

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Неорганическая и аналитическая
химия

Новосибирск 2018

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АГРОНОМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Неорганическая и аналитическая

химия

Практикум

Новосибирск 2018

УДК 547+541.1+541.18 (075)

ББК 24.2+24.5+24.6

Кафедра химии

Составители: канд. биол. наук, доц. *И.В. Васильцова*;
д-р биол. наук, проф. *Т.И. Бокова*; ст. преп. *Н.П. Полякова*

Рецензент: канд. хим. наук, доц. Н.В. Кандалинцева (НГПУ)

Неорганическая и аналитическая химия: практикум / Новосиб. гос. аграр. ун-т, Агроном. фак.; сост.: И.В. Васильцова, Т.И. Бокова, Н.П. Полякова. – Новосибирск, 2018. – 85с.

Практикум «Неорганическая и аналитическая химия» содержит теоретические основы неорганической и аналитической химии, задания для индивидуальной самостоятельной работы студентов по основным темам курса и описание лабораторных работ.

Предназначен для студентов 1-го курса факультета ветеринарной медицины, обучающихся по специальности/ направлению: 36.05.01 – Ветеринария, 36.03.01– Ветеринарно-санитарная экспертиза.

Утвержден и рекомендован к изданию методической комиссией ветеринарного факультета (протокол № 11 от 18 сентября 2017 г.).

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий практикум составлен в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов и рабочими программами по неорганической и аналитической химии для студентов очной формы обучения по направлениям подготовки:

36.05.01 – Ветеринария,

36.03.01 – Ветеринарно-санитарная экспертиза.

Дисциплина «Неорганическая и аналитическая химия» предназначена для формирования знаний и умений, необходимых во врачебной, экспертно-контрольной, организационно-управленческой, производственно-технологической, научно-исследовательской деятельности. В соответствии с назначением основной целью дисциплины является приобретение соответствующих компетенций специалистов, бакалавров в ходе освоения учебной дисциплины.

В основу методического пособия положен план лабораторно-практических занятий по аналитической химии, разработанный на кафедре химии Новосибирского государственного аграрного университета.

Для успешного выполнения опытов на практических занятиях необходимо: 1) предварительно изучить теоретический материал данной темы по учебнику; 2) ознакомиться с описанием предстоящей работы и ответить на контрольные вопросы; 3) не начинать опыта, пока не станет ясной цель работы, последовательность ее выполнения и не будет проверен собранный прибор; 4) описание всех проведенных опытов, наблюдений и выводы следует сразу заносить в лабораторную тетрадь.

Авторы благодарят рецензента доцента канд. хим. наук Н.В. Кандалинцеву (Новосибирский государственный педагогический университет) за ценные рекомендации при подготовке данного издания.

Раздел 1. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема: Общая характеристика химических элементов и их соединений

? Вопросы для самостоятельной работы

1. Оксиды: характеристика, получение, свойства.
2. Кислоты: номенклатура, получение, свойства.
3. Основания: характеристика, получение, свойства.
4. Соли: номенклатура, получение, свойства.

Различают простые и сложные вещества. Простые вещества образованы атомами одного и того же элемента. Их условно разделяют на металлы и неметаллы. К неметаллам относят: благородные газы, галогены и H, B, C, N, O, Si, P, S. Остальные элементы относят к металлам.

Сложные вещества состоят из атомов различных элементов. В зависимости от состава и свойств сложные вещества подразделяют на классы: 1) оксиды; 2) основания; 3) кислоты; 4) соли.

Оксидами называют сложные вещества, состоящие из кислорода и какого-либо химического элемента $\text{Э}_n\text{O}_m$. Степень окисления кислорода в оксидах равна -2 . Например, Fe_2O_3 – оксид железа (III); CrO – оксид хрома (II) или оксид хрома (+2).

По химическим свойствам различают:

1. Основные оксиды, которые при взаимодействии с кислотами образуют катион в составе соли и воду. Соединения этих оксидов с водой относят к классу оснований (например, оксиду Na_2O соответствует основание NaOH). Образуются металлами в степени окисления $+1$, $+2$: MgO , CrO , CuO и др.

2. Амфотерные оксиды, которые взаимодействуют с растворами кислот и оснований с образованием соли и воды. Соединения этих оксидов с водой – гидроксиды – могут иметь как кислотные, так и основные свойства (например, амфотерному оксиду ZnO соответствует основание Zn(OH)_2 и кислота H_2ZnO_2 – изменением порядка записи атомов в формуле часто подчеркивают функцию соединения): Al_2O_3 , BeO , ZnO , PbO , Cr_2O_3 , SnO , SnO_2 , GeO , GeO_2 , Sb_2O_3 , MnO_2 и др.

3. Кислотные оксиды, которые при взаимодействии с основаниями образуют анион в составе соли и воду. Соединения этих оксидов с водой относят к классу кислот (например, оксиду P_2O_5 соответствует кислота H_3PO_4 , а оксиду Cl_2O_7 – кислота HClO_4). Образуются неметаллами и металлами в высшей степени окисления: CO_2 ; P_2O_5 ; Mn_2O_7 и др.

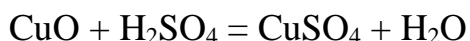
При взаимодействии кислотных и основных оксидов между собой образуется соль, катион которой принадлежит основному, а анион – кислотному оксиду.

Таким образом, характерной особенностью оксидов является способность их к образованию солей. Поэтому такие оксиды относятся к солеобразующим. Наряду с солеобразующими существуют и несолеобразующие, или безразличные, оксиды, которые не образуют кислот и солей. Примером могут служить CO , N_2O , NO , SiO .

Химические свойства оксидов

Основные оксиды:

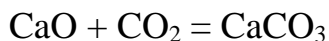
1. Взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами с образованием соли и воды:



2. Оксиды активных металлов взаимодействуют с водой с образованием щелочи:

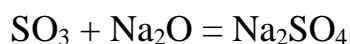
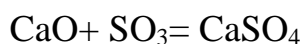
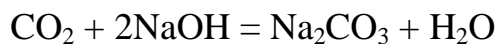


3. Основные и кислотные оксиды взаимодействуют между собой с образованием соли:



Кислотные оксиды:

1. Взаимодействуют с растворимыми основаниями и основными оксидами с образованием соли:

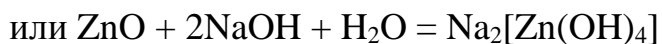
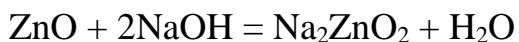
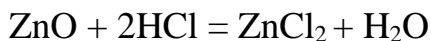


2. Взаимодействуют с водой с образованием кислоты:



Амфотерные оксиды:

Взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями с образованием соли и воды:



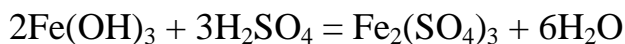
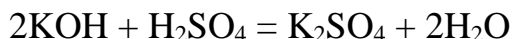
Гидроксиды - сложные вещества, в состав которых входят одна или несколько гидроксильных групп. В зависимости от химических свойств их делят на основные (**основания**), кислотные (**кислоты**, табл. 1 приложения) и амфотерные.

