, \text{ моль/л},$$

где $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ - объем аликвоты раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

$c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ - нормальная концентрация р-ра $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, рассчитанная в работе 1.

- Рассчитать титр раствора гидроксида натрия

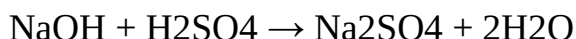
$$T(\text{NaOH}) = \frac{M_{\text{э}}(\text{NaOH}) \cdot c_{\text{н}}(\text{NaOH})}{1000}, \text{ г/мл},$$

где $M^{\text{NaOH}} = M(\text{NaOH})$ -молярная масса эквивалента гидроксида натрия, г/моль.

Работа 4

Определение серной кислоты в растворе (контрольная задача)

Определение серной кислоты производят с помощью титрования стандартизированным (в работе 3) раствором гидроксида натрия



Цель работы - определение массы серной кислоты H_2SO_4 в исследуемом растворе.

Реактивы:

- Гидроксид натрия NaOH , стандартизированный раствор.
- Фенолфталеин, 0,1%-й спиртовой раствор.

Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Колба коническая (100 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Заполнить бюретку раствором гидроксида натрия.
- Получить у преподавателя аликвоту раствора серной кислоты, к которой добавить 1-2 капли фенолфталеина.

• Провести титрование раствора серной кислоты раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 20-30 секунд. Титрование повторить до получения трех сходящихся величин объема титранта.

- Все результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем титранта V_{NaOH} , мл

2. Вычисления.

• Рассчитать величину среднего объема титранта из сходящихся результатов титрования

$$V_{\text{ср}}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n}, \text{ мл.}$$

• Расчет массы серной кислоты проводят, рассчитав предварительно молярную массу эквивалента серной кислоты $M_{\text{Э}}(\text{H}^+\text{O}_4)$ Для данной реакции. Массу серной кислоты в аликвоте исследуемого раствора вычисляют по формуле

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{V_{\text{ср}}(\text{NaOH}) \cdot T(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{Э}}(\text{NaOH})}, \text{ г,}$$

где $T(\text{NaOH})$ - титр раствора NaOH (г/мл), определенный в работе 3.

3. Расчет относительной погрешности.

Относительную погрешность определения массы серной кислоты в растворе вычисляют по формуле

$$\delta_{\%} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) - \mu}{\mu} \cdot 100\%,$$

где δ - истинное значение массы H_2SO_4 в полученной аликвоте (указывается преподавателем).

Контрольные вопросы

1. В чем сущность кислотно-основного титрования?
2. Что представляет собой кривая кислотно-основного титрования и для чего ее используют?
3. Что такое кислотно-основные индикаторы и какова их химическая природа?
4. В чем заключается сущность ионно-хромофорной теории индикаторов? Что такое хромофоры и ауксохромы?
5. Что называют областью перехода и показателем титрования индикатора?

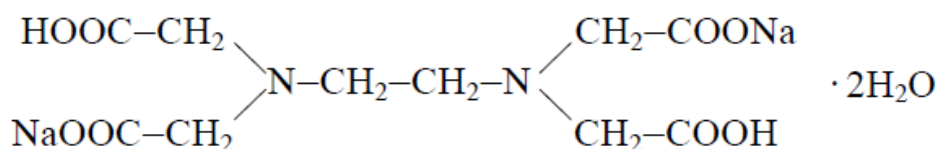
6. Что называют скачком титрования и какие факторы влияют на его величину?
7. Как выбирают индикатор в кислотно-основном титровании?
8. Почему при кислотно-основном титровании pH в точке эквивалентности не всегда равен 7?
9. Как влияет основность кислот на вид кривых титрования? Сколько скачков титрования должно быть на кривой титрования раствора H_3PO_4 раствором $NaOH$?
10. Охарактеризуйте кривую титрования карбоната натрия и выбор индикатора для титрования этой соли.
11. Какое количество кислотно-основного индикатора следует брать для титрования и почему?
12. Как влияет порядок сливания растворов на выбор индикатора в кислотно-основном титровании? Что такое титрование со “свидетелем” и для чего оно используется?
13. Какие из перечисленных растворов являются установленными, а какие - приготовленными:
- а) $NaOH$; в) HCl ;
 - б) Na_2CO_3 ; г) $H_2C_2O_4$?
14. Какой вид имеет кривая титрования:
- а) раствора $NaOH$ раствором HCl ;
 - б) раствора CH_3COOH раствором $NaOH$?
15. Что такое временная жесткость воды и как она определяется?
16. Какие основные типы ошибок характерны для кислотно-основного титрования?

Лабораторная работа №14.

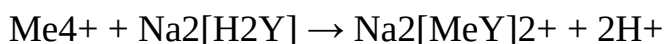
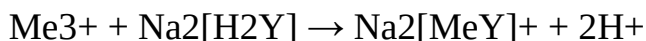
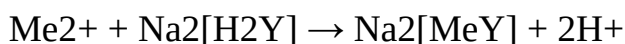
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ)

Сущность комплексонометрии

Комплексонометрическое титрование (комплексонометрия, хелатометрия) основано на реакциях образования прочных комплексных соединений между катионами металлов, являющихся комплексообразователями и хелатообразующими органическими соединениями, называемыми комплексонами. Комплексоны - это аминополикарбоновые кислоты и их соли. Важнейшим представителем комплексонов является этилендиаминтетраацетат натрия (комплексон III, трилон Б), сокращенно обозначаемый как Na-ЭДТА или $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$:



Комплексные соединения, образуемые при взаимодействии катионов металлов с комплексонами, называют комплексонатами. Комплексон III содержит шесть донорных атомов, поэтому в комплексах проявляет себя как гексадентатный лиганд. При его взаимодействии с двух-, трех- и четырехзарядными катионами металлов, как правило, образуются соединения с эквимольным (1:1) отношением комплексообразователя и лиганда:



Более высокая прочность комплексонатов по сравнению с комплексными соединениями, построенными с участием монодентатных лигандов, обусловлена тем, что катион металла входит в состав хелатных циклов.

Индикаторы в комплексонометрии

При комплексонометрическом титровании конечную точку титрования

обычно устанавливают с помощью металлоиндикаторов, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения.

Наиболее применимы индикаторы, представляющие собой органические соединения с собственной окраской, которая обусловлена наличием в их молекулах хромофорных групп. При образовании комплексных соединений с катионами металлов такие индикаторы изменяют свою окраску и называются металлохромными. К числу наиболее распространенных металлохромных индикаторов относятся хромоген черный специальный (эриохром черный Т) и мурексид.

При титровании трилоном Б окрашенные комплексы катионов металлов с металлоиндикаторами разрушаются. Ионы металлов связываются трилоном Б в более устойчивые и неокрашенные комплексные соединения, а анионы индикатора переходят в раствор, сообщая ему собственную окраску.

Хромоген черный с катионами металлов образует комплексные соединения, главным образом, красного цвета. При разрушении их трилоном Б в щелочной среде высвобождается окрашенная в синий цвет анионная форма индикатора. Наиболее четкий переход окраски наблюдается при $pH = 8 - 10$, поэтому титрование проводят с добавлением аммиачного буфера.

Мурексид в щелочной среде с катионами металлов образует интенсивно окрашенные комплексы розового цвета (с ионами Ca^{2+}) и желтого цвета (с ионами CO^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). Анионы индикатора мурексида имеют сине-фиолетовую окраску.

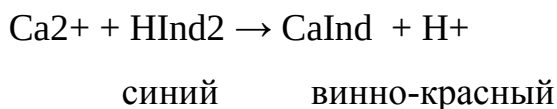
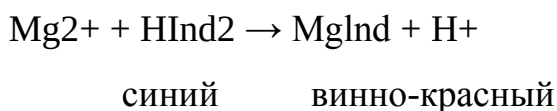
Металлоиндикаторы используют в виде их твердой смеси с наполнителем ($NaCl$, Na_2SO_4) в соотношении 1:100 (по массе), растертой до пылеобразного состояния.

Работа 1

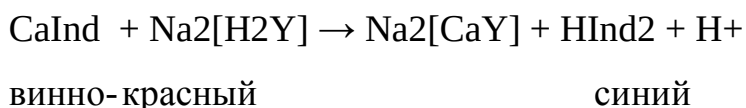
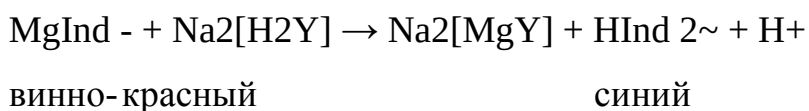
Определение общей жесткости воды Общая жесткость воды в основном обусловлена наличием в ней солей кальция и магния: гидрокарбонатов $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$, сульфатов ($CaSO_4$, $MgSO_4$), хлоридов ($MgCl_2$,

CaCl₂), нитратов (Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂).

Комплексонометрическое определение общей жесткости проводят с индикатором хромогеном черным. Анион этого индикатора, обозначаемый как HInd₂⁻, имеет в щелочной среде синюю окраску. С катионами магния и кальция хромоген черный образует комплексы винно-красного цвета:



Константы устойчивости комплексов хромогена черного с катионами магния и кальция соответственно равны $1 \cdot 10^7$ и $2,6 \cdot 10^6$. При титровании эти комплексы разрушаются и образуются более устойчивые бесцветные комплексы катионов магния и кальция с трилоном Б. Константы устойчивости комплексов катионов Mg²⁺ и Ca²⁺ с трилоном Б равны соответственно $5 \cdot 10^8$ и $3,7 \cdot 10^7$. В точке эквивалентности винно-красная окраска раствора изменяется на синюю вследствие накопления анионов индикатора HInd²⁻:



Образование комплексов магния и кальция происходит в щелочной среде, поэтому титрование проводят в интервале pH = 9 -10. Для поддержания данного значения pH используют аммиачный буферный раствор.

Реактивы:

- Трилон Б, 0,05 н. раствор.
- Аммиачный буферный раствор.
- Хромоген черный.

Посуда:

- Бюретка (25 мл).

- Колба коническая (250 мл).
- Мерные цилиндры (10 мл, 100 мл).

Выполнение работы.

- Бюретку заполнить раствором трилона Б.

• Мерным цилиндром отмерить 100 мл водопроводной воды и перенести ее в титровальную колбу объемом 250 мл, добавить 6 мл аммиачного буферного раствора, также измеренного мерным цилиндром. Внести в титровальную колбу хромоген черный (на кончике шпателя). Тщательно размешать до полного растворения частиц индикатора.

• Титровать воду раствором трилона Б до изменения окраски из винно-красной в фиолетовую, а далее медленно по каплям (тщательно перемешивая) до перехода фиолетовой окраски в синюю. Титрование лучше проводить в присутствии “свидетеля”.

- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{воды})$, мл	Объем титранта $V(\text{трилона Б})$, мл

2. Вычисления.

• Рассчитать величину среднего объема раствора титранта $V_{\text{ср}}(\text{трилона Б})$, пошедшего на титрование.

- Общую жесткость воды вычислить по формуле

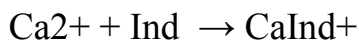
$$J_{\text{общ}} = \frac{c_{\text{н}}(\text{трилона Б}) \cdot V_{\text{ср}}(\text{трилона Б}) \cdot 1000}{V(\text{воды})}, \text{ ммоль/л.}$$

• Постоянную жесткость воды рассчитать как разность между общей и найденной ранее карбонатной жесткостью.

$$J_{\text{пост}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{карб}}, \text{ ммоль/л.}$$

Определение кальция в воде

Определение кальция проводят в присутствии индикатора мурексида в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 12$). В основе определения лежат следующие реакции:



синие-фиолетовый розовый



розовый

синие-фиолетовый

Реактивы:

- Трилон Б, 0,05 н. раствор.
- Гидроксид натрия NaOH, 2 н. раствор.
- Мурексид.

Посуда:

- Бюретка (25 мл)
- Колба коническая (250 мл)
- Мерные цилиндры (10 мл, 100 мл)

Выполнение работы.

- Бюретку заполнить раствором трилона Б.
- Мерным цилиндром отмерить 100 мл водопроводной воды и перенести в титровальную колбу, добавить 5 мл 2 н. раствора NaOH, также измеренного мерным цилиндром, и индикатор мурексид (на кончике шпателя). Тщательно размешать до полного растворения индикатора.

• Титровать воду раствором трилона Б до изменения окраски из розовой в синие-фиолетовую. Вблизи КТТ титрант добавлять медленно по каплям и тщательно перемешивать. Титрование лучше проводить в присутствии “свидетеля”.

Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{волы})$ мл	Объем титранта $V(\text{трилона Б})$ мл

2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора титранта $V_{\text{ср}}$ (трилона Б), пошедшего на титрование.

- Содержание кальция в водопроводной воде вычислить по формуле

$$Ж_{\text{Ca}} = \frac{c_{\text{н}}(\text{трилона Б}) \cdot V_{\text{ср}}(\text{трилона Б}) \cdot 1000}{V(\text{воды})}, \text{ ммоль/л.}$$

Контрольные вопросы

1. В чем сущность комплексонометрического титрования?
2. Какие соединения называют комплексными?
3. Какие равновесия имеют место в растворах комплексных соединений? Что такое константа устойчивости комплексного соединения?
4. Что такое дентатность лиганда и чем она определяется? Приведите примеры моно- и полидентатных лигандов.
5. Что такое комплексоны и для чего их применяют? Что такое хелатные комплексы?
6. Как устанавливают конечную точку титрования в комплексонометрии? Что такое металлоиндикаторы?
7. Почему в комплексонометрии большое значение имеет величина pH раствора?
8. Что такое трилон Б? Как приготовить раствор трилона Б и провести его стандартизацию?
9. В чем заключается метод определения общей жесткости воды с помощью комплексона III?
10. Как устанавливают конечную точку титрования в комплексонометрии? Что такое металлоиндикаторы?
11. От чего зависит величина скачка титрования в методах комплексонометрии?
12. С чем связано появление синей окраски раствора при комплексонометрическом определении с индикатором эриохромом черным Т в щелочной среде?