Гидроксиды

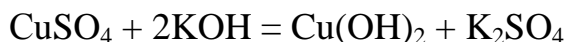
основные	кислотные	амфотерные
NaOH	H ₂ SO ₄	Be(OH) ₂ и H ₂ BeO ₂
Ca(OH) ₂	HClO ₄	Zn(OH) ₂ и H ₂ ZnO ₂
Cu(OH) ₂	H ₂ CrO ₄	Al(OH) ₃ и H ₃ AlO ₃
Ni(OH) ₂	HMnO ₄	Cr(OH) ₃ и H ₃ CrO ₃

Химические свойства оснований

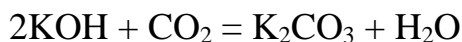
1. Взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды:



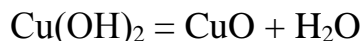
2. Реагируют с растворами солей (если в их состав входит металл, способный образовать нерастворимое основание):



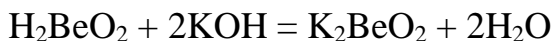
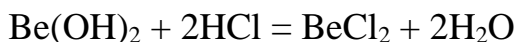
3. Растворимые в воде основания взаимодействуют с кислотными оксидами:



4. Нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются на оксид и воду:



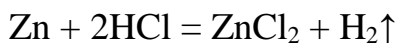
Амфотерные основания образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. При взаимодействии с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований, а при взаимодействии с основаниями - свойства кислот:

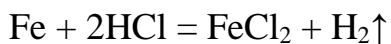


Кислоты - сложные вещества, в состав которых входят катионы водорода, способные замещаться на катионы металлов, и кислотные остатки (анионы). В зависимости от числа атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл, кислоты делятся на одно- и многоосновные. Например, HCl (соляная) и HNO_3 (азотная) – одноосновные, H_2SO_4 (серная) – двухосновная, H_3PO_4 (ортофосфорная) – трехосновная (табл. 1 приложения).

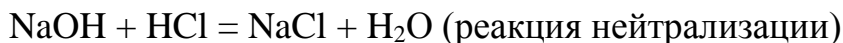
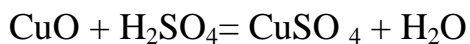
Химические свойства кислот

1. Водные растворы кислот взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода, с образованием соли и выделением водорода (исключение: H_2SO_4 (конц.), HNO_3):

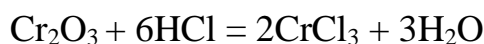




2. Кислоты взаимодействуют с основными оксидами и основаниями с образованием соли и воды:



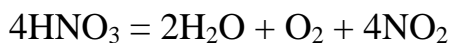
3. Кислоты взаимодействуют с амфотерными оксидами с образованием соли и воды:



4. При нагревании все кислоты разлагаются, образуя кислотный оксид (если он устойчив) и воду:



Если оксид неустойчив, то образуются вода и продукты разложения оксида:

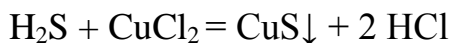


Соли – это продукты полного или частичного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла или гидроксогрупп в основании на кислотные остатки. В случае полного замещения образуются средние (нормальные соли). В случае частичного замещения получают кислые и основные соли:

средние	кислые	основные
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	NaHCO_3	CuOHCl
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	KHS	$(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$
NiCl_2	Na_2HPO_4	NiOHNO_3

Химические свойства солей

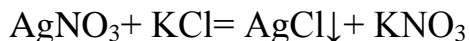
1. Реакция кислот с солями в случае, если образуется нерастворимая соль, выпадающая в осадок:



2. Реакция растворимых оснований с солями. В этих реакциях образуется другое основание и другая соль:



3. Взаимодействие двух различных солей, если хотя бы одна из образующихся солей нерастворима и выпадает в осадок:



✍ Задачи для самостоятельной работы

1. Укажите, к каким классам неорганических соединений относятся следующие вещества: H_2CO_3 , MgSiO_3 , NO , CaO , H_3PO_4 , KOH , NH_4OH , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, SO_2 , KMnO_4 , PbO , KCN , Cr(OH)_3 , P_2O_5 , HBr , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaOH , Mn_2O_7 , NH_4NO_3 .

2. Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия KOH , H_2SO_4 , H_2O с соединениями, приведенными ниже:

а) K_2O , NO , Na_2CO_3 , H_2SiO_3 , Mg(OH)_2 , HCl ;

б) H_2SO_3 , BaO , CO_2 , HNO_3 , Ni(OH)_2 , Ca(OH)_2 ;

в) N_2O_5 , HI , LiOH , SiO_2 , SrO , CaCO_3 ;

г) HCl , P_2O_5 , NH_4OH , MgO , Ba(OH)_2 , Na_2SO_4 ;

д) HNO_3 , Mg(OH)_2 , KHCO_3 , CO , BaCl_2 , Cr(OH)_3 .

3. Напишите уравнения реакций, характеризующие свойства соединения как представителя класса:

а) CO_2 ; б) K_2O ; в) H_2SO_4 ; г) ZnO ; д) Ba(OH)_2 ; е) K_2SO_4 .

4. Какие оксиды могут быть получены при нагревании:

а) Hg(OH)_2 , Cr(OH)_3 ;

б) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgCO_3 ;

в) H_2SiO_3 , Cu(OH)_2 ?

5. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $\text{BaSiO}_3 \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$;

б) $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2$;



Раздел 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Тема 1. Химическая термодинамика

? Вопросы для самостоятельной работы

1. Предмет химической термодинамики. Основные термодинамические понятия.
2. Первый закон термодинамики. Понятие внутренней энергии системы.
3. Закон Гесса – основной закон термохимии.
4. Второй закон термодинамики. Понятие энтропии.
5. Общие представления о термодинамических потенциалах. Потенциал Гиббса.
6. Критерии направленности химического процесса.

Тепловой эффект реакции – количество теплоты, которое выделяется или поглощается системой в результате протекания химической реакции (ΔH).

Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется экзотермической (реакции присоединения, реакции сгорания).

Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называются эндотермическими (реакции разложения).

В основе термохимических расчетов лежит закон, открытый российским ученым Гессом Г.И. (1841 г.): тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.

Как и другие функции состояния, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 моль вещества и выражают в килоджоулях на моль. Для любой химической реакции тепловой

эффект равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении этой реакции (стандартные теплоты образования различных веществ приводятся в термодинамических справочниках и в табл. 2 приложения), при этом условно принято, что теплоты образования простых веществ равны нулю:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакц.}} = \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{f, продуктов}} - \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{f, исходных в-в}},$$

где n - количество вещества.