Лабораторная работа №15.

Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)

Сущность окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия) основано на реакциях, сопровождающихся переходом электронов от вещества-восстановителя к веществу- окислителю.

Простейшую окислительно-восстановительную реакцию можно представить схемой



где Ox1, Red1, Ox2 и Red2 - соответственно окисленные и восстановленные формы первого и второго вещества.

Восстановленная форма первого вещества Red1 , отдавая электроны, переходит в окисленную форму того же вещества Ox1. Обе эти формы образуют единую окислительно-восстановительную пару (редокспару) Ox1/Red1.

Окисленная форма второго вещества Ox2, принимая электроны, переходит в восстановленную форму Red2 того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару Ox2 / Red2. В любой окислительно-восстановительной реакции как минимум участвуют две редокс-пары.

Окислители и восстановители, а, следовательно, и окислительно-восстановительные пары различаются между собой по силе, то есть по химической активности. Сильные окислители обладают резко выраженным свойством присоединять электроны, которые они способны отнимать у восстановителей, в том числе и сравнительно слабых, то есть отдающих свои

электроны с трудом. У слабых окислителей способность присоединять электроны выражена значительно слабее. Поэтому такие окислители могут окислять только более сильные восстановители, то есть легко отдающие свои электроны.

Количественной характеристикой химической активности окислительно-

восстановительных пар является величина окислительно-восстановительного потенциала (редокс-потенциала). Редокс-потенциал (E) равен электродвижущей силе (ЭДС) гальванического элемента, составленного из некоторого электрода сравнения и соответствующей редокс-пары.

Потенциал редокс-пары в стандартном состоянии, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду, называют стандартным окислительно-восстановительным потенциалом (E°). Потенциал стандартного водородного электрода принимают равным 0 В.

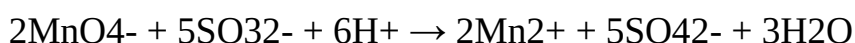
По величине E° оценивают химическую активность окислительно-восстановительных пар: чем меньше стандартный редокс-потенциал данной пары, тем более сильным восстановителем является ее восстановленная форма и более слабым окислителем является ее окисленная форма. Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых редокс-пар приведены в табл. Б.3 (см. Приложение Б).

Окислители с большим потенциалом способны окислять любой из восстановителей с меньшим потенциалом. Точно также восстановители с меньшим потенциалом способны восстанавливать окислители с большим потенциалом.

Отсюда следует, что окислительно-восстановительные реакции протекают в направлении образования менее активных окислителей и восстановителей по сравнению с исходными.

Пример.

Из табл. Б.3 Приложения Б следует, что в кислой среде $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52$ В и $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,17$ В. Следовательно, ионы MnO_4^- может окислять ионы SO_3^{2-} в соответствии с уравнением реакции, идущей в направлении



В процессе окислительно-восстановительного титрования происходит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы за счет изменения соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм.

Для обнаружения конечной точки титрования в редоксметрии используют:

- безиндикаторное титрование - визуально, по исчезновению или появлению собственной окраски титранта или титруемого вещества;
- окислительно-восстановительные или специфические индикаторы;
- инструментальные методы.

Методы окислительно-восстановительного титрования

Перманганатометрическое титрование (перманганатометрия)

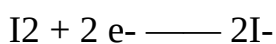
Перманганатометрический метод основан на реакции перманганата калия с восстановителями, преимущественно в кислой среде:



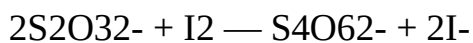
Рабочие растворы перманганата калия готовят из кристаллического KMnO_4 . Стандартизацию проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или ее соли - оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Иодометрическое титрование (иодометрия)

В основе иодометрического титрования лежит полуреакция



В титриметрических методах используют окислительные свойства свободного молекулярного иода I_2 и восстановительные - иодид-иона I^- . Свободный иод титруют раствором восстановителя - тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в соответствии с уравнением реакции



КТИ устанавливают с помощью индикатора - раствора крахмала - по исчезновению синей окраски, принадлежащей соединению, образуемому крахмалом со свободным иодом.

Работа 1

Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты путем разбавления

Стандартный $\sim 0,01$ н. раствор щавелевой кислоты готовят из ранее

приготовленного (в работе 1) стандартного ~0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (исходный раствор).

Реактивы:

- Щавелевая кислота, стандартный ~0,01 н. раствор.

Посуда:

- Мерная колба (100 мл).
- Пипетка (10 мл).

Выполнение работы.

- В мерную колбу объемом 100 мл с помощью пипетки отобрать аликвоту (10 мл) исходного раствора щавелевой кислоты.

• Довести объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешать.

• Приготовленный раствор перелить в склянку, предварительно ополоснув ее дважды небольшими количествами приготовленного раствора щавелевой кислоты.

- Снабдить склянку соответствующей этикеткой.

2. Вычисления.

Рассчитать:

- а) молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора щавелевой кислоты

$$c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{V(\text{аликвоты})}{V(\text{колбы})} \cdot c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{исх}}, \text{ моль/л,}$$

где $V(\text{аликвоты})$ - объем аликвоты исходного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,

$V(\text{колбы})$ - объем мерной колбы,

$c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{исх}}$ — нормальная концентрация исходного раствора щавелевой кислоты.

- б) титр приготовленного раствора щавелевой кислоты

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000}, \text{ г/мл,}$$

где $MЭ(H_2C_2O_4)$ - молярная масса эквивалента щавелевой кислоты (совпадает с вычисленной в работе 1).

Работа 2

Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте

Стандартизацию раствора перманганата калия производят титрованием стандартного раствора щавелевой кислоты раствором $KMnO_4$ в кислой среде по схеме



Задание:

Подобрать стехиометрические коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярную массу эквивалента перманганата калия $MЭ(KMnO_4)$.

Реактивы:

- Щавелевая кислота, стандартный ~0,01 н. раствор.
- Перманганат калия, стандартизируемый раствор.
- Серная кислота, 20% раствор (разбавление 1:4).

Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (10 мл).
- Мерный цилиндр (10 мл).
- Колба коническая термостойкая (100 мл).

Выполнение работы.

- Заполнить бюретку раствором перманганата калия.
- Пипеткой взять аликвоту стандартного раствора щавелевой кислоты (приготовленного в работе 13) и поместить в колбу для титрования. Отмерить мерным цилиндром 4 мл раствора серной кислоты (1:4) и добавить в титровальную колбу.

• Содержимое колбы нагреть до температуры 70-80°C до выделения паров (но не кипятить!).

- Титровать горячий раствор щавелевой кислоты раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1-2 минут.

- Объем раствора титранта отсчитывать по верхнему краю мениска, если его нижняя поверхность видна плохо.

- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{Ж2O}_4)$, мл	Объем титранта $V(\text{КМПО}_4)$, мл

Вычисления.

- Рассчитать средний объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование.

- Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора перманганата калия:

$$c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4)}, \text{ моль/л};$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)}{1000}, \text{ г/мл},$$

Работа 3

Определение железа в растворе соли Мора (контрольная задача)

Соль Мора представляет собой двойную соль состава $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Определение железа в растворе соли Мора основано на окислении ионов Fe^{2+} перманганат-ионами. Реакция с KMnO_4 протекает по схеме



Задание:

Подобрать стехиометрические коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярные массы эквивалента перманганата калия $M_{\text{Э}}(\text{КМпО}_4)$ и

железа МЭ(Fe).

Цель работы - определение массы железа в исследуемом растворе соли Мора.

Реактивы:

- Перманганат калия, стандартизированный раствор.
- Серная кислота, 20% раствор (разбавление 1:4).

Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Мерный цилиндр (10 мл).
- Колба коническая (100 мл).

Выполнение работы.

- Бюретку заполнить стандартизированным раствором перманганата калия.
- Получить у преподавателя аликвоту раствора соли Мора, добавить с помощью мерного цилиндра 4 мл раствора серной кислоты (1:4) и титровать раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски.

- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем титранта $V(\text{KMnO}_4)$, мл

2. Вычисления.

- Вычислить средний объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование.

- Массу железа в растворе соли Мора рассчитать двумя способами:

1) рассчитав предварительно молярные массы эквивалента перманганата калия МЭ(KMnO_4) и железа МЭ(Fe) для данной реакции

$$m(\text{Fe}) = \frac{V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4) \cdot T(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe})}{M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)}, \text{ г},$$

где $T(\text{KMnO}_4)$ - титр раствора перманганата калия, определенный в ранее

приведенной работе;

2) предварительно рассчитав титр раствора перманганата калия по определяемому веществу T (KMnO₄ / Fe):

$$T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}) = \frac{T(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe})}{M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)}, \text{ г/мл};$$

$$m(\text{Fe}) = T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}) \cdot V_{\text{сп}}(\text{KMnO}_4), \text{ г.}$$

3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы железа в растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

Работа 4

Определение общей окисляемости воды. Окисляемость воды характеризуется наличием в ней органических и легко окисляющихся неорганических примесей (Fe²⁺, SO₃²⁻, NO₂⁻, H₂S и др.). Окисляемость воды выражают числом миллиграммов кислорода O₂, затраченного на окисление примесей, содержащихся в 1 л воды (мг O₂/л). Вода считается пригодной для хозяйственно-питьевых нужд, если окисляемость ее не превышает 3 мг O₂/л.

Окисляемость воды определяют методом перманганатометрии. Органические вещества, содержащиеся в исследуемой воде, при кипячении в сильноокислой среде окисляются перманганатом калия, который при этом восстанавливается в соответствии с уравнением



После кипячения исследуемой пробы воды добавленный в нее избыток перманганата калия восстанавливают титрованным раствором щавелевой кислоты в соответствии со схемой реакции (см. ранее описанную работу)



Перманганатометрический метод определения окисляемости воды является менее точным, например, по сравнению с дихроматным (окислитель -

$K_2Cr_2O_7$), так как в указанных условиях перманганатом калия окисляются не все органические вещества, а только легкоокисляющиеся примеси.

Для повышения точности определения используют метод обратного титрования. Для этого к прокипяченной пробе воды приливают избыток раствора щавелевой кислоты. При этом часть щавелевой кислоты окисляется перманганатом калия, не вступившим в реакцию, а оставшееся количество щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия.

Реактивы:

- Перманганат калия, стандартизированный раствор.
- Щавелевая кислота, стандартный 0,01 н. раствор.
- Серная кислота, 40% раствор (разбавление 1:2).

Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (20 мл).
- Колба коническая термостойкая (250 мл).
- Мерные цилиндры (10, 25, 100 мл).

Выполнение работы.

- Бюретку заполнить раствором перманганата калия.
- Отмерить мерным цилиндром исследуемую воду объемом 100 мл (или меньший ее объем, доведенный до 100 мл дистиллированной водой, не содержащей окисляющихся веществ) и поместить в колбу для титрования. Прилить с помощью мерного цилиндра 20 мл 40% раствора серной кислоты, а из бюретки добавить точно 20 мл стандартизированного раствора перманганата калия.

- Титровальную колбу закрыть стеклянной воронкой, нагреть до закипания содержимого и кипятить в течение 10 минут. Для обеспечения равномерного кипения в колбу помещают 3-4 небольших стеклянных шариков или капилляров.

- К горячему окрашенному раствору прибавить отмеренный с помощью пипетки (20 мл) стандартный раствор щавелевой кислоты.

• Титровать горячий (80-90°C) обесцвеченный раствор стандартизированным раствором перманганата калия до появления бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 2-3 минут.

• Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты V(воды), мл	Объем титранта V(КМпОД) мл

Если аликвота исследуемой воды разбавлялась перед титрованием, то необходимо провести холостой опыт с дистиллированной водой, используемой для разбавления. Для этого отмерить мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды и провести ее анализ так же, как и исследуемой пробы. При этом расход титранта (перманганата калия) не должен превышать 0,2 мл. Для разбавления следует применять дистиллированную воду (бидистиллят), не содержащую окисляющихся веществ.

2. Вычисления

Окисляемость воды вычисляют по формуле

$$X = \frac{M_{\text{Э}}(\text{O}_2) \cdot 1000}{V(\text{воды})} \cdot (v_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) - v_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)), \text{ мг O}_2/\text{л},$$

где $V_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = (V_1(\text{KMnO}_4) + V_{2\text{ср}}(\text{KMnO}_4)) \cdot c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4)$;

$V_1(\text{KMnO}_4)$ - объем раствора перманганата калия, добавленного к определяемой воде до кипячения;

$V_{2\text{ср}}(\text{KMnO}_4)$ - средний объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

$V_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$;

$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ - объем раствора щавелевой кислоты, добавленного к определяемой воде для связывания избытка KMnO_4 ;

$M_{\text{Э}}(\text{O}_2)$ - молярная масса эквивалента молекулярного кислорода, равная $M(\text{O}_2)/4$.

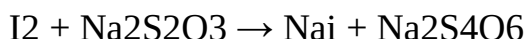
- Полученные результаты округляют до двух значащих цифр.