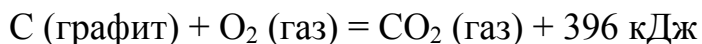
Так, для реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект определяется:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} = (c\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(C) + d\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(D)) - (a\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(A) + b\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(B))$$

Термохимические уравнения реакций – уравнения, в которых указан тепловой эффект, условия реакций и агрегатные состояния веществ. Например:



Тепловой эффект можно записать в уравнении реакции:



Энтропия (S) – термодинамическая функция состояния, которая служит мерой беспорядка (неупорядоченности) системы. Для расчета ΔS любой реакции надо из суммы энтропий образования продуктов вычесть сумму энтропий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов). Так, для стандартных условий:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{р}} = \sum n S^{\circ}_{\text{f, продуктов}} - \sum n S^{\circ}_{\text{f, исходных в-в}}$$

Второй закон термодинамики: в изолированной системе самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$).

Если процесс протекает так, что $\Delta H = 0$ (изолированная система), то изменение энтропии становится его единственной движущей силой. Причем чем выше температура, тем сильнее проявляется энтропийный фактор ($T\Delta S$). При условии $\Delta S = 0$ единственной движущей силой химической реакции является убыль энтальпии – энтальпийный фактор ΔH .

Если энтальпийный и энтропийный факторы уравнивают друг друга, то $\Delta H = T\Delta S$.

При неравенстве этих величин их разность может служить мерой химического сродства реагентов: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где T – абсолютная температура в кельвинах. Она носит название энергии Гиббса (или изобарно-изотермический потенциал).

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$) (вторая формулировка II закона термодинамики).

Изобарно-изотермический потенциал реакции рассчитывается :

$$\Delta G^{\circ}_p = \sum n \Delta G^{\circ}_f \text{ продуктов} - \sum n \Delta G^{\circ}_f \text{ исходных в-в}$$

Если $\Delta G < 0$, то прямая реакция может протекать самопроизвольно. Если $\Delta G = 0$, то $\Delta H = T\Delta S$, система находится в состоянии истинного химического равновесия. Если $\Delta G > 0$, то самопроизвольно может протекать обратная реакция.

© Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать тепловой эффект реакции при стандартных условиях:



если $\Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_4) = -74,85 \text{ кДж/моль}$;

$\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$;

$\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж/моль}$.

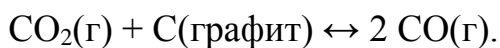
Решение. Зная стандартные энтальпии образования исходных веществ и продуктов, рассчитываем тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^{\circ}_p = 2 \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_4) - \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2);$$

$$\Delta H^{\circ}_p = 2 (-110,5) - (-74,85) - (-393,51) = +247,36 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $\Delta H^{\circ}_p = +247,36 \text{ кДж/моль}$.

Пример 2. Провести термодинамический расчет реакции:



Исходные данные из приложения удобно оформить в виде таблицы (табл. 1).

Таблица 1

Стандартные энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования веществ

Вещество	ΔH°_f , кДж/моль	S°_f , Дж/моль·К	ΔG°_f , кДж/моль
CO(г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
C(графит)	0	5,7	0

1. $(\Delta H^\circ_p = 2 \Delta H^\circ_f(\text{CO}) - \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) = 2 (-110,5) + 393,5 = 172,5 \text{ кДж} > 0$ - эндотермическая реакция: неблагоприятный фактор для протекания химической реакции, особенно при низких температурах.

2. $\Delta S^\circ_p = 2 S^\circ_f(\text{CO}) - S^\circ_f(\text{CO}_2) - S^\circ_f(\text{C}) = 2 \cdot 197,5 - 213,7 - 5,7 = 175,6 \text{ Дж/К} = 175,6 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} > 0$.

Прямая реакция сопровождается увеличением энтропии, беспорядок в системе увеличивается - благоприятный фактор для протекания химической реакции в прямом направлении.

3. Рассчитываем стандартную энергию Гиббса реакции двумя способами. При выполнении задания можно считать только одним способом «а»:

а) по закону Гесса:

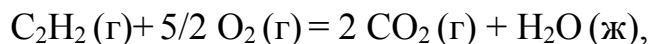
$$\Delta G^\circ_p = 2 \Delta G^\circ_f(\text{CO}) - \Delta G^\circ_f(\text{CO}_2) = 2 (-137,1) + 394,4 = 120,2 \text{ кДж} > 0;$$

б) по уравнению $\Delta G^\circ_p = \Delta H^\circ_p - T \Delta S^\circ_p$:

$\Delta G^\circ_p = 172,5 - 298 \cdot 175,6 \cdot 10^{-3} = 172,5 - 52,3 = 120,2 \text{ кДж}$. Так как $\Delta G^\circ_p > 0$, то прямая реакция при стандартных условиях самопроизвольно протекать не может. Может протекать обратная реакция.

Обратите внимание: если ΔH°_p выражено в килоджоулях, то и ΔS°_p должно быть в килоджоулях на 1 К.

Пример 3. Рассчитать ΔG_p^0 реакции при стандартных условиях и определить возможность её протекания



если значение ΔG_f^0 для ацетилена равно 209,2 кДж/моль, для углекислого газа равно -394,4, а для жидкой воды -237,3 кДж/моль (для кислорода, по определению, $\Delta G_f^0 = 0$).

Решение:

$$\Delta G_p^0 = 2 \Delta G_f^0(\text{CO}_2) + \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^0(\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \cdot (-394,4) + (-237,3) - 209,2 = -1235,3 \text{ кДж}.$$

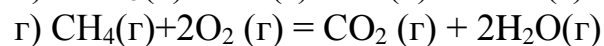
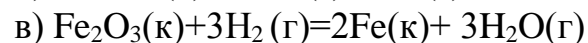
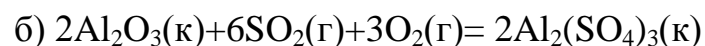
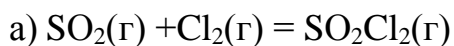
Ответ: Поскольку полученное значение $\Delta G_p^0 < 0$, реакция может идти в прямом направлении.

Задачи для самостоятельной работы

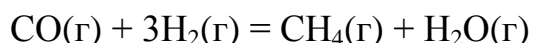
При решении задач этого раздела пользуйтесь табл. 2 приложения.

1. Напишите термохимическое уравнение реакции между $\text{CO}(\text{г})$ и водородом, в результате которой образуется $\text{CH}_4(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 50 л метана, при н.у.?

2. Рассчитайте стандартную энтальпию и энтропию реакций, запишите термохимическое уравнение реакции:

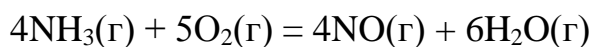


3. Вычислите стандартный ΔG_p^0 реакции, протекающей по уравнению:



Возможно ли протекание процесса при стандартных условиях?

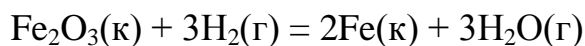
4. Определите ΔG_p^0 реакции, протекающей по уравнению:



Вычисления сделайте на основании ΔH_f^0 и S_f^0 соответствующих веществ.