Работа 5

Определение свободного иода I_2 в растворе

(контрольная задача)

Титрование свободного иода в растворе основано на реакции, протекающей по схеме



Задание:

Подобрать коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярные массы эквивалента молекулярного иода $MЭ(I_2)$ и тиосульфата натрия $MЭ(Na_2S_2O_3)$.

Цель работы - определение массы свободного иода в исследуемом растворе.

Реактивы:

- Тиосульфат натрия, стандартизированный раствор.
- Крахмал, 5% водный раствор, свежеприготовленный.

Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Мерный цилиндр (50 мл).
- Колба коническая (100 мл).

Выполнение работы.

- Бюретку заполнить раствором тиосульфата натрия.
- Получить у преподавателя aliquоту раствора иода, добавить с помощью мерного цилиндра 25 мл дистиллированной воды, перемешать содержимое колбы.

• Титровать раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Затем в титровальную колбу добавить 10 капель раствора крахмала и продолжить титрование до исчезновения синей окраски (см. работу 18).

Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем титранта $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл

2. Вычисления.

• Рассчитать величину среднего объема раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование.

• Массу иода в растворе рассчитать двумя способами:

1) рассчитав предварительно молярные массы эквивалента тиосульфата натрия $M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ и молекулярного иода M_{I_2} для данной реакции

$$m(\text{I}_2) = \frac{V_{\text{cp}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{I}_2}}{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}, \text{ г},$$

где $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - титр раствора тиосульфата натрия, определенный в работе;

2) предварительно рассчитав титр раствора тиосульфата натрия по определяемому веществу $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{I}_2)$:

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{I}_2) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{I}_2}}{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}, \text{ г/мл};$$

$$m(\text{I}_2) = T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{I}_2) \cdot V_{\text{cp}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{ г}.$$

3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы иода в растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

Контрольные вопросы

1. Что такое окислительно-восстановительное титрование?
2. Что называют перманганатометрией?
3. Почему растворы перманганата калия нельзя использовать сразу

после приготовления? Что происходит с этими растворами при хранении? Привести уравнения соответствующих реакций.

4. Какие вещества используют для стандартизации растворов перманганата калия? Привести уравнения соответствующих химических реакций и определить молярную массу эквивалента перманганата калия.

5. Почему в химическом анализе реакции окисления перманганатом калия проводят, как правило, в кислой среде?

6. Как устанавливают конечную точку титрования в перманганатометрии?

7. Приведите примеры перманганатометрических титрований в кислой среде. Почему при перманганатометрическом титровании оксалат-ионов рекомендуется нагревать анализируемый раствор?

8. На чем основано иодометрическое титрование? Какой способ титрования используют в иодометрии?

9. Как устанавливают конечную точку титрования в иодометрии?

10. Перечислите условия, которые необходимо соблюдать при иодометрическом титровании.

Лабораторная работа №16. Титрование по методу осаждения (осадительное титрование)

Сущность осадительного титрования

Осадительное титрование основано на реакциях, сопровождающихся образованием малорастворимых соединений (осадков).

К реакциям, применяемым в осадительном титровании, предъявляются следующие основные требования:

- 1) растворимость образующегося осадка должна быть достаточно мала;
- 2) осадок должен выпадать быстро, без образования пересыщенных растворов;
- 3) результаты титрования не должны искажаться выпадением в осадок

вместе с осаждаемым соединением посторонних веществ;

- 4) реакция должна протекать строго стехиометрически;
- 5) должен существовать способ установления конечной точки титрования.

Характерный вид кривой осадительного титрования показан в Приложении Г (рис. Г.9).

Величина скачка титрования возрастает:

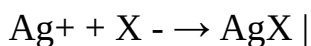
- 6) с увеличением концентраций титранта и титруемого раствора;
- 7) с уменьшением растворимости образующего при титровании малорастворимого соединения;
- 8) с уменьшением температуры, поскольку растворимость большинства осадков при этом уменьшается.

Аргентометрическое титрование (аргентометрия)

Аргентометрическое титрование основано на образовании осадков малорастворимых соединений серебра, таких как галогениды, тиоцианат, оксалат, сульфид, фосфат и другие.

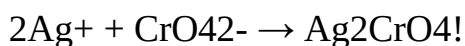
Варианты аргентометрии различаются способами фиксации КТТ, а также приемами титрования.

Метод Мора основан на реакции



где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, выполняемой в присутствии индикатора - раствора хромата калия K_2CrO_4 .

Титрантом служит стандартный раствор нитрата серебра AgNO_3 . Конечную точку титрования устанавливают по появлению кирпично-красного осадка хромата серебра Ag_2CrO_4 , образующегося в результате взаимодействия избыточных ионов серебра Ag^+ с хромат-ионами CrO_4^{2-} индикатора



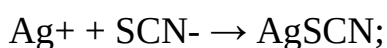
Осадок хромата серебра появляется лишь после полного осаждения хлорид- и бромид-ионов. Это обусловлено гораздо большей растворимостью

Ag_2CrO_4 ($0,65 \cdot 10^{-4}$ моль/л) по сравнению с AgCl ($1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и AgBr ($8,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Концентрация хромат-ионов в титруемом растворе должна составлять приблизительно $0,01\text{-}0,005$ моль/л.

Титрование по методу Мора проводят в нейтральной или слабощелочной среде ($\text{pH} = 6,5\text{-}10,5$). В кислой среде возможен переход хромат-иона в дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, что снижает чувствительность метода, а в щелочной среде возможно образование осадка оксида серебра Ag_2O .

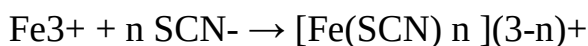
Тиоцианатометрическое титрование (тиоцианатометрия)

Тиоцианатометрическое титрование (или метод Фольгарда) является вариантом аргентометрического титрования, основанным на реакции образования тиоцианата серебра



проводимой в присутствии индикатора - ионов железа (III) Fe^{3+} .

Выполняют титрование раствора ионов серебра Ag^+ раствором соли тиоцианата. КТТ устанавливают по появлению кроваво-красного окрашивания тиоцианатных комплексов железа (III) в результате реакции



Концентрация ионов Fe^{3+} в титруемом растворе должна составлять примерно $0,01$ моль/л. Титрование проводят в кислой среде ($\text{pH} \sim 1$) для подавления гидролиза железа (III), так как продукты гидролиза также окрашены.

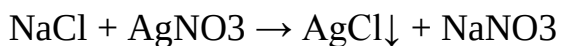
Данный метод применяется также для определения других анионов (Cl^- , Br^- , CN^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-}), при этом используют обратное титрование.

Работа 1

Стандартизация раствора нитрата серебра

Стандартизацию раствора нитрата серебра AgNO_3 проводят методом Мора по стандартному раствору хлорида натрия NaCl в соответствии с уравнением

реакции



Реактивы:

- Нитрат серебра, стандартизируемый раствор.
- Хлорид натрия, стандартный раствор.
- Хромат калия, 5% раствор.

Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (10 мл).
- Колба коническая (100 мл).

Выполнение работы.

- Бюретку заполнить раствором нитрата серебра.
- 2. К аликвоте раствора NaCl, отмеренного с помощью пипетки в титровальную колбу, добавить 10 капель 5% раствора K₂CrO₄.
- Титровать раствором AgNO₃ при интенсивном перемешивании содержимого титровальной колбы. Титрование закончить, когда осадок в колбе приобретет от последней капли титранта красноватый оттенок (начало выпадения Ag₂CrO₄).

После окончания титрования растворы, содержащие соединения серебра, необходимо выливать в специально предназначенную для этого посуду!

Это правило относится ко всем аргентометрическим определениям.

- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты V(NaCl), мл	Объем титранта V(ANO ₃), мл

Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование.
- Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора нитрата серебра:

$$c_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) = \frac{c_{\text{н}}(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V_{\text{ср}}(\text{AgNO}_3)}, \text{ моль/л,}$$

где $c_{\text{н}}(\text{NaCl})$ - нормальная концентрация раствора хлорида натрия;

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{c_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{AgNO}_3)}{1000}, \text{ г/мл,}$$

где $M/3(\text{AgNO}_3)$ - молярная масса эквивалента нитрата серебра.

Работа 2

Определение хлорида натрия в растворе (контрольная задача)

Определение содержания хлорида натрия в растворе проводят методом Мора (уравнение реакции см. в работе 1).

Цель работы - определение массы хлорида натрия в исследуемом растворе.

Реактивы:

- Нитрат серебра, стандартизированный раствор.
- Хромат калия, 5% раствор.

Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Колба коническая (100 мл).

Выполнение работы.

- Бюретку заполнить раствором нитрата серебра.
- К полученной у преподавателя аликвоте раствора хлорида натрия добавить 10 капель 5% раствора K_2CrO_4 .
- Титровать раствором AgNO_3 до момента, когда осадок в колбе приобретет красноватый оттенок (начало выпадения Ag_2CrO_4). О правилах обращения с отходами серебра см. в работе 1.
- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем титранта $V(\text{AgNO}_3)$, мл

2. Вычисления.

• Рассчитать величину среднего объема раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование.

• Массу хлорида натрия в растворе вычислить, предварительно рассчитав титр раствора нитрата серебра по определяемому веществу $T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl})$:

$$T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot M_{\text{э}}(\text{NaCl})}{M_{\text{э}}(\text{AgNO}_3)}, \text{ г/мл};$$

$$m(\text{NaCl}) = T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}) \cdot V_{\text{сп}}(\text{AgNO}_3), \text{ г.}$$

3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы иода в растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность осадительного титрования?
2. Что называют произведением растворимости (ПР) и растворимостью ?
3. Сформулируйте условия образования осадков, исходя из понятия “произведение растворимости”.
4. В каких случаях можно сравнивать растворимость соединений по величинам произведений растворимости?
5. Что называют аргентометрией? Приведите примеры аргентометрических титрований.
6. Как устанавливают КТТ в осадительном титровании по методу Мора?
7. Как влияет присутствие одноименных ионов и посторонних электролитов на растворимость осадков?
8. Какие требования предъявляют к реакциям, используемым в осадительном титровании?

9. Как зависит величина скачка титрования от произведения растворимости, концентрации растворов и температуры?
10. Охарактеризуйте метод Фольгарда.
11. Как следует поступать с отработанными растворами, содержащими соединения серебра, по окончании титриметрических определений?

**Таблица 1 – Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 25°С**

Химическая формула	Название электролита	Константа диссоциации
HIO_3	Йодноватая кислота	$1,7 \cdot 10^{-1}$
H_2SO_3	Сернистая кислота	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$
H_3PO_4	Фосфорная кислота	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$
HF	Фтороводородная кислота	$7,0 \cdot 10^{-4}$
HNO_2	Азотистая кислота	$4,0 \cdot 10^{-4}$
$HCOOH$	Муравьиная кислота	$1,8 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	Уксусная кислота	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	Угольная кислота	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
H_2S	Сероводородная кислота	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$
$HClO$	Хлорноватистая кислота	$5,0 \cdot 10^{-8}$
HCN	Циановодородная кислота	$8,0 \cdot 10^{-10}$
H_3BO_3	Борная кислота	$5,7 \cdot 10^{-10}$
H_2SiO_3	Кремниевая кислота	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$
HIO	Йодноватистая кислота	$2,3 \cdot 10^{-11}$
$Pb(OH)_2$	Гидроксид свинца (II)	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$
NH_4OH	Гидроксид аммония	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H_2O	Вода	$1,8 \cdot 10^{-11}$

Таблица 2 – Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,925
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,923
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + e^- = \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,662
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,179
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$	$\pm 0,000$
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0,788
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,799
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,498

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**Методические указания для обучающихся по организации и проведению
самостоятельной работы**

Направление подготовки 28.03.02 «Наноинженерия»
Направленность (профиль)
«Нанотехнологии и наноматериалы»

Ставрополь
2026

ВВЕДЕНИЕ

Методическое указание составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО, рабочих учебных планов по программе бакалавриата, программы дисциплины «Физико-химические методы анализа».

При изучении дисциплины «Физико-химические методы анализа» на лабораторных занятиях используются междисциплинарное и проблемное обучения в малых группах.

В структуры самостоятельной работы студентов входит:

1) Подготовка к практическим занятиям: изучение теоретического материала, выявление основных законов, уравнений и соотношений, используемых при решении задач по указанной теме;

2) Подготовка к лабораторным занятиям: изучение теоретического материала, ознакомление с методикой и порядком выполнения лабораторных работ, выполнение расчетов и обработка экспериментальных данных, оформление отчетов по выполняемой лабораторной работе;

3) Самостоятельное изучение тем: изучение теоретического материала, подготовка письменного обзора по темам, выносимым на самостоятельное изучение.

4) Подготовленный обзор студенты предоставляют в виде доклада или реферата на обсуждение, проводимого в рамках изучения дисциплины;

5) Подготовка к экзаменам (зачетам): изучение теоретического материала по полному курсу изучаемой дисциплины, подготовка по вопросам, выносимым на экзамен.

В процессе изучения дисциплины по темам, вынесенным на самостоятельное изучение, студенты должны подготовить обзор пользуясь научной литературой, учебниками, учебными пособиями, а также возможно использовать материалы электронных ресурсов сети "Интернет".

Самостоятельная работа с книгой может быть успешной, если текст не только прочитан, но и законспектирован. Существует несколько **форм записей**, но любая форма записи не даст нужного результата, если не будет пробуждать мысли того, кто ее ведет, если отсутствует активная работа ума и формирование своих выводов из прочитанного.

Выбор формы записи зависит от индивидуальных особенностей человека, его образованности и опыта. При этом не меньшую роль играет назначение записей, то есть то, какие задачи ставит перед собой человек (для самообразования, для выступления на

семинаре, для использования в будущем).