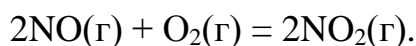
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

5. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:

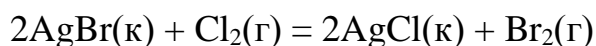


Возможна ли эта реакция при температуре 300°C ?

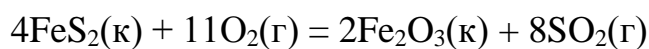
6. Прямая или обратная реакция будет протекать при 500°C в системе



7. Можно ли получить при стандартных условиях хлорид серебра по уравнению

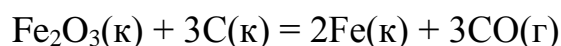


8. Можно ли осуществить при стандартных условиях процесс

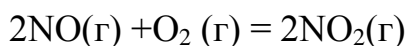


При какой температуре возможен данный процесс?

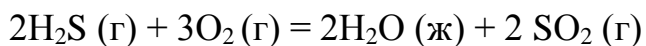
9. Возможно ли восстановление Fe_2O_3 углеродом при температуре 500 К по реакции



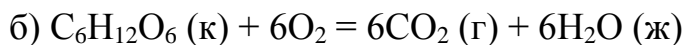
10. Возможна ли данная реакция при температуре минус 70°C



11. При какой температуре наступит равновесие в системе

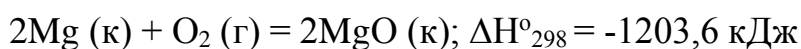
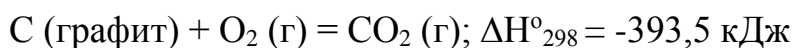


12. Вычислите значения стандартных энтальпий для протекающих в организме реакций превращения глюкозы:



Какая из этих реакций предоставляет организму больше энергии?

13. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{MgCO}_3(\text{к})$ при 298 К , пользуясь следующими данными:



Тема 2. Скорость химических реакций и химическое равновесие

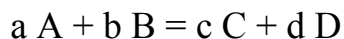
? Вопросы для самостоятельной работы

1. Определение понятия скорость химической реакции. В каких единицах она измеряется?
2. Закон действия масс. Примеры уравнений реакций и математического выражения для них закона действия масс.
3. Физический смысл константы скорости химических реакций. От каких факторов она зависит?
4. Правило Вант-Гоффа. Влияние температуры на скорость химических реакций.
5. Катализаторы. Как можно объяснить их действие при гомогенном и гетерогенном катализе?
6. Обратимый и необратимый процессы. Состояние химического равновесия. Вывод константы равновесия в общем виде и на примере конкретной химической реакции. Свободная энергия Гиббса и равновесие.
7. Принцип Ле-Шателье. Как влияет изменение давления, температуры и концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия в гомогенных и гетерогенных системах?

Кинетика – учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций.

Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых - концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализатора. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе. В 1867 г. норвежские ученые К. Гульдберг и П. Вааге сформулировали **закон действующих масс (ЗДМ)**: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

В соответствии с законом действующих масс для произвольной реакции



уравнение для скорости прямой реакции можно записать:

$$v_1 = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

а для скорости обратной реакции:

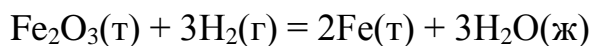
$$v_2 = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d.$$

Количественной характеристикой равновесного состояния является величина, называемая константой равновесия (K). В состоянии равновесия состав системы не меняется, т.е. концентрации реагентов и продуктов реакции остаются постоянными (они называются равновесными).

Например, для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ закон действующих

масс имеет вид:
$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

В выражение ЗДМ включаются только концентрации растворов, концентрации газов; твердые вещества, конденсированные вещества в собственной фазе ($H_2O(ж)$, $KCl(т)$ и т.п.) в формулу не включаются. Например, для реакции



$$K = \frac{1}{[H_2]^3}$$

Влияние температуры на скорость химической реакции определяется правилом Вант-Гоффа:

$$v_2 / v_1 = \gamma^{\Delta t / 10},$$

где v_1 и v_2 – скорости реакций при температуре t_1 и t_2 – соответственно;

γ – температурный коэффициент реакции.

Химическое равновесие, отвечающее минимуму энергии Гиббса ($\Delta G=0$), является наиболее устойчивым состоянием системы при данных условиях. Изменение условий равновесия может его нарушить, в результате чего реакция начинает протекать в прямом или обратном направлении (при этом говорят, что равновесие смещается в сторону прямой или обратной реакции). Через некоторое время система вновь становится равновесной с новыми

равновесными концентрациями всех реагирующих веществ. Влияние факторов на химическое равновесие подчиняется принципу Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии, подействовать извне, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет это воздействие*. При повышении температуры равновесное состояние сдвигается в направлении эндотермического процесса (происходит поглощение энергии), при понижении температуры происходит сдвиг равновесия в обратном направлении – в направлении экзотермического процесса. На увеличение концентрации одного из реагентов равновесная система отреагирует таким образом, чтобы уменьшить это изменение, и реакция пойдет в направлении уменьшения концентрации данного компонента.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Влияние различных факторов на скорость химических реакций

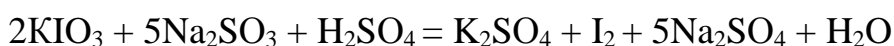
Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Для проведения опыта приготовлены два раствора, каждый из которых наливается в отдельную бюретку для взятия точного объема (в третьей бюретке — вода для изменения исходной концентрации):

1-й раствор — смесь сульфита натрия Na_2SO_3 , H_2SO_4 и крахмала;

2-й раствор — раствор иодата калия KIO_3 .

При взаимодействии иодата калия с сульфитом натрия в кислой среде протекает реакция с образованием свободного иода (обнаруживается крахмалом):



Опыт заключается в практическом определении зависимости времени протекания реакции ($\Delta \tau$) от изменения концентрации иодата калия $C(\text{KIO}_3)$ при постоянной концентрации сульфита натрия.

Порядок проведения опыта

1. В четыре пробирки налить по 3 мл 1-го раствора (Na_2SO_3).
2. В четырех других пробирках приготовить растворы KIO_3 различных относительных концентраций (табл. 2).
3. Практически определить отрезки времени ($\Delta\tau$) от момента сливания подготовленных растворов (Na_2SO_3 и KIO_3) до появления синего окрашивания крахмала (уже добавлен в раствор Na_2SO_3) иодом.
4. Результаты наблюдений занести в табл.2.

Таблица 2

Влияние концентрации иодата калия на условную скорость реакции.

№ п/п	Объем, мл			Относительная концентрация иодата калия, С	Время протекания реакции Δτ, с	Условная скорость реакции $v = \frac{1}{\Delta\tau}$
	1-й раствор	2-й раствор				
	Na ₂ SO ₃	KIO ₃	H ₂ O			
1	3	2	6	0,25		
2	3	4	4	0,50		
3	3	6	2	0,75		
4	3	8	-	1,00		

На миллиметровой бумаге строят график зависимости v (ось ординат) от C (ось абсцисс).