Введение записей мобилизует наряду со зрительной памятью, также и моторную память. Кроме того, у человека, систематически ведущего записи изучаемой литературы, создается свой фонд материалов для быстрого повторения и мобилизации накопленных знаний.

Все записи должны быть убористыми и компактными. Интервалы между строками должны быть достаточными, чтобы вписывать дополнения. Рекомендуется вести записи ручкой, а карандашом или ручкой другого цвета пользоваться для отметок и выделений при последующей работе. Полезно также датировать записи.

Записи могут носить различный характер: план, выписки, тезисы, аннотирование, конспектирование, реферирование.

1. План - наиболее краткая формой записи. Это перечень вопросов, рассматриваемых в книге или статье. План обычно раскрывает структуру произведения, логику автора, способствует лучшей ориентации в содержании.

Так, составленным планом можно воспользоваться, чтобы вспомнить прочитанное или быстро отыскать в книге нужное место. Представление об основных пунктах плана дает оглавление книги, поэтому во многих случаях наименования глав и разделов можно использовать в качестве пунктов. Составление плана приучает логически мыслить, вырабатывать умение сжато и последовательно излагать суть вопроса в письменной и устной форме.

Существует два способа составления плана: работа над ним по ходу чтения и составление плана после ознакомления с произведением. При этом план получается более последовательным и стройным.

Трудность составления плана состоит в том, что надо выяснить для себя, прежде всего, построение изучаемого текста, ход мыслей автора и лишь затем изложить содержание работы кратко и ясно. При всей своей краткости план дает представление о содержании прочитанного. Следует учесть, что форма плана не исключает цитирования отдельных мет и обобщений. Различают простой и развернутый план. В отличие от простого плана развернутый план не только содержит перечисление вопросов, но и раскрывает основные идей произведения, может включать выдержки из него, схемы, таблицы. Планом, особенно развернутым, необходимо пользоваться при написании выступления или статьи.

В целом развернутый план дает гораздо большее представление о произведении, его основных идеях, задачах, которые в нем решаются. Он может включать положения, замечания, собственные мысли студента.

Важно знать, что составление планов помогает вырабатывать способность к

отвлеченному, абстрактному мышлению, но наибольшую пользу составление плана даст подготовленным лицам, которые бывают достаточно лишь взглянуть на перечень основных вопросов, чтобы воспроизвести содержание прочитанного плана.

Тезисы — это сжатое изложение основных мыслей прочитанного произведения или подготовляемого выступления. Особенностью тезисов является их утвердительный характер.

В них сосредотачивается самое главное, только выводы и обобщения, в них меньше доказательств, иллюстрации и пояснений. Тезисы не должны повторять дословно текст, но в ряде мест могут быть близки к нему, воспроизводя некоторые характерные выражения автора, важные для понимания хода его мыслей. Составление тезисов помогает глубже понять основные идеи произведения, выделить главное в нем; приучают сжато, точно и четко сформулировать свои мысли, повышает культуру речи и письма. При составлении тезисов учитывают следующее. Прежде всего, если произведение небольшое, необходимо внимательно изучать его в целом, если большое — изучать по главам и разделам. Затем, когда будут ясны основные идеи, кратко и последовательно излагать их в виде пунктов.

Различают простые и сложные, развернутые тезисы. Если записывают только утверждение чего — либо, такой тезис называют простым, а сложным тезисом будет выражение главной мысли, содержащее, кроме утверждения, еще и краткое ее доказательство.

Часто тезисы формулируются самим автором как выводы и обобщения в заключении книги или разделах книги. Нередко тезисы выделяются в тексте другим шрифтом.

Рекомендуется делать тезисные записи своими словами, причем можно записывать один абзац за другим, учитывая смысловую связь между ними. Но в большинстве случаев следует составлять сводный тезис, сложный по форме. При этом объединяется несколько утверждений, тесно связанных между собой.

Тезисы по содержанию очень близки к **конспекту**, но конспект носит более описательный характер, и его положения не столь категоричны, как в тезисах. Кроме того, конспект представляет собой более полную форму записи.

Следует отметить, что различие между формами записей условно, но в любой форме запись — важнейшая часть самостоятельной работы с книгой.

2. Выписки. Это записи текста из книги: теоретических положений, статистических данных, имеющих по мнению читателя важное значение. Достоинство выписок состоит в точности воспроизведения текста книги, удобстве пользования записями при последующей работе, в накоплении обобщений и фактического материала. Выписки полезны

для повторения, освежения в памяти прочитанного, для быстрой мобилизации своих знаний, когда необходимо в короткий срок вспомнить материал. Выписки выделяют из текста самое главное и тем самым помогают глубже понять его. Без них трудно обойтись при подготовке доклада, реферата, выступления. Выписки следует рассматривать как составную часть тезисов и конспектов.

Выписывать текст можно и по ходу чтения и после его завершения. В последнем случае надо замечать места, которые потом будут выписаны. Необходимо каждую выписку снабжать ссылкой на источник с указанием соответствующей страницы. Это нужно, чтобы в последствии можно было быстро найти в книге соответствующее место. Целесообразно выписывать из текста только такие места, в которых содержится самое главное, суть вопроса. Выписки должны быть ориентированы на изучение произведения в целом, а не отдельных мест, поскольку положения, вырванные из общего контекста, понимаются нередко совсем не так, как этого хотел автор. Иначе говоря, отдельно взятые, лишенные пояснений выдержки могут быть не поняты или поняты неправильно.

Выписки бывают дословные (цитаты) и «свободные», когда мысли автора излагаются своими словами. Следует учесть, что большие отрывки, которые трудно цитировать, целесообразнее в краткой форме переложить своими словами, но «яркие» и важные места лучше выписывать дословно. Каждую цитату следует заключать в кавычки. Если ее берут из середины предложения, то после вводных кавычек ставят три точки. Ставят их и в конце цитаты, если из предложения опущены последние слова.

Следует знать, что какого-либо единого метода выписок, годного для всех случаев, не существует, поскольку у каждого человека свои особенности мышления и восприятия, свой подход к теме. Все это влияет на содержание и характер выписок.

Выписки рекомендуется хранить в картотеке, конвертах или папках, на которых следует обозначить общую тему.

3. Аннотация – еще одна форма записи, являющаяся кратким обобщением содержания книги. Ею удобно пользоваться, если имеется намерение вернуться к изучаемому произведению. Аннотация может быть необходима и для того, чтобы не забыть о нем.

Для составления аннотации надо сначала полностью прочитать и глубоко продумать произведение. При всей своей краткости аннотация может содержать отдельные фрагменты авторского текста, а не только оценку книги или статьи.

4. Резюме очень близко к аннотации. Это запись, являющаяся краткой оценкой прочитанного материала. Различие между ними состоит в том, что аннотация сжато характеризует произведение в целом, а резюме концентрирует внимание на его выводах, главных итогах.

5. Конспект – наиболее совершенная и наиболее сложная форма записи. Слово «конспект» происходит от латинского «conspectus», что означает «обзор, изложение». В правильно составленном конспекте обычно выделено самое основное в изучаемом тексте, сосредоточено внимание на наиболее существенном, в кратких и четких формулировках обобщены важные теоретические положения.

Конспект представляет собой относительно подробное, последовательное изложение содержания прочитанного. На первых порах целесообразно в записях ближе держаться тексту, прибегая зачастую к прямому цитированию автора. В дальнейшем, по мере выработки навыков конспектирования, записи будут носить более свободный и сжатый характер.

Конспект книги обычно ведется в тетради. В самом начале конспекта указывается фамилия автора, полное название произведения, издательство, год и место издания. При цитировании обязательная ссылка на страницу книги. Если цитата взята из собрания сочинений, то необходимо указать соответствующий том. Следует помнить, что четкая ссылка на источник – непереносимое правило конспектирования. Если конспектируется статья, то указывается, где и когда она была напечатана.

Конспект подразделяется на части в соответствии с заранее продуманным планом. Пункты плана записываются в тексте или на полях конспекта. Писать его рекомендуется четко и разборчиво, так как небрежная запись с течением времени становится малопонятной для ее автора. Существует правило: конспект, составленный для себя, должен быть по возможности написан так, чтобы его легко прочитал и кто-либо другой.

Формы конспекта могут быть разными и зависят от его целевого назначения (изучение материала в целом или под определенным углом зрения, подготовка к докладу, выступлению на занятии и т.д.), а также от характера произведения (монография, статья, документ и т.п.). Если речь идет просто об изложении содержания работы, текст конспекта может быть сплошным, с выделением особо важных положений подчеркиванием или различными значками.

В случае, когда не ограничиваются переложением содержания, а фиксируют в конспекте и свои собственные суждения по данному вопросу или дополняют конспект соответствующими материалами их других источников, следует отводить место для такого рода записей. Рекомендуется разделить страницы тетради пополам по вертикали и в левой части вести конспект произведения, а в правой свои дополнительные записи, совмещая их по содержанию.

Конспектирование в большей мере, чем другие виды записей, помогает вырабатывать навыки правильного изложения в письменной форме важные

теоретических и практических вопросов, умение четко их формулировать и ясно излагать своими словами.

Таким образом, составление конспекта требует вдумчивой работы, затраты времени и труда. Зато во время конспектирования приобретаются знания, создается фонд записей.

Конспект может быть текстуальным или тематическим. В **текстуальном конспекте** сохраняется логика и структура изучаемого произведения, а запись ведется в соответствии с расположением материала в книге. За основу тематического конспекта берется не план произведения, а содержание какой-либо темы или проблемы.

Текстуальный конспект желательно начинать после того, как вся книга прочитана и продумана, но это, к сожалению, не всегда возможно. В первую очередь необходимо составить план произведения письменно или мысленно, поскольку в соответствии с этим планом строится дальнейшая работа. Конспект включает в себя тезисы, которые составляют его основу. Но, в отличие от тезисов, конспект содержит краткую запись не только выводов, но и доказательств, вплоть до фактического материала. Иначе говоря, конспект – это расширенные тезисы, дополненные рассуждениями и доказательствами, мыслями и соображениями составителя записи.

Как правило, конспект включает в себя и выписки, но в него могут войти отдельные места, цитируемые дословно, а также факты, примеры, цифры, таблицы и схемы, взятые из книги. Следует помнить, что работа над конспектом только тогда будет творческой, когда она не ограничена текстом изучаемого произведения. Нужно дополнять конспект данными из другими источников.

В конспекте необходимо выделять отдельные места текста в зависимости от их значимости. Можно пользоваться различными способами: подчеркиваниями, вопросительными и восклицательными знаками, репликами, краткими оценками, писать на полях своих конспектов слова: «важно», «очень важно», «верно», «характерно».

В конспект могут помещаться диаграммы, схемы, таблицы, которые придадут ему наглядность.

Составлению **тематического конспекта** предшествует тщательное изучение всей литературы, подобранной для раскрытия данной темы. Бывает, что какая-либо тема рассматривается в нескольких главах или в разных местах книги. А в конспекте весь материал, относящийся к теме, будет сосредоточен в одном месте. В плане конспекта рекомендуется делать пометки, к каким источникам (вплоть до страницы) придется обратиться для раскрытия вопросов. Тематический конспект составляется обычно для того, чтобы глубже изучить определенный вопрос, подготовиться к докладу, лекции или

выступлению на семинарском занятии. Такой конспект по содержанию приближается к реферату, докладу по избранной теме, особенно если включает и собственный вклад в изучение проблемы.

Следующим методом самостоятельной работы с книгой является **реферирование** на определенную тему. Слово реферат употребляется в двух различных значениях:

1. Краткое изложение содержания книги, научной работы;
2. Доклад за заданную тему на основе критического образа литературных источников.

6. Реферат – это один из самых сложных видов самостоятельной работы с книгой, а для этого следует овладеть более простыми приемами работы – разработкой плана, составлением тезисов и конспектов. Подготовка реферата и выступление с его изложением углубляет знания, расширяет кругозор, приучает логически, творчески мыслить, развивать культуру речи.

При просмотре литературы намечается ориентировочный план реферата, в который включается обычно 3-4 основных вопроса или раздела. Каждом из разделов формулируются подвопросы, помогающие последовательно раскрыть содержание проблемы.

В процессе изучения материала формулировки подвопросов и разделов обычно уточняются. При реферировании следует делать выписки, записывать мысли, возникающие при чтении; следует также точно записывать и определения тех понятий, которые будут использованы в реферате. Из прочитанной литературы нужно заимствовать не буквальный текст, а важнейшие мысли, идеи, теоретические положения; можно цитировать небольшие отрывки, приводить диаграммы, схемы, чертежи, но главное – высказывать собственные соображения по вопросам реферата. Приведенные выше советы следует рассматривать как примерные, предполагающие и другие подходы, поскольку у каждого человека вырабатываются свои приемы и навыки составления рефератов. Большую помощь в работе над рефератом оказывают предисловия к монографиям и сборникам. В них можно найти сведения о цели издания, а также о существующих пробелах в исследовании.

При разработке плана реферата важно учитывать, чтобы каждый его пункт раскрывал одну из сторон избранной темы, а все пункты в совокупности охватывали тему целиком. Различают несколько композиционных решений реферата: во-первых, хронологическое, когда тема раскрывается в исторической последовательности; во-вторых, описательное, при котором тема расчленяется на составные части, в целом раскрывающие определенное явление; в-третьих, аналитическое, когда тема

исследуется в ее причинно-следственных связях и взаимозависимых проблемах. Важно следить за тем, чтобы каждый пункт плана был соотнесен с главной темой и не содержал повторения в других пунктах. Важными разделами реферата является вступление и заключение. Во вступлении надо обосновать актуальность темы, обозначить круг составляющих ее проблем, четко и кратко определить задачу своей работы. В заключении делаются краткие выводы, подводятся итоги. В конце реферата должен быть приложен список литературы.