Масштаб следует выбирать таким образом, чтобы наибольшие значения величин по оси ординат и абсцисс находились на расстоянии не менее 8 см от начала координат.

Сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Опыт 2. Смещение химического равновесия при изменениях концентраций реагирующих веществ. Для опыта удобно воспользоваться следующей реакцией:



Из веществ этой системы $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ интенсивно окрашен в красный цвет, в то время как разбавленный раствор FeCl_3 - в желтый цвет, а растворы NH_4CNS и NH_4Cl бесцветны. Поэтому всякое изменение концентрации $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ сказывается на окраске. Это позволяет наблюдать, в каком направлении сдвигается равновесие при изменении концентрации реагирующих веществ.

Для проведения опыта налить в стакан около 30–40 мл воды и добавить точно по одной или две капли NH_4CNS и FeCl_3 , раствор должен иметь светло-красный цвет (если раствор темно-красный, можно разбавить водой).

Составить уравнение обратимой реакции и уравнение константы равновесия.

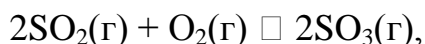
Разлить полученный раствор в пробирки (четыре). В первую добавить две капли FeCl_3 , во вторую — две капли NH_4CNS , в третью насыпать сухой соли NH_4Cl . Перемешать содержимое стеклянной палочкой. Четвертая пробирка – контрольная.

Как изменится интенсивность окраски в этих пробирках по сравнению с контрольной? В какую сторону сместилось равновесие?

Сделать вывод о влиянии концентрации веществ на смещение химического равновесия.

® *Решение типовых задач*

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе



если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действия масс, скорости прямой и обратной реакции до изменения объема: $v_1 = k_1 \cdot a^2 \cdot b$; $v_2 = k_2 \cdot c^2$.

После уменьшения объема гомогенной системы в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в 3 раза: $[SO_2] = 3a$, $[O_2] = 3b$, $[SO_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости прямой и обратной реакции: $v_1' = k_1 \cdot (3a)^2 \cdot (3b) = 27 \cdot k_1 \cdot a^2 \cdot b$; $v_2' = k_2 \cdot (3c)^2 = 9k_2c^2$.

Отсюда $v_1' / v_1 = 27 \cdot k_1 \cdot a^2 \cdot b / k_1 \cdot a^2 \cdot b = 27$;

$$v_2' / v_2 = 9k_2c^2 / k_2 \cdot c^2 = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной только в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

Пример 2. Вычислить, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C, если температурный коэффициент скорости реакции γ равен 2.

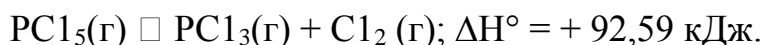
Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле:

$$v_{T2} = v_{T1} \cdot \gamma^{(T2 - T1) / 10};$$

$$v_{T2} = v_{T1} \cdot \gamma^{(70 - 30) / 10} = v_{T1} \cdot 2^4 = 16 \cdot v_{T1}.$$

Следовательно, скорость реакции v_{T2} при температуре 70°C больше скорости реакции v_{T1} при температуре 30°C в 16 раз.

Пример 3. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

Решение. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле-Шателье:

а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру;

б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для

смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление;

в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

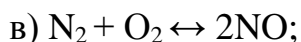
✍ Задачи для самостоятельной работы

1. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 10 до 100°C, если температурный коэффициент равен 2?
2. Как изменится скорость реакции между сернистым ангидридом и кислородом $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$, если уменьшить объем газовой смеси в 2 раза?
3. Температурный коэффициент равен 2. Как и во сколько раз изменится скорость данной реакции при охлаждении системы от 100 до 60°C?
4. Куда сместится равновесие реакции при повышении давления:
а) $\text{CO}_2 (\text{г}) + \text{C} (\text{т}) \leftrightarrow 2\text{CO} (\text{г})$; б) $\text{CaCO}_3 (\text{т}) \leftrightarrow \text{CaO} (\text{т}) + \text{CO}_2 (\text{г})$
5. Газовая смесь состоит из водорода и хлора. Реакция идет по уравнению $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$. Как изменится скорость реакции, если давление газовой смеси увеличить в 3 раза?
6. Равновесие реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = 0,03$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,03$ моль/л, $[\text{SO}_3] = 0,01$ моль/л. Вычислите константу равновесия.
7. На сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 32 раза? Температурный коэффициент равен 2.
8. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если повысить температуру на 30°C, а температурный коэффициент равен 3?
9. Напишите выражения констант равновесия для следующих систем:
а) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$
б) $\text{CO}_2 + \text{C} (\text{т}) \leftrightarrow 2\text{CO}$
в) $\text{CaCO}_3 (\text{т}) \xrightleftharpoons{t^\circ\text{C}} \text{CaO} (\text{т}) + \text{CO}_2$
10. Реакция восстановления двуокиси углерода углем выражается уравнением $\text{CO}_2 + \text{C} (\text{т}) \leftrightarrow 2\text{CO}$. Нарушится ли равновесие при повышении давления?

Напишите выражение для константы равновесия.

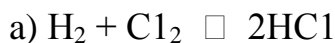
11. Константа равновесия реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ равна 0,1 при температуре 400°C. Равновесные концентрации $[\text{H}_2] = 0,2$ моль/л, $[\text{NH}_3] = 0,08$ моль/л. Вычислите равновесную концентрацию азота.

12. Выразите математически скорость следующих реакций, протекающих в гомогенной среде:



13. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если увеличить температуру на 30°C, а температурный коэффициент скорости равен 2?

14. Напишите выражения констант равновесия для следующих обратимых реакций:



15. Система $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ находится в равновесии. Куда сдвинется равновесие при увеличении давления?

16. Как повлияет изменение температуры и давления на химическое равновесие системы:



17. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в равновесной системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ с увеличением объема газовой смеси в 3 раза?

18. Реакция протекает по уравнению $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{AB}$. Определите константу равновесия, если равновесные концентрации равны: $[\text{A}_2] = 0,2$ моль/л, $[\text{B}_2] = 0,3$ моль/л, $[\text{AB}] = 0,25$ моль/л.

19. Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$, если увеличить концентрацию NO_2 в 2 раза; одновременно увеличить в 3 раза концентрации NO и O_2 ?

20. Рассчитайте изменение скорости химической реакции при повышении температуры от 293 до 373 К. Температурный коэффициент этой реакции равен 2.

21. Как изменится скорость реакции при уменьшении концентрации вещества А в 2 раза и увеличении концентрации вещества В в 3 раза: $A(г) + 2B(г) \rightarrow C(г)$?

22. Реакция идет по уравнению $2NO + O_2 \leftrightarrow 2 NO_2$. Как нужно изменить концентрацию NO, чтобы при уменьшении концентрации O_2 в 9 раз скорость реакции не изменилась?