Поиск информации в Интернете лучше всего начинать с работы в **Интернет-каталоге**.

Один из наиболее полных и хорошо систематизированных каталогов в русскоязычном секторе Интернета. Есть много других Интернет-каталогов: www.yandex.ru, www.list.ru, www.rambler.ru (русскоязычные), www.altavista.com (англоязычный) и др. Выбор каталога зависит от вкусов пользователя, степени проработанности его тематической структуры, скорости доступа к ресурсам каталога и т.д.

2. Чтобы попасть на эту страничку, вам надо вписать URL(адрес) данного сайта в адресную строку вашего Интернет-обозревателя (браузера), которая находится в верхней части окна.

3. Перед вами откроется главная страница поисковой системы, например «Апорт».

4. Находим на этой странице ссылку на подкаталог «Наука и образование» и кликаем на ней мышью. Теперь мы попадаем на следующую страницу каталога, где пользователю предлагается выбрать интересующую его рубрику.

5. Ищем на этой странице ссылку на рубрики. Кликаем на нее. Загружается следующая страница, на которой будут ссылки на подрубрики. Под списком рубрик появятся ссылки на конкретные Интернет-ресурсы. Вы выбираете интересующий вас ресурс (при этом можно пользоваться краткой аннотацией, рейтингом популярности сайта, информацией о времени его последнего обновления) и кликаете на его ссылке. Откроется новое окно браузера, в которое будет загружен выбранный вами сайт.

Помимо **тематического поиска** в любом Интернет-каталоге есть **контекстный поиск**. Попробуем по Интернет-каталогу найти **ссылки** на газету «Нанотехнологии».

1. Набираем в окне браузера адрес любого из русскоязычных каталогов.

2. В появившемся поисковом окне набираем целиком словосочетание, например «газета Нанотехнологии», если система может работать со словосочетаниями, или слово «газета», а потом во втором поиске «география», если такой функции в системе не предусмотрено. Не забудьте только при втором поиске напротив поискового

окна поставить галочку «Искать в найденном».

3. Через несколько секунд на экране вашего компьютера появятся первые десять или двадцать ссылок на Интернет-страницы, где поисковая система нашла указанные вами слова. При необходимости после просмотра первой порции ссылок на Интернет-ресурсы можно перейти к следующим. Ссылки на них вы найдете внизу экрана.

4. Для сохранения интересующих вас Интернет-страниц достаточно кликнуть мышкой на меню «файл» (оно находится в самой верхней части браузера) и выбрать пункт «сохранить как».

5. Появится диалоговое окно, где вам нужно будет указать папку для сохранения данной страницы, вписать имя, под которым она будет сохранена (по умолчанию страница сохраняется под тем же именем, что она имеет в Интернете).

6. Если все указано правильно, смело нажимайте на «ОК», в противном случае выбирайте «Отмену».

Часто бывает так, что всю страницу сохранять необязательно, так как интерес вызывают лишь отдельные ее элементы. Текстовая часть страницы без графики и средств мультимедиа сохраняется как файл языка HTML. Часто имеет смысл сохранять только текст, так как любые графические объекты занимают много места на дискетах и жестких дисках компьютера.

Если вам необходимо сохранить только графические элементы страницы (рисунки, фотографии и т.д.), достаточно кликнуть на интересующей вас картинке правой клавишей мыши. Появится диалоговое окно, в котором следует выбрать пункт «Сохранить рисунок как».

Следует помнить, что вы не сможете редактировать составленные в формате HTML Интернет-страницы. В случае если вам по каким-то причинам нужно **внести** в них **правку**, дополнить своими материалами, включить в готовый текстовый документ, то нужно:

1. Выделить мышью в окне браузера необходимый фрагмент текста (весь текст выделяется после нажатия на команды меню «правка» и «выделить все»);
2. Копировать его (команда «копировать» на вкладке «Правка» / «edit»);
3. Вставить в нужный текстовый файл в программе Word (команда «Вставить» / «Paste»).

Вы также можете **распечатать** нужные вам страницы:

1. Одновременно нажмите клавиши ctrl и P или выберите команду «Печать» / «Print» на вкладке «Файл».
2. Если вам не нужно распечатывать всю страницу, то вы можете распечатать ее фрагмент. Для этого вы выделяете интересующий участок страницы

мышью, а в диалоговом окне печати, указывая диапазон печати, выберите пункт «Выделенный фрагмент».

3. Если вы хотите вернуться на предыдущую страницу, достаточно кликнуть мышкой кнопку «Назад», которая находится в левом верхнем углу окна вашего браузера. Обратный шаг можно сделать, нажав на стрелку «Вперед».

Для того чтобы в следующий раз точно попасть на нужную вам страницу Интернета, совсем не обязательно переписывать ее адрес, часто громоздкий и сложный. Достаточно всего лишь добавить ссылку на страницу в папке «Избранное» (она расположена вверху экрана, на рабочей панели браузера).

Если вы хотите запомнить много страниц и к тому же систематизировать их, то направляйтесь на специальный сайт www.zakladki.ru, где вы сможете сохранить гиперссылку на любую Интернет-страницу. В этом случае вы сможете работать не только со ссылками, подобранными вами, но и другими пользователями (при условии, что доступ к ним не закрыт паролем).

В первую очередь нужно обращать внимание на собственно научные труды признанных авторов, которые посоветовали вам преподаватели. Нередко в Интернете выкладываются материалы конференций. Полезным будет поискать специализированные Интернет-журналы и электронные библиотеки. Отсутствие фамилии автора у материала и грамматические ошибки в статье должны насторожить. Используйте подобные материалы как вспомогательные и иллюстративные, но не как основные.

Оформление Интернет-информации:

Как и другие источники информации, сайты обязательно должны быть указаны в списке использованной литературы.

Согласно принятым стандартам оформляется Интернет-источник таким образом:

Ссылка на ресурс (не общая ссылка на портал, а именно на страницу с использованным текстом); фамилия и инициалы автора; заглавие статьи, эссе или книги.

Например:

1. www.ntmdt.ru официальный сайт компании NT-MDT здесь можно ознакомиться с каталогами продукции для зондовой микроскопии, установками для исследования лэнгмюровских пленок а так же найти научные публикации.

Иногда преподаватели просят указывать подобные источники отдельным списком, после «традиционных» источников. Например, под заглавием «Ресурсы Интернет».

Разумеется, сайты, где выложены коллекции бесплатных рефератов и готовых

студенческих работ, не могут быть вписаны как Интернет-источники. Это вторичная информация, уже переработанная кем-то до вас. Достоверность и актуальность ее под сомнением.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания по выполнению практических занятий

Направление подготовки 28.03.02 Наноинженерия
Направленность (профиль)
«Нанотехнологии и наноматериалы»

Введение

Аналитическая химия (аналитика) это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики, принципиальные методы и приемы, а также средства химического анализа. На современном этапе развития общества химический анализ играет важную роль в решении множества проблем. В ходе анализа вещества применяют разнообразные химические реакции и физические процессы, а исследование свойств объекта выполняют в различных средах. Химические методы достаточно широко применяются в производственных аналитических лабораториях. В основе инструментальных методов анализа взаимосвязь физических параметров объекта и его химических свойств. Эти методы условно разделены на физико-химический и физический анализ и выполняются с применением различных физических приборов и устройств.

Качественная подготовка проб и выполнение самого анализа требует таких умений, как расчет и приготовление растворов, выполнение расчетов с использованием различных методик анализа; расчет кислотности среды и т.д., а также знания теоретических основ методов анализа и очистки веществ, умения работать со справочной литературой.

1. Общетеоретические понятия физико-химического анализа

Количественный анализ вещества это экспериментальное определение (измерение) содержания химических элементов, соединений или их форм в анализируемом веществе, выраженное в численном виде. Цель количественного анализа – определение содержания (концентрации) компонентов в образце. Его можно осуществлять, используя различные методы: химические, физико-химические, физические, биологические. При проведении количественного анализа используют чаще всего реагенты и анализируемые вещества в виде точно или приближенно приготовленных

растворов, которые удобно дозировать. Приготовление таких растворов важный этап в проведении любого вида анализов. В зависимости от выбранной методики применяют самые разнообразные концентрации. Чаще всего растворы готовят методами разведения концентрированных, растворением точной навески и смешением 2-х растворов, используя при необходимости справочные данные.

Пример 1. Какой объем концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 500 мл раствора с концентрацией 0,25 моль-экв/л (нормальность)? Чему равен титр концентрированной кислоты?

Решение.

1. По справочнику Лурье определим массовую долю концентрированного раствора HNO_3 плотностью $1,33 \text{ г/см}^3$: $= 53,41\%$.

2. Рассчитаем массу безводной кислоты в заданном растворе по формуле нормальности:

$$C_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 1000$$

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{C_{\text{HNO}_3} \cdot m_{\text{р-ра}}}{1000}$$

$$\text{где } M_{\text{экв}}(\text{HNO}_3) = \frac{M_{\text{HNO}_3}}{n_{\text{H}}}; \text{ и } M_{\text{экв}}(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль.}$$

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{0,25 \cdot 63 \cdot 500}{1000} = 7,875 \text{ г}$$

3. В формулу массовой доли: $\frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$ подставим массу

вещества и раствора концентрированной кислоты выраженную через его объем и плотность и найдем $V_{\text{к}}$:

$$V_K = \frac{m_{HNO_3} \cdot 100\%}{\rho \cdot 1000} ;$$

$$V_K = \frac{7,875 \cdot 100\%}{1,33 \cdot 1000} = 11,52 \text{ мл} ;$$

4. Рассчитаем титр концентрированной кислоты:

$$T_K(HNO_3) = m(HNO_3) / V_K ;$$

$$T_K(HNO_3) = 7,875 : 11,52 = 0,6837 \text{ г/мл}$$

Ответ: $V_K = 11,52 \text{ мл}$ – объем HNO_3 с $\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$; $T_K(HNO_3) = 0,6837 \text{ г/мл}$ титр концентрированной азотной кислоты.

Пример 2. Какие объемы 2,6н. и 0,8н. HCl необходимо смешать для приготовления 400 мл 1,2н. раствора кислоты.

Решение. Так как число моль-эквивалентов HCl полученного раствора равно сумме моль-эквивалентов, содержащихся в исходных растворах.

Обозначим V_1 через $x(\text{мл})$ - объем раствора с концентрацией $C_1 = 2,6 \text{ н.}$, тогда объем второго раствора с концентрацией $C_2 = 0,8 \text{ н.}$ равен $V_2 = V - V_1 = 400 - x$.

Найдем количество кислоты в полученном растворе и подставим в него значения n , n_1 и n_2 через соответствующие объемы и концентрации растворов:

$$n = n_1 + n_2; \text{ откуда следует, что } CV = C_1x + C_2(V - x)$$

Подставим численные значения концентраций и объема V и рассчитаем x : $1,2 \cdot 400 = 2,6x + 0,8(400 - x)$

$$\text{откуда имеем: } V_1 = x = \frac{160}{1,8} = 88,9 \text{ мл} ; \text{ и } V_2 = 400 - 88,9 = 311,1 \text{ мл.}$$

Ответ: необходимо смешать 88,9мл с концентрацией 2,6н. и 311,1 мл раствора HCl с концентрацией 0,8н.

Контрольные задания

1. Сколько мл воды необходимо добавить к 150 мл серной кислоты с массовой долей 60,62% ($= 1,505 \text{ г/мл}$), чтобы получить 4М раствор? Чему равен объем такого раствора?
2. Сколько мл воды необходимо прибавить к 125мл 6М раствора карбоната калия, чтобы получить раствор с концентрацией моля эквивалента 2н. Чему равен объем полученного раствора?
3. Какой объем (мл) концентрированной серной кислоты ($= 85,74\%$ и $= 1,785 \text{ г/мл}$) необходимо взять для приготовления 300мл ее раствора с $= 10,56\%$ и $= 1,07 \text{ г/мл}$
4. Сколько мл воды и 12н. раствора H_2SO_4 необходимо взять для приготовления 500 мл 20% раствора ($= 1,14 \text{ г/см}^3$).
5. Для приготовления 400мл 3,5н. раствора азотной кислоты смешали бн. и 2М HNO_3 . Определите объемы каждого из смешиваемых растворов.
6. Чему равна молярность и нормальность раствора серной кислоты, полученного разбавлением 100мл 5М H_2SO_4 в 300мл воды.
7. Какие объемы 1,5М и 0,6М растворов карбоната натрия необходимо смешать, чтобы приготовить 600 мл 2,5н. раствора Na_2CO_3 .
8. Навеску перманганата калия массой 4,2г растворили в 750 мл воды. Определите массовую долю этого раствора. Чему станет равна концентрация раствора KMnO_4 , если из него выпарить 200 мл воды (плотность растворов принять за 1г/мл)?
9. Чему равны молярность и титр раствора HCl , полученного смешением 25 мл 4н. и 150 мл 2н. HCl .
10. Сколько грамм аммиака надо растворить, чтобы получить 250мл его раствора с массовой долей 4,27% ($= 0,98 \text{ г/мл}$)? Какова молярность полученного раствора?

11. Какова молярность раствора HCl , полученного смешением 30 мл раствора с массовой долей 30,14% ($= 1,15\text{г/мл}$) и 400 мл с массовой долей 8,49% ($= 1,04\text{г/мл}$).
12. Сколько воды и 8н. раствора H_2SO_4 потребуется для приготовления 450 мл 18,09% раствора H_2SO_4 плотностью 1,125 г/мл.
13. Для получения 800 мл раствора H_2SO_4 с концентрацией моля эквивалента 2,2н. смешали растворы с концентрациями 2,8н. и 1,2н. Определите объемы смешиваемых растворов.
14. Сколько мл воды необходимо для приготовления 0,25н. раствора ортофосфорной кислоты из 10 мл ее концентрацией 6н. ее раствора.
15. Сколько мл раствора аммиака с концентрацией 16,06% и плотностью $0,936\text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления 2,5л 4,2н. раствора NH_4OH ?
16. Сколько воды (мл) надо прибавить к 25 мл 12н. раствора HNO_3 , чтобы получить раствор HNO_3 с концентрацией 2,5н.
17. Сколько мл воды и 65,68% раствора H_3PO_4 ($=1,478\text{ г/мл}$) нужно взять для приготовления 250мл 0,25н. раствора H_3PO_4 ?
18. Сколько мл воды и 6н раствора H_2SO_4 необходимо взять для приготовления 800мл 1,5М раствора H_2SO_4 .
19. Смешали 200мл 2,5М раствора H_3PO_4 и 450мл H_3PO_4 с массовой долей 68,1% ($=1,50\text{г/мл}$). Чему равны молярность и титр полученного раствора?
20. Сколько мл 8н. раствора H_2SO_4 надо добавить к 250мл воды, чтобы получить 2н. раствор? Чему равен объем и титр полученного раствора.
21. Сколько мл воды и 40,2% уксусной кислоты ($=1,05\text{ г/мл}$) потребуется для приготовления 400мл раствора с концентрацией 0,18М.

2. Гравиметрический метод анализа

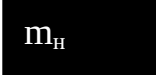
Гравиметрическая форма количественно всегда связана с определяемым веществом, поэтому предварительно необходимо составить

схему процесса перевода определяемого вещества в гравиметрическую форму и определить стехиометрические коэффициенты:

Например при определении фосфора в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ схема процесса имеет вид:

	2P	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Проба	Определяемое вещество	Гравиметрическая форма

Или в общем виде:

	nA	qC
Проба	Определяемое вещество	Гравиметрическая форма

где n и q – стехиометрические множители процесса.

m_n – масса навески, содержащей определяемые компонент A.

C – соединения, образующиеся в результате прокаливании осадка (г.ф.)

Масса вещества A в навеске пробы вычисляются по формуле:

$$M(A) = F(A)m_{\text{г.ф.}}(C) \quad (2)$$

где $m(A)$ – масса определяемого вещества, г;

$F(A)$ – фактор пересчета для определяемого компонента A,

рассчитываемый с учетом стехиометрических коэффициентов (1),

$M_{\text{г.ф.}}(B)$ – масса гравиметрической формы B, г.

Фактор пересчета вычисляют по формуле:1

$$F(A) = \frac{n M(A)}{q M(C)}; \quad (3)$$

Где $M(A)$ и $M(C)$ – молярные массы определяемого вещества A и гравиметрической формы B соответственно, а n и q – стехиометрические множители.

Тогда содержание вещества A в пробе (%) рассчитывают по уравнению:

$$(A) = \frac{m(A)}{m_n} 100\% \quad (4)$$

или же, с учетом формул (2) и (3):

$$(A) = \frac{F(A) m_{з.ф.}(C)}{m_n} 100\% \quad (5)$$

По формуле (5), зная массовую долю определяемого вещества в пробе, рассчитывают массу навески (г) необходимую для проведения анализа: Если масса гравиметрической формы неизвестна то руководствуются следующими значениями:

$M_{г.ф.} = 0,50,7\text{г}$ – для кристаллических осадков;

$M_{г.ф.} = 0,1-0,3\text{г}$ – для аморфных осадков, имеющих значительный объем.

При определении влажности продукта или зольности оптимальной считается навеска пробы массой 1,0-2,0г.

$$M_n = \frac{F(A) m_{з.ф.}(C)}{(A)} 100\% \quad (6)$$

Пример №1. Рассчитать содержание серебра в сплаве, если его определяют в виде $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Масса навески сплава – 1,6г, а масса полученного $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 0,8г.

Решение.

1. Составим схему процесса определения серебра и стехиометрические коэффициенты:

	2Ag	$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $n=2, q=1$
Проба	Определяемое вещество	Гравиметрическая форма

2. Рассчитаем фактор пересчета:

$$F(\text{Ag}) = \frac{n M(\text{Ag})}{q M(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{2 M(\text{Ag})}{M(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$$

$$M(\text{Ag}) = 108 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Ag}) = \frac{2 \cdot 108}{432} = 0,5$$

3. Вычислим массу серебра по формуле (2)

$$m(\text{Ag}) = F(\text{Ag}) m_{\text{г.ф.}}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

$$m(\text{Ag}) = 0,50,8 = 0,40 \text{ (г)}$$

4. Определим массовую долю серебра в сплаве:

$$(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{m_{\text{н}}} 100\%$$

$$(\text{Ag}) = \frac{0,40}{1,6} \frac{100}{1} = 25\%$$

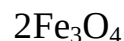
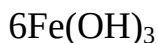
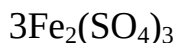
Ответ: $(\text{Ag}) = 25\%$

Пример №2. Определить массу навески пробы, содержащей около 80% сульфата железа (III) при его осаждении в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если после прокаливании гидроксида железа было получено 0,5г Fe_3O_4

Решение.

1. Составим схему процесса и определим стехиометрические коэффициенты для расчета фактора пересчета

$$W = 80\%$$



Проба Определяемое в-о Осаждаемая ф-ма Гравиметрическая ф-ма

Исходя из схемы процесса: $n=3$ и $q=2$;

$$\text{Тогда } F[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{3 \frac{M[\text{Fe}(\text{SO})_2]}{2} \frac{M[\text{Fe}_3\text{O}_4]}{4}}{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$$

$$M[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 256 + 3(32 + 416) = 400 \text{ (г/моль)}$$

$$M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 356 + 416 = 232 \text{ (г/моль)}$$

$$F[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{3}{2} \frac{400}{232} = 2,586$$

2. Определим массу навески по формуле (6):

$$m_{\text{н}} = \frac{F[\text{Fe}(\text{SO})_2] m(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]} 100\%$$

$$m_{\text{н}} = \frac{2,586 \cdot 0,5}{80} \frac{100}{1} = 1,616 \text{ (г)}$$

$$m_{\text{н}} 1,62 \text{ г.}$$

Ответ: $m_{\text{н}} = 1,62 \text{ г.}$

Контрольные задания

1. Рассчитать значение фактора пересчета F_v в следующих гравиметрических определениях:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Определяемый компонент, А	Al	CO ₂	Cr ₂ O ₇ ²⁻	H ₃ PO ₄	FeSO ₄	Ag ₂ O	Fe ₃ O ₄
Гравиметрическая форма	Al ₂ O ₃	BaCO ₃	BaCrO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	Fe ₃ O ₄	AgCl	Fe ₂ O ₃
Вариант	8	9	10	11	12	13	14
Определяемый компонент, А	Na ₂ O	N	MoO ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	MgO	Na
Гравиметрическая форма	NaF	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	(NH ₄) ₃ PO ₄ 12MoO ₃	CaO	BaSO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	Na ₂ S ₂ O ₄

2. Вычислить фактор пересчета и указать определяемое вещество и гравиметрическую форму, если анализ определяемого вещества проведен по схеме:

- 1) NH₃ (NH₄)₂PtCl₆ Pt
- 2) As As₂S₃ SO₄²⁻ BaSO₄
- 3) CaC₂ H₂C₂ Ag₂C₂ AgCl
- 4) S H₂S CdS CuS CuO
- 5) HF CaF₂ CaSO₄

3. Рассчитайте навеску пробы фосфорита, содержащей около 25% P₂O₅, необходимой для получения 0,4г прокаленного пирофосфата магния (Ответ: m = 1,023г).

4. Пробу, массой 0,960г, содержащую Fe₂(SO₄)₃, растворили в воде. Сульфат железа осадил аммиаком в виде Fe(OH)₃, который прокалили до

образования Fe_2O_3 массой 0,3288г. Составить схему процесса определения $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и вычислить массу железа в данном растворе и его содержание (%,) в технической пробе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. (Ответ: $m(\text{Fe}) = 0,23\text{г}$; $(\text{Fe}) = 23,96\%$).

5. Какую навеску пирита (FeS_2) необходимо взять для определения в ней серы в виде BaSO_4 , если проба содержит около 80% дисульфида железа? (BaSO_4 образует кристаллический осадок) (Ответ: $m_{\text{н}} = 0,16\text{г}$).

6. Технический сульфат аммония содержит 86% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте навеску пробы, чтобы при определении аммония в ней в виде Al_2O_3 масса прокаленного осадка Al_2O_3 составила бы не более 0,16г? (Ответ: $m_{\text{н}} = 1,21\text{г}$).

7. Рассчитайте навеску пробы, которая содержит примерно 1% K_2SO_4 и 5% KCl , чтобы получить 0,2г прокаленного осадка KClO_4 . (Ответ: $m_{\text{н}} = 2,8\text{г}$).

8. Определить навеску фосфорита, содержащего около 15% фосфора, если фосфор определяют в виде P_2O_5 по схеме: $\text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{PO}_4^3} (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$

PbMoO_4 . Масса полученного в результате анализа молибдата свинца составила 1,48г. Рассчитайте фактор пересчета для определения фосфора по этой же схеме. (Ответ: $m_{\text{н}} = 0,069\text{г}$; $F(\text{P}) = 7,04 \cdot 10^{-3}$).

9. Какую навеску смеси, содержащей 30% Na_2SO_4 и 70% K_2SO_4 , необходимо взять для анализа, чтобы масса BaSO_4 после прокаливания была оптимальной? (Ответ: $m_{\text{н}} = 0,35\text{г}$).

10. Какую навеску пробы, содержащей 40% NaCl и 60% KCl , необходимо взять для анализа, чтобы в гравиметрической форме AgCl масса хлора составила бы не более 0,10г? (Ответ: $m_{\text{н}} = 0,189\text{г}$).

11. Рассчитайте массовую долю фосфора (%), если из навески пробы массой 1,218г получено 0,0672г пиррофосфата магния. (Ответ: $(\text{P}) = 1,54\%$).

12. Рассчитайте содержание карбонатов кальция и магния (%) в пробе доломита массой 0,98г, если в результате анализа получили после прокаливания 0,38г CaO и 0,41г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. (Ответ: $(\text{P}) = 11,68\%$).

13. Каково содержание марганца в сплаве (%), навеску которого массой 5,216 г растворили в 250мл кислоты, если в результате анализа 50мл этого раствора образовалось 0,122г пирофосфата марганца? (Ответ: (Mn) = 4,53%).

14. Проба фосфорита содержит 5,42% влаги. В результате анализа из навески, массой 0,245г. получено 0,282г CaSO_4 и 0,176 г. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Сколько % CaO и P_2O_5 содержится в сухом образце фосфорита? (Ответ: (CaO) = 50,11%, (P_2O_5) = 48,58%).

3. Титриметрический метод анализа

Осадителем называется раствор, который переводит определяемое вещество А в малорастворимый осадок.

В качестве осадителей применяют легкорастворимые или же летучие вещества такие как: кислоты, щелочи; растворы некоторых солей. Чтобы осаждение было полным (остаточная концентрация определяемого вещества не должна превышать 10^{-6} моль/л), необходим небольшой избыток осадителя.

Оптимальным считается полуторный избыток щелочей и солевых осадителей и двукратный от расчетного – летучих осадителей (кислот). Значительный избыток осадителя нежелателен из-за протекания конкурирующих реакций.

Для расчета теоретического значения объема осадителя необходимо: составить уравнение реакции осаждения; найти стехиометрические коэффициенты; рассчитать массу вещества осадителя по фактору пересчета ($F_{\text{ос}}$) и массе осаждаемого вещества; вычислить объем осадителя исходя из его концентрации.

Пусть определяемое вещество А переводят в малорастворимое соединение ($A_p B_q$) используя осадитель В требуется рассчитать фактический объем осадителя по его концентрации, если задана:

а)молярная: $C_M(B)$;

б)нормальная: $C_N(13)$

в) массовая доля: $W(B)$

Порядок расчетов:

- запишем уравнение реакции осаждения малорастворимого осадка $A_p B_q$:



где p и q – стехиометрические коэффициенты;

- рассчитаем массу осадителя $m(B)$ в (г)

$$m(B) = F_{oc}(B)m(A); \quad (8)$$

$F_{oc}(B)$ - фактор пересчета для осадителя, вычисляемый по формуле:

$$F_{oc}(B) = \frac{q M(B)}{p M(A)} \quad (9);$$

где $m(B)$ и $m(A)$ - молярные массы вещества осадителя и определяемого вещества соответственно.

Зная массу вещества осадителя и концентрацию раствора, рассчитаем теоретический объем осадителя, если:

а) задана молярная концентрация осадителя $C_M(B)$

$$\text{По определению } C_M(B) = \frac{m(B) 1000}{M(B) V_T} \quad (10);$$

где V_T – теоретический объем осадителя, мл. Выразим из формулы (10) V_T и подставим в полученное выражение $m(B)$ из формулы (8):

$$V_T = \frac{m(B) 1000}{C_M(B) M(B)} \quad (11);$$

откуда следует:

$$V_T = \frac{F_{oc}(B) m(A) 1000}{C_M(B) M(B)} \quad (12)$$

б) задана нормальная концентрация раствора осадителя: $C_N(B)$

Объем осадителя рассчитывается аналогично случаю а), и с учетом формулы (8) получаем выражение:

$$V_T = \frac{F_{oc}(B) m(A) 1000}{C_n(B) m_3(B)} \quad (13),$$

где $m_3(B)$ – масса эквивалента осадителя.