23. Какие из нижеперечисленных факторов приведут к смещению влево равновесия реакции

$2SO_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2SO_3(г)$, $\Delta H^\circ_p = -196,6$ кДж:

- а) уменьшение реакционного объёма;
- б) повышение температуры;
- в) увеличение реакционного объёма;
- г) понижение температуры;
- д) увеличение концентрации Cl_2 ;
- е) увеличение концентрации O_2 ?

24. Для каких из указанных реакций увеличение давления приведёт к смещению равновесия в том же направлении, что и понижение температуры:

- а) $2SO_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2SO_3(г)$, $\Delta H^\circ_p = -196,6$ кДж
- б) $N_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2NO(г)$, $\Delta H^\circ_p = 180,7$ кДж
- в) $N_2(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2NH_3(г)$, $\Delta H^\circ_p = -92,4$ кДж

25. При 120°C некоторая реакция заканчивается за 20 мин. Температурный коэффициент равен 2. Рассчитайте через какое время закончится эта реакция, если она проводится при температуре: а) 200°C; б) 80°C.

Раздел 3. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Тема: Строение атома и химическая связь

? Вопросы для самостоятельной работы

1. Современные представления о строении атомов.
2. Состав атомного ядра. Квантово-механическая модель строения атома.
3. Квантовые числа.
4. Основные правила заполнения электронных оболочек: правило Клечковского, принцип Паули, правило Хунда.
5. Составление электронных формул. Электронно-структурные схемы атомов.
6. Понятие полных и неполных электронных аналогов. Привести примеры.
7. Физический смысл порядкового номера химического элемента. Современная формулировка периодического закона Д.И. Менделеева.
8. Периодичность свойств элементов: энергия и потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.
9. В чем сущность метода валентных связей (ВС)?
10. Типы, механизм и свойства ковалентной связи: насыщенность, направленность, поляризуемость.

До конца XIX в. полагали, что атом - неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности некоторых элементов (А. Беккерель, 1896 г., уран) и объяснение ее расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903 г.), а также открытие электрона как составной части атома (Дж. Стоней, 1881 г.; Дж. Томсон, 1897 г.), доказали сложное строение атома. Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911 г.), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка 10^{-6} нм, и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка 10^{-1} нм (т.е. в 100000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной

оболочки равны между собой. Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных частиц – **протонов** и незаряженных частиц – **нейтронов**, имеющих примерно одинаковые массы.

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, определяющих его заряд Z . Сумму протонов (Z) и нейтронов (N), содержащихся в ядре атома, называют **массовым числом** (A).

Четыре квантовых числа описывают состояние электрона в атоме и характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, то есть изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

Главное квантовое число (n) характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, определяет размеры атомной орбитали и равно номеру уровня. Главное квантовое число может принимать значения от 1 до ∞ ($n = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$). Иногда уровни обозначают буквами: 1 2 3 4... \rightarrow ...K L M N..., соответственно. Чем меньше n , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром.

Орбитальное квантовое число (l) определяет форму атомной орбитали (АО) и принимает значения от 0 до $(n-1)$, то есть n значений. Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы. Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

0	1	2	3	4
s	p	d	f	g

Обозначение орбитального квантового числа и подуровней:

n (уровень)	l (подуровень)	Обозначение подуровней
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s,3p,3d
4	0, 1, 2, 3	4s,4p,4d,4f

Магнитное квантовое число (m) характеризует пространственную ориентацию орбитали и принимает следующие значения: 0, ± 1 , ± 2 ,... $\pm l$.

Для каждого значения l возможно $(2l + 1)$ значений m. Все орбитали одного подуровня l обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга.

Подуровни и атомные орбитали:

l (подуровень)	m (орбиталь)	Число АО с данным значением l	Условное обозначение орбиталей
0 (s)	0	1	$\square(s)$
1 (p)	+1 0 -1	3	$\square\square\square(p)$
2(d)	+2 +1 0 -1 -2	5	$\square\square\square\square(d)$
3 (f)	+3 +2 +1 0 -1 -2 -3	7	$\square\square\square\square\square(f)$

Спиновое квантовое число (s) (spin – вращение, веретено) характеризует собственный механический момент движения электрона, которое условно представляют как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх \uparrow и вниз \downarrow .

Электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей. Порядок заполнения АО по энергии определяется **правилом Клечковского**: энергия электрона в основном определяется значениями главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма $(n+l)$ меньше. В случае, если сумма $(n+l)$ для двух подуровней одинакова (например, для 3d- и 4p-подуровней эта сумма равна 5), сначала заполняется уровень с меньшим n .

Таким образом, с учетом правила Клечковского энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду:

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

Периодическая система элементов была установлена в 1869 г. Д.И. Менделеевым на основе химического опыта задолго до разработки электронной теории атома. Он установил закономерность, состоящую в том, что свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от их атомных масс. Современный периодический закон отличается от установленного Д.И. Менделеевым лишь тем, что свойства элементов и их соединений находятся в зависимости от заряда ядра, а не от атомной массы. Периодическая система (ПС) в современном понимании является отражением электронного строения атомов.

Периодическая система элементов отражает электронное строение атомов в виде периодов и групп. Группы состоят из главных и побочных подгрупп. Отличие элементов главных и побочных подгрупп состоит в том, что в главных подгруппах элементы имеют валентные s- и p-электроны, а в побочных – s-, d- и f- электроны. Соответственно, элементы, имеющие в качестве валентных электронов только s-электроны, называют **s-элементами** (например, Ca – $4s^2$). Элементы, имеющие в качестве валентных s- и p-электроны, являются **p-элементами** (например, N – $2s^2 2p^3$). Элементы с валентными s- и d- электронами – **d-элементы** (например, Sc – $4s^2 3d^1$), а с s- и

f-электронами – **f-элементы** (Nd – ...4f⁴6s²).

Размер атомов и ионов не может быть определен точно, так как электронная плотность на их периферии убывает экспоненциально. Поэтому используются так называемые **эффективные радиусы**, или **орбитальные радиусы** атомов (принимают расстояние от ядра до последнего максимума электронной плотности). В одной и той же группе при одинаковом строении внешней валентной оболочки радиусы атомов (или ионов одинакового заряда) возрастают в связи с увеличением числа электронных оболочек. Внутри каждого периода наблюдается уменьшение радиусов атомов.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется **энергией ионизации (I)**. В результате ионизации атомы превращаются в положительно заряженные ионы: $\text{Э} - \bar{e} \rightarrow \text{Э}^+$. Энергия ионизации возрастает по периоду (заряд возрастает, радиус уменьшается). В одной и той же группе энергия ионизации уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, что обусловлено увеличением атомных радиусов.

Энергия, которая поглощается или выделяется при присоединении электрона к атому, называется **сродством к электрону ($E_{\text{ср}}$)** (кДж/моль или эВ): $\text{Э}^0 + e = \text{Э}^-$.

Электроотрицательность - способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании связи. Электроотрицательность возрастает в направлении слева направо для элементов каждого периода и уменьшается в направлении сверху вниз для элементов каждой главной подгруппы ПС.

По значению $\Delta\text{ОЭО}$ можно определить тип ковалентной связи между двумя связанными друг с другом атомами. При $\Delta\text{ОЭО} < 0,5$ связь между атомами считается ковалентной неполярной, при $\Delta\text{ОЭО} < 1,5$ – ковалентной полярной. Степень полярности связи тем выше, чем больше $\Delta\text{ОЭО}$. При значении $\Delta\text{ОЭО} > 1,5$ связь считается резкополярной, или ионной.

®Решение типовых задач

Пример 1. Написать электронную формулу атома гелия.

Решение. Главное квантовое число $n = 1$, орбитальное число $l = n - 1 = 0$, что отвечает s-состоянию. Таким образом, электронная формула атома гелия (He) $1s^2$, где индекс 2 указывает на число электронов, находящихся на 1s орбитали.

Пример 2. Написать электронную формулу иона Mg^{2+} .

Решение. Атом магния имеет электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, отдавая 2 электрона с подуровня $3s^2$, атом магния превращается в ион Mg^{2+} . Электронная формула иона Mg^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6$.

Пример 3. Написать электронную формулу атома железа. Как распределяются в нем электроны d-подуровня, какова высшая валентность железа?

Решение. Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Энергетически наиболее выгодное распределение d-электронов, $3d^6$:

↑↓	↑	↑	↑	↑
----	---	---	---	---

При возбуждении $4s^2$ подуровня один s-электрон переходит на 4p-подуровень, общее число неспаренных электронов равно 6, что и соответствует высшей валентности железа.

Пример 4. Какую валентность может проявлять бром в своих соединениях?

Решение. Электронная формула валентных электронов атома брома $4s^2 4p^5$. Валентность определяется числом неспаренных электронов (по методу ВС). Валентность в невозбужденном состоянии равна 1. У атома брома есть свободные d-орбитали на четвертом энергетическом уровне. При переходе одного из p-электронов на d-подуровень в неспаренном состоянии окажутся три электрона. При переводе второго p-электрона в возбужденное состояние в неспаренном состоянии окажутся пять электронов.

4s	4p	4p	4p	4d	4d	4d	4d	4d
↑↓	↑↓	↑↓	↑					

Электронные формулы брома:

$$B = 1.....4s^24p^5$$

$$B = 3.... 4s^24p^44d^1$$

$$B = 5... 4s^24p^34d^2$$

$$B = 7.... 4s^14p^34d^3$$

Пример 5. Какая из связей $H - N$, $H - S$, $H - Te$, $H - Li$ является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако в каждом из приведенных примеров?

Решение. Чтобы определить характер связи, необходимо найти разность относительных электроотрицательностей (ΔOEO) в приведенных парах, используя табл. 3 приложения:

$$a) \Delta OEO (H - N) = 3,0 - 2,1 = 0,9;$$

$$б) \Delta OEO (H - S) = 2,5 - 2,1 = 0,4;$$

$$в) \Delta OEO (H - Te) = 2,1 - 2,1 = 0,0;$$

$$г) \Delta OEO (H - Li) = 2,1 - 1,0 = 1,1.$$

Чем больше разность электроотрицательностей, тем более полярна связь. Наиболее полярна связь $H - Li$. Молекулярное электронное облако смещается в сторону атома с большей электроотрицательностью, т.е. к азоту в первом примере $H \rightarrow N$; к сере $H \rightarrow S$; к водороду $H \leftarrow Li$. Молекулярное электронное облако находится на одинаковом расстоянии от H и от Te .

Пример 6. Отметить значения относительной электроотрицательности элементов в соединениях: H_2 , HCl , KCl . Указать, к какому элементу смещена общая электронная пара, и определить тип химической связи.

Решение. Общая электронная пара в ковалентной связи всегда смещается в сторону более электроотрицательного элемента:

Соединение	Изображение связи, значение ОЭО, смещение электронов	Вычисление Δ ОЭО	Тип ковалентной связи
H ₂	H 2,1 \leftrightarrow H 2,1	$\Delta = 2,1 - 2,1 = 0$	Ковалентная неполярная
HCl	H 2,1 \rightarrow Cl 3,0	$\Delta = 3,0 - 2,1 = 0,9$	Ковалентная полярная
KCl	K 0,9 \rightarrow Cl 3,0	$\Delta = 3,0 - 0,9 = 2,1$	Ионная

✍ Задачи и упражнения для самостоятельной работы

При решении задач используйте табл. 3 приложения.

1. Напишите электронные формулы атомов с порядковыми номерами 7, 16, 24, 43. С точки зрения строения атома объясните понятия полные аналоги, неполные аналоги.
2. Атом элемента содержит 23 электрона. Составьте электронную формулу атома элемента, укажите валентные электроны и напишите графическую формулу валентных электронов в нормальном и возбужденном состоянии. Определите валентность элемента.
3. Напишите электронные формулы атомов кремния и титана. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?
4. Атом элемента содержит 53 электрона. Составьте электронную формулу атома элемента, укажите валентные электроны и напишите графическую формулу валентных электронов в нормальном и возбужденном состоянии. Определите валентность элемента.
5. Напишите электронные формулы атомов рубидия и мышьяка. Сколько неспаренных электронов имеет каждый из этих атомов? Определите возможные валентности этих элементов в нормальном и возбужденном состояниях.
6. Строение валентных электронов атома элемента $4s^23d^3$. Назовите период, группу, подгруппу элемента, в которой он находится. Напишите полную

электронную формулу атома. Составьте формулу высшего оксида. Назовите его полные аналоги.

7. Строение валентных электронов атома элемента $4s^24p^4$. Назовите период, группу, подгруппу элемента, в которой он находится. Напишите полную электронную формулу атома. Укажите металл это или неметалл. Назовите его неполные аналоги.

8. Напишите электронную формулу атома кобальта и ионов Y^{3+} , Se^{2-} .

9. Напишите электронную формулу атома хрома и ионов Cr^{3+} и Cr^{+6} .

10. Строение электронного слоя атома одного элемента $4s^23d^5$, а другого — $4s^24p^5$. Напишите полные электронные формулы этих элементов. В каком периоде, группе, подгруппе находятся атомы этих элементов?

11. Как меняются энергия ионизации, сродство к электрону, металлические свойства в ряду элементов: Tl, Pb, Bi, Po?

12. Как меняются энергия ионизации, сродство к электрону, металлические свойства в ряду элементов: Be, Mg, Ca, Sr?

13. Определите тип химической связи между атомами в молекулах CH_4 , H_2S . Какова структура этих молекул? В какой из них наблюдается гибридизация атомных орбиталей?