в) По известному значению массовой доли $W(B)$ и плотности раствора осадителя ()

Объем осадителя выражают из формулы массовой доли:

$$V_T = \frac{m(B)}{d(B)} 100 \quad (14)$$

Подставим в выражение (14) значение массы осадителя из формулы (8) получим:

$$V_T = \frac{F_{oc}(B) m(A) 100}{d(B)} \quad (15)$$

Фактический расход осадителя V_ϕ вычислим из соотношения:

$V_\phi(B) = 1,5 V_T$ – для нелетучих и солевых осадителей.

$V_\phi(B) = 2 V_T$ – для летучих соединений.

Пример №1. Определить объем раствора Na_2SO_4 необходимый для полного осаждения всего кальция из технического образца массой 2,0 г содержащего не более 60% чистого $CaCl_2$, если концентрация осадителя $C_M(Na_2SO_4) = 1,8 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Решение.

1. Рассчитаем массу определяемого вещества $CaCl_2$ в пробе

$$m(CaCl_2) = \frac{m(CaCl_2)}{m_n} 100; \quad \text{откуда}$$

$$m(CaCl_2) = \frac{m(CaCl_2) m_n}{100};$$

$$m(CaCl_2) = \frac{60}{100} 2 = 1,2(\text{г})$$

2. Запишем уравнение реакции осаждения $CaCl_2$ и рассчитаем

$F_{oc}(Na_2SO_4)$ по формуле (9)



Определяемое вещество осадитель осаждаемая форма

$$F_{\text{ос}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{q \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{p \cdot M(\text{CaCl}_2)} \quad q=1, p=1$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 223 + 32 + 416 = 142 \text{ (г/моль)}$$

$$M(\text{CaCl}_2) = 40 + 235,5 = 111 \text{ (г/моль)}$$

$$(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{142}{111} \cdot 1,279$$

3. Рассчитаем массу вещества осадителя по формуле (8)

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = F_{\text{ос}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) m(\text{CaCl}_2)$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,279 \cdot 1,2 = 1,535 \text{ (г)}$$

4. Вычислим теоретический объем осадителя Na_2SO_4 :

$$\text{Из } C_M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V_T} \quad \text{следует:}$$

$$V_T(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot C_M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}$$

$$V_T(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1,535 \cdot 1000}{142 \cdot 1,8} = 6,0 \text{ (мл)}$$

Раствор Na_2SO_4 относится к нелетучим солевым осадителям, поэтому для достижения полного осаждения CaCl_2 необходим полуторный избыток. Т.е. фактический расход осадителя составит:

$$V_{\text{ф}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot V_T(\text{Na}_2\text{SO}_4) \text{ или}$$

$$V_{\text{ф}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,56,0 = 9 \text{ (мл)}.$$

Ответ: $V_{\text{ф}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 9 \text{ мл}$ – фактический объем осадителя необходимый для полного осаждения CaCl_2 .

4. Титриметрический метод анализа

4.1. Концентрационное и активностное произведение растворимости.

Условие образования осадков в растворе характеризуется константа равновесия, называемая произведением растворимости pr . Зная произведение растворимости малорастворимого вещества, можно рассчитать предельную концентрацию этого вещества в растворе, т.е. его растворимость.

Вычисления с использованием произведения растворимости позволяют оценить потери осадка на стадии осаждения, а также при промывании осадка; подобрать концентрацию электролита для уменьшения, или же наоборот для увеличения растворимости полученного осадка т.е. регулировать условия формирования осадка на различных стадиях его осаждения и оптимизировать процесс промывания.

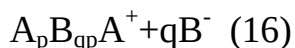
Для аналитических целей в гравиметрии применяют такие малорастворимые вещества, для которых растворимость не превышает 10^{-6} моль/л, а произведение растворимости составляет менее 10^{-8} .

Для аналитических в гравиметрии применяют такие малорастворимые вещества, для которых растворимость не превышает 10^{-6} моль/л, а произведение растворимости составляет менее 10^{-8} .

Различают активностное произведение растворимости pr^0 рассчитанное с учетом взаимного влияния ионов в растворе. Для большинства соединений это справочные значения.

Для растворов концентрация которых $C_M 0,01M$ взаимным влиянием ионов обычно можно пренебречь, и при вычислениях, вместо активностей ионов, использовать их молярные концентрации. Такое произведение растворимости называют концентрационным (pr)

Пусть A_pB_q – Малорастворимые соединения, которое характеризует осаждаемую форму. Будем считать, что в растворе над осадком это соединение полностью диссоциирует на ионы:



А конкурирующих реакций нет.

Тогда концентрационное произведение растворимости можно вычислить по формуле:

$$Np(A_p B_q) = [A^+]^p [B^-]^q \quad (17)$$

В результате взаимодействия ионов их кажущиеся концентрация (a) ниже фактической C_M . Кажущаяся концентрация (активность ионов) и фактическая связаны между собой соотношением:

При проведении предварительных вычислений растворимости по pr считают, что вещество осадка в равновесном растворе целиком диссоциировано на ионы, а в самом насыщенном растворе конкурирующих реакций, таких как гидролиз, комплексообразование, сольватация и др., не протекает.

Если конкурирующими реакциями пренебречь нельзя, то в расчетах следует учитывать концентрации всех форм, содержащих ионы осадка, а для гидроксидов и слабых кислот – концентрации ионов H^+ и OH^- в следствии диссоциации молекул воды. В этом случае pr^1 называется условным произведением растворимости.

В дальнейших расчетах влиянием конкурирующих реакций и гидролизом будем пренебрегать, а соединения в растворе будем считать полностью диссоциирующими.

$$a = f C_m ; \quad (18)$$

где f – коэффициент активности ионов.

Для сильных электролитов $f \approx 1$

Активное произведение растворимости рассчитывают по формуле:

$$pr^0(A_p B_q) = a_A^p a_B^q \quad (19)$$

Преобразуем это выражение с учетом формул (17) и (18):

$$pr^0(A_p B_q) = (f_A C_A)^p (f_B C_B)^q \quad \text{или же}$$

$$pr^0(A_p B_q) = [A^+]^p [B^-]^q f_A^p f_B^q \quad (20)$$

и с учетом формулы (17) можно записать:

$$\text{pr}^0(\text{A}_p \text{B}_q) = \text{pr}(\text{A}_p \text{B}_q) f_{\text{A}} f_{\text{B}}^q \quad (21)$$

Если расчеты по формуле (17) применяют для разбавленных водных растворов, то при добавлении электролитов, особенно не содержащих ионов осадка, вычисления следует проводить на основании формулы (21).

4.2. Условия образования осадка.

Образование осадка при смешении растворов подчиняется правилу произведения растворимости: насыщенные растворы сохраняют постоянным произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях.

Таким образом, не существует таких растворов, в которых произведение молярных концентраций ионов в соответствующих степенях могло бы превысить величину активностного произведения растворимости:

$$[\text{A}^+]^p - [\text{B}^-]^q \text{pr}^0(\text{A}_p \text{B}_q) \quad (22)$$

Из выражения (22) следует, что осадок может выделяться только в тех растворах, концентрация в которых при сливании превышает значение pr^0 . Это позволяет определить при какой концентрации ионов в растворе возможно выделение осадка.

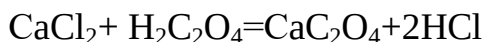
Если в растворе несколько ионов, осаждаемых одним и тем же осадителем, то можно вычислить в какой последовательности и при какой концентрации осадителя происходит выделение этих осадков.

В соответствии с правилом пр и формул (17) и (19), если концентрация одного из ионов, входящих в выражение пр, увеличивается, то концентрация другого иона будет уменьшаться.

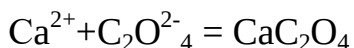
Такое свойство насыщенных растворов позволяет увеличить полноту осаждения определяемого иона или же разделить конкурирующие ионы в растворе, добавляя небольшое количество электролита содержащего один из ионов осадка.

Пример №1. Определить, будет ли выделяться осадок, если смешать равные объемы 0,02М растворов CaCl_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$? конкурирующими реакциями –пренебречь.

Решение. Запишем уравнение реакции между CaCl_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



Или в ионном виде:



По таблице найдем значение $\text{pr}^0(\text{CaC}_2\text{O}_4)$:

$$\text{pr}^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,310^{-9}$$

При увеличении объема раствора в 2 раза, концентрации CaCl_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ уменьшились в 2 раза, т.е. $\text{C}(\text{CaCl}_2) = \text{C}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,01\text{M}$

Найдем концентрацию ионов в растворе:

$$\text{C}(\text{CaCl}_2) = [\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$\text{C}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,01 \text{ моль/л, следовательно:}$$

$$\text{Nr}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Найдем произведение концентраций ионов в растворе после смешения:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,01 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-4} > 2,310^{-9} \text{ т.к. } [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \gg \text{pr}^0(\text{CaC}_2\text{O}_4), \text{ то}$$

осадок в растворе будет выделяться до тех пор, пока не установится подвижное равновесие:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \text{pr}^0(\text{CaC}_2\text{O}_4)$$

Пример № 2. Определить в каком порядке и при какой концентрации ионов Ag^+ в растворе будет происходить осаждение ионов Cl^- и Br^- . Возможно ли в этом случае добиться полного осаждения только одного из ионов?

Решение. Ионы серебра с Cl^- и Br^- образует малорастворимые соединения AgCl и AgBr .

Запишем уравнения диссоциации этих соединений:



$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \text{ и } [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-]$$

Составим выражение для np и выразим $[\text{Ag}^+]$

$$\text{I) } \text{np}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 \text{ для AgCl: } [\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{np}(\text{AgCl})}$$

аналогично найдем для AgBr:

$$\text{II) } \text{np}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+]^2$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{np}(\text{AgBr})}$$

по таблице определим: $\text{np}^0(\text{AgCl}) = 1,510^{-6}$

$$\text{np}^0(\text{AgBr}) = 1,610^{-8}$$

Исходя из значений np^0 – первым будет из раствора выделяться бромид-ион; а затем хлорид-ион.

$$\text{Для AgCl: } [\text{Ag}^+] = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-6}} = 1,22 \cdot 10^{-3} \quad \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)$$

$$\text{Для AgBr: } [\text{Ag}^+] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \quad \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)$$

Так как концентрации ионов серебра, при которых происходит образование осадка значительно различаются, то теоретически возможно сначала осадить практически весь бром до начала осаждения хлорид-ионов.

Остаточную концентрацию Br^- вычисляют из соотношения:

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] = 1,22 \cdot 10^{-3} \quad \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right), \text{ т.е. осаждение бромид-ионов неполное.}$$

Контрольные задания

1. Что характеризует равновесие в системе раствор – малорастворимый осадок? Выведите – формулу константы равновесия такой системы.
2. Активность и коэффициент активности ионов. Ионная сила раствора. В каких случаях можно пренебречь в расчетах ионной силой раствора?

3. Соотношение между активностным и концентрационным произведениями растворимости. Расчет коэффициентов активности в зависимости от ионной силы раствора.
4. Растворимость солей в водных растворах и способы ее выражения. Расчет растворимости по величине PP в водных растворах.
5. Факторы, влияющие на растворимость малорастворимых соединений.
6. Влияние на растворимость добавок незначительных количеств ($C_{0,01M}$) сильных электролитов, содержащих ионы, одноименные с осадком.
7. Влияние сильных электролитов, не содержащих ионов осадка, на растворимость малорастворимых соединений. Солевой эффект.
8. Как учесть влияние солевого эффекта в растворах, содержащих избыток электролита, одноименного с осадком? Запишите формулу растворимости для этого случая.
9. Приведите примеры использования сильных электролитов в гравиметрии. На каких стадиях и для чего их применяют?
10. Условие образования осадков при смешении растворов (правило произведения растворимости).
11. Одинакова ли будет растворимость солей в водном растворе, если значения PP^0 для них близки? Ответ обоснуйте на примере расчета растворимости следующих солей:
 - a) MgF_2 и $BaCO_3$;
 - b) FeC_2O_4 и K_2SiF_6 ;
 - c) $La_2(SO_4)_3$ и Ag_2SO_4 ;
12. Как определить в какой последовательности будут выделяться ионы из раствора, если они осаждаются одним и тем же реагентом? В какой последовательности образуются осадки в следующих примерах, если концентрации ионов в растворе одинаковые:

- а) Cl^- ; Br^- и I^- при осаждении их AgNO_3 ;
- б) Ba^{2+} ; Ca^{2+} ; Sr^{2+} - при осаждении их H_2SO_4 ;
- с) Mg^{2+} ; Ni^{2+} и Co^{2+} при действии NaOH .

Определите рН в момент начала образования осадка гидроксида для каждого из ионов.

(Ответ: 1-рН=11,0; 2-рН=9,2; 3-рН=9,29,4).

13. Растворимость каких из перечисленных ниже соединений зависит от рН среды и почему?

- 1. BaSO_4 ; 2. CaCO_3 ; 3. AgCl ; 4. CdS ; 5. $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$;
- 6. SrC_2O_4 ; 7. $\text{Mn}(\text{OH})_2$; 8. SrF_2 ;

14. Составьте формулы для расчета ПР и растворимости в водном растворе следующих малорастворимых соединений:

- 1. Ag_3AsO_3 ; 2. $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 3. $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$; 4. $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$; 5. $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$;
- 6. $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$; 7. $\text{Co}(\text{OH})_2$; 8. $\text{Cd}(\text{BO}_2)_2$; 9. $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 10. $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$;
- 11. $\text{Mn}(\text{OH})_4$; 12. $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$.

15. Вычислите произведение растворимости и молярную растворимость солей в водном растворе без учета его ионной силы, если:

- а) концентрация насыщенного водного раствора PbCl_2 – 1,2%(1 г/мл);
- б) в 250г воды можно растворить $1,210^{-8}$ г $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- с) титр насыщенного раствора $\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2$ равен $2,510^{-2}$ г/мл;
- д) в 500мл растворено $3,465 \cdot 10^{-2}$ г CaCO_3 .

16. Для $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ значение $\text{ПР}^0 = 7,910^{-43}$. Вычислите растворимость соли и концентрацию каждого из ионов (г/л) в насыщенном растворе.

(Ответ: $\text{P}(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 1,2110^{-6}$ г/л; $\text{P}(\text{Pb}^{2+}) = 9,2410^{-7}$ г/л; $\text{P}(\text{PO}_4^{3-}) = 2,8310^{-7}$ г/л).

17. Произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (свежеосажденного) составляет $6,010^{-10}$. Рассчитайте растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в г/л и концентрацию протонов в растворе (без учета диссоциации молекул воды).

(Ответ: $P(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,31$ г/л; $[\text{H}^+] = 9,4310^{-12}$ моль/л).

18. Какая из 2-х солей и во сколько раз более растворима в воде:

- | | |
|--|--|
| 1. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и BiPO_4 ; | 2. BaCrO_4 и SrCrO_4 ; |
| 3. $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$; | 4. Ag_3AsO_3 и Ag_3AsO_4 ; |
| 5. $\text{Ce}(\text{SeO}_3)_2$ и CoSeO_3 ; | 6. $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ |

19. Вычислить ионную силу растворов солей: AgNO_3 ($C_M=0,04\text{M}$); $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($C_M=0,02$) и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($C_M=0,04\text{M}$); MgSO_4 ($C_M=0,06\text{M}$); $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($C_M=0,06$).

20. В водном растворе находятся соли: NaCl , MgSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Вычислить ионную силу этого раствора, если концентрации солей в нем составляют 0,04; 0,03 и 0,02М соответственно.

(Ответ: $= 0,46$).

21. Рассчитайте коэффициенты активностей одно-, двух- и трехзарядных ионов по уравнениям Дебая – Хюккеля или Дэвиса для значений ионной силы: 1. 0,005; 2. 0,01; 3. 0,05; 4. 0,2; 5. 0,5. Результаты сравните с табличными значениями.

22. В 200мл насыщенного раствора AgBr содержится $2,710^{-5}$ г соли. Вычислите значение ПР без учета и с учетом коэффициентов активности.

(Ответ: $\text{ПР}(\text{AgBr}) = 5,1610^{-15}$; $\text{ПР}^0(\text{AgBr}) = 5,1510^{-15}$).

23. Рассчитайте с учетом коэффициентов активности растворимость CaF_2 при 25°C в воде.

(Ответ: $S = 2,2810^{-4}$ моль/л).

24. Будет ли выделяться осадок из раствора, при смешении равных объемов 0,006М растворов SrCl_2 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

(Ответ: не будет).

25. К 60мл 0,02М раствора CaCl_2 добавили 40мл 0,04М раствора K_2SO_4 . Будет ли выделяться осадок? Определите массу ионов SO_4^{2-} в растворе после осаждения (растворимостью осадка можно пренебречь).

(Ответ: будет; $m(\text{SO}_4^{2-}) = 0,077 \text{ г}$).

26. К 30мл 0,04М раствора Na_3AsO_4 прилили 45мл 0,06М раствора AgNO_3 . Определите массу мышьяка, оставшегося в растворе после осаждения.

(Ответ: $m(\text{As}) = 0,0225 \text{ г}$).

27. Сравните растворимость осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в воде и в 0,02М растворе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Во сколько раз она изменилась?

(Ответ: $S_{\text{H}_2\text{O}} = 5,3110^{-10}$; $S_{\text{эл}} = 8,6610^{-5}$; уменьшилась в 6 раз).

28. Сколько мл 0,1М раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ необходимо добавить к 500мл насыщенного водного раствора CaC_2O_4 , чтобы растворимость этой соли составила 0,1мг/л? Изменением объема раствора пренебречь.

(Ответ: $V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 14,72 \text{ мл}$).

29. При какой концентрации хромат-иона в растворе начнется образование осадка PbCrO_4 из 0,05М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

(Ответ: $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3,610^{-13} \text{ моль/л}$).

30. Определить массу ионов бария, которые теряются при промывании осадка BaCrO_4 : а) 200мл воды; б) 200мл 0,05М раствора K_2CrO_4 .

(Ответ: $m(\text{Ba}) = 3,010^{-4} \text{ г}$; $m(\text{Ba}) = 6,5810^{-8} \text{ г}$).

31. Вычислите массу CaSO_4 содержащегося в 200 мл насыщенного водного раствора и в 200 мл 0,025М раствора H_2SO_4 . В каком из растворов и во сколько раз меньше потери осадка вследствие растворимости?

(Ответ: для H_2O : $m(\text{CaSO}_4) = 0,136 \text{ г}$; для H_2SO_4 : $m(\text{CaSO}_4) = 0,027 \text{ г}$; во втором, в 5 раз).

32. Для промывания осадка $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в одном случае использовали 250мл 0,02М раствора AgNO_3 , а во-втором: 250мл 0,2М раствора AgNO_3 . Рассчитайте потери осадка (г) без учета и с учетом ионной силы раствора. В

каком случае влияние ионной силы сильнее сказывается на растворимости осадка?

(Ответ: в 0,02М AgNO_3 : без учета : $m(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 6,65 \cdot 10^{-6} \text{ г}$, с учетом : $m(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ г}$; в 0,2М AgNO_3 : без учета : $m(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 6,65 \cdot 10^{-8} \text{ г}$, а с учетом : $m(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,65 \cdot 10^{-7} \text{ г}$; во втором).

33. Рассчитайте растворимость Ag_3PO_4 в 400мл раствора электролита, содержащего 0,01М HNO_3 и 0,02М AgNO_3 , с учетом его ионной силы. Вычислите массу ионов серебра (г) и его количество (в молекулах) в растворе.

(Ответ: $S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1,25 \cdot 10^{-14} \text{ М}$; $m(\text{Ag}) = 1,62 \cdot 10^{-12} \text{ г}$; $n(\text{Ag}) = 1,17 \cdot 10^{12}$ молекул).

34. При каком значении pH: 6,5 или 9,5 будет выше растворимость осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

(Ответ: выше при pH = 6,5).

35. Определите значение pH, при котором еще не происходит образование осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ из 0,01М раствора FeCl_2 под действием осадителя NH_4OH (влиянием автопротолиза воды пренебречь).

(Ответ: pH = 7,42).

36. Определите массу карбоната калия, которую необходимо растворить в 250мл насыщенного раствора BaCO_3 , чтобы снизить потери осадка карбоната в нем до 0,003 мг (считать = 0).

(Ответ: $m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,23 \text{ г}$).

5. Инструментальные методы анализа

Растворимость характеризует предельную концентрацию вещества в растворе до начала образования осадка. Такие растворы называют насыщенными и они образуют с осадком равновесную систему.

Концентрацию вещества в насыщенном растворе (растворимость) выражают либо в граммах (P), либо в молях (S) на литр раствора.

Растворимость $S \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)$ -называется молярной и рассчитывается по той

же формуле, что и молярная концентрация

$$S(AB) = \frac{m(AB) \cdot 1000}{M(AB) \cdot V} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right); \quad (23)$$

Тогда растворимость вещества по массе:

$$P(AB) = S(AB)M(AB) \quad (\text{г/л}); \quad (24)$$

где $M(AB)$ - молярная масса вещества, образующего малорастворимый осадок. A_pB_q

Молярная растворимость удобнее при оценке полноты осаждения ионов, чем pr , т.к. не содержит стехиометрических множителей и позволяет непосредственно сравнивать концентрации ионов в растворах.

Растворимость непосредственно связана с pr , по величине которого ее можно рассчитать.

Для водного раствора обычно влиянием ионной силы пренебрегают, считая $f_i=1$

Пусть осадок A_pB_q в водном растворе диссоциирует по уравнению (16) на ионы:



и не гидрализуется

Обозначим молярную растворимость соединения A_pB_q через $S(AB)$. Выразим концентрации ионов А и В через растворимость и подставим эти значения в формулу (17) для pr :

$$[A^{+}] = p[A_pB_q] = pS(AB) \quad (25)$$

$$[B^{-}] = q[A_pB_q] = qS(AB) \quad (26)$$

откуда следует:

$$pr(A_pB_q) = [pS(AB)]^p [qS(AB)]^q = S^{p+q}(AB) p^p q^q$$

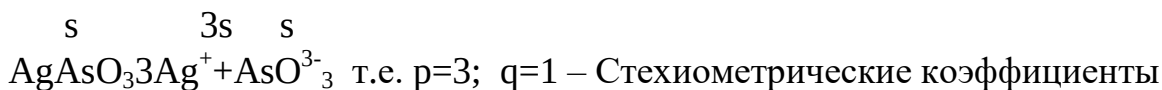
$$np(A_p B_q) = S^{p+q} p^p q^q \quad (27)$$

Из формулы (28) выразим растворимость $S(AB)$:

$$S(AB) = \sqrt[p+q]{\frac{np(A_p B_q)}{p^p q^q}} \quad (28)$$

Пример № 1. Вычислить растворимость (г/л) Ag_3AsO_3 в водном растворе, если $np_0(Ag_3AsO_3) = 110^{-17}$. Сколько мг серебра содержит 400 мг такого раствора?

Решение: Запишем уравнение диссоциации арсената серебра:



Из уравнения диссоциации следует:

$$[Ag^+] = 3[Ag_3AsO_3] = 3S(Ag_3AsO_3)$$

$$[AsO_3^{3-}] = [Ag_3AsO_3] = S(Ag_3AsO_3), \quad \text{тогда}$$

$$np(Ag_3AsO_3) = [Ag^+]^3 [AsO_3^{3-}] = (3S)^3 S = 3^3 S^4, \quad \text{откуда}$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{np(Ag_3AsO_3)}{3^3}};$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{110^{-17}}{3^3}} = \sqrt[4]{7 \cdot 10^{-19}} = 2,47 \cdot 10^{-5} \quad \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)$$

Массу ионов серебра рассчитаем по формуле (23);

$$M(Ag^+) = \frac{S(Ag^+) M(Ag)}{1000} \quad \text{учитывая, что } S - \text{это молярная концентрация}$$

Ag_3AsO_3 в насыщенном растворе.

$$S(Ag^+) = 3S(Ag_3AsO_3) = 32,47 \cdot 10^{-5} = 7,410^{-5} \quad \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)$$

$$m(Ag^+) = \frac{7,4 \cdot 10^{-5} \cdot 108 \cdot 400}{1000} = 3,20 \cdot 10^{-3} (\text{г}) = 3,2 \text{ мг}$$

Выразим растворимость Ag_3AsO_3 в г/л:

$$P(Ag_3AsO_3) = M(Ag_3AsO_3) S;$$

$$M(Ag_3AsO_3) = 3108 + 75 + 316 = 447 \text{ г/моль}$$

$$P(Ag_3AsO_3) = 447 \cdot 2,47 \cdot 10^{-5} = 1,110^{-2} \text{ г/л}$$

Ответ: $P(\text{Ag}_3\text{AsO}_3)=1,110^{-2}$ г/л; $m(\text{Ag}^+)=3,2$ мг

Пример №2. Вычислить $\text{pr}(\text{a}_2\text{S}_3)$, если в 600 мл водного раствора содержится не более 0,254г. сульфида лантана (в расчетах гидролизом пренебречь)

Решение: Запишем уравнение диссоциации ионов через растворимость сульфида лантана:

$$[\text{a}^{3+}]=2[\text{a}_2\text{S}_3]=2\text{S}(\text{a}_2\text{S}_3)$$

$$[\text{S}^{2-}]=3[\text{a}_2\text{S}_3]=3\text{S}(\text{a}_2\text{S}_3), \text{ где } \text{S}(\text{a}_2\text{S}_3)=\frac{m(\text{a}_2\text{S}_3) \cdot 1000}{S_3 \cdot V} \quad \text{S M}(\text{a}_2\text{S}_3)$$

Зная S, можно вычислить значение $\text{pr}(\text{a}_2\text{S}_3)$:

$$\text{pr}(\text{a}_2\text{S}_3)=[\text{a}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3=(2\text{S})^2(3\text{S})^3=2^23^3\text{S}^5 \quad \text{pr}(\text{a}_2\text{S}_3)=2^23^3\text{S}^5$$

Рассчитаем значения S и $\text{pr}(\text{a}_2\text{S}_3)$

$$\text{S}=\frac{0,254 \cdot 1000}{374 \cdot 600} \quad 1,13 \cdot 10^{-3} \quad \text{моль/л}$$

$$M(a_2S_3)=2139+332=374 \text{ г/моль}$$

$$\text{пр}(a_2S_3)=2^23^3(1,1310^{-3})^5=2,010^{-13}$$

$$\text{Ответ: пр}(a_2S_3)= 2,010^{-13}$$

32. Как определить содержание вещества методом прямой кондуктометрии?