14. Как будет меняться характер химической связи в ряду $NaCl \rightarrow MgCl_2 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow SiCl_4 \rightarrow PCl_5 \rightarrow SCl_2 \rightarrow Cl_2$?

15. Изобразите структурную формулу молекулы и определите типы связей в соединении, укажите наиболее электроотрицательный элемент: F_2O , H_3BO_3 , $Ba(OH)_2$, Na_3PO_4 .

16. Изобразите структурную формулу молекулы и определите тип связи в соединении, укажите наиболее электроотрицательный элемент: $HClO_4$, $MgSO_4$, $CaSiO_3$, $Fe(OH)_3$.

17. Какая из связей: $Ca-H$, $C-S$, $I-Cl$ - является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако?

18. Как образуются химические связи в молекулах NH_3 и BCl_3 , какова структура этих молекул?

19. Перекрыванием каких атомных орбиталей образуется химическая связь в соединении HgCl_2 ? Какова структура этой молекулы?
20. Какие свойства металлов обуславливает металлическая связь? Приведите примеры.
21. Что такое электроотрицательность, сродство к электрону, потенциал ионизации?
22. Восьмиэлектронную внешнюю оболочку имеет ион:
а) P^{3+} ; б) S^{2-} ; в) C^{4+} ; г) Fe^{2+} .
23. Двухэлектронную внешнюю оболочку имеет ион:
а) S^{6+} ; б) S^{2-} ; в) Br^{5+} ; г) Sn^{4+} .
24. Число электронов в ионе железа Fe^{2+} равно:
а) 54; б) 28; в) 58; г) 24.
25. Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ соответствует иону:
а) Sn^{2+} ; б) S^{2-} ; в) Cr^{3+} ; г) Fe^{2+} .
26. В основном состоянии три неспаренных электрона имеет атом:
а) кремния; б) фосфора; в) серы; г) хлора.
27. Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ соответствует иону:
а) Cl^- ; б) N^{3-} ; в) Br^- ; г) O^{2-} .
28. Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$ соответствует иону:
а) Al^{3+} ; б) Fe^{3+} ; в) Zn^{2+} ; г) Cr^{3+} .
29. Наибольший радиус имеет атом:
а) брома; б) мышьяка; в) бария; г) олова.
30. Электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ имеет ион:
а) Ca^{2+} ; б) Al^{3+} ; в) K^+ ; г) Sc^{2+} .
31. Одинаковое электронное строение имеют частицы:
а) Na^0 и Na^+ ; б) Na^0 и K^0 ; в) Na^+ и F^- ; г) Cr^{2+} и Cr^{3+} .
32. Электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ в основном состоянии имеет атом:
а) лития; б) натрия; в) калия; г) кальция.

Раздел 4. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Тема 1. Способы выражения концентрации растворов

? Вопросы для самостоятельной работы

1. Растворы, их место среди других многокомпонентных систем.
2. Физическая и химическая теории растворов.
3. Способы выражения процентной, молярной, нормальной и моляльной концентрации растворов.

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора, или растворителя. Концентрации выражаются многими способами.

Процентная концентрация, или **массовая доля** вещества, выражается числом граммов растворенного вещества, содержащихся в 100 г раствора:

$$C = \frac{m(\text{в-ва}) \cdot 100}{m(\text{р-ра})} \%,$$

где $m_{\text{р-ра}} = V \cdot \rho$. Здесь V – объем раствора, мл; ρ – плотность раствора, г/мл.

Например, 12%-й раствор поваренной соли — это раствор, в 100 г которого содержится 12 г соли и 88 г H_2O .

Молярная концентрация выражается числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва})V(\text{р-ра, л})}, \text{ (МОЛЬ/Л)}.$$

Молярная концентрация эквивалентов, или нормальная концентрация, выражается числом моль-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_H = \frac{m(\text{в-ва})}{M_{\text{Э}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра, л})}, \text{ (МОЛЬ/Л)}.$$

Молярная масса эквивалентов кислоты:

$$M_{\text{Э}} = \frac{M(\text{к-ты})}{\sum \text{H}^+}.$$

Молярная масса эквивалентов основания:

$$M_3 = \frac{M(\text{осн})}{\Sigma(\text{ОН})^-}.$$

Молярная масса эквивалентов соли:

$$M_3 = \frac{M(\text{соли})}{\text{заряд катиона} \cdot \text{кол-во катионов}}.$$

Моляльная концентрация выражается числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot m(\text{р-ля, кг})}, (\text{моль/кг}).$$

Титр – масса растворенного вещества в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра, мл})}, (\text{г/мл}).$$

Титр связан с молярной концентрацией эквивалентов формулой

$$T(B) = C_3(B) \cdot M_3(B) / 1000.$$

🏠 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Приготовление раствора поваренной соли (NaCl) заданной концентрации

При решении расчетной задачи по лабораторной работе необходимо воспользоваться табл. 4 приложения.

Задача. Сколько миллилитров 24%-го раствора NaCl ($\rho = 1,184$ г/мл) нужно взять, чтобы приготовить 250 мл 8%-го раствора ($\rho = 1,059$ г/мл)?

Решение. 1. Находим массу NaCl, которая будет содержаться в 250 мл 8%-го раствора: $m_{\text{р-ра}} = V \cdot \rho = 250 \text{ мл} \cdot 1,059 \text{ г/мл} = 264,75 \text{ г}.$

$$\begin{array}{lcl} 8 \text{ г NaCl} & \text{—} & 100 \text{ г р-ра} \\ X \text{ г NaCl} & \text{—} & 264,75 \text{ г р-ра} \end{array}$$

$$X = \frac{8 \cdot 264,75}{100} = 21,18 \text{ г (NaCl)}$$

2. Находим сколько граммов 24%-го раствора NaCl потребуется для приготовления 250 мл 8%-го раствора:

$$\begin{array}{lcl} 24 \text{ г NaCl} & \text{—} & 100 \text{ г р-ра} \\ 21,18 \text{ г NaCl} & \text{—} & X \text{ г р-ра} \end{array}$$

$$x = \frac{21,18 \cdot 100}{24} = 88,25 \text{ г (р-ра)}$$

3. Находим объем 24%-го раствора NaCl делением массы раствора на плотность:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{88,25 \text{ г}}{1,184 \text{ г/мл}} = 74,54 \text{ мл}$$

Данный объем 74,54 мл раствора NaCl (24%-го) замерить маленьким цилиндром и перенести в большой цилиндр, довести объем водой до 250 мл. Раствор хорошо перемешать.

Замерить ареометром плотность полученного раствора и рассчитать относительную ошибку:

$$\Pi = \frac{\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{т}}} \cdot 100,$$

где Π — относительная ошибка по удельному весу, %.

Задание. Для полученного раствора определить молярную и моляльную концентрации. При необходимости используйте табл. 4 приложения.

ⓈРешение типовых задач

Пример 1. Сколько граммов NaOH необходимо для приготовления 3 л 10%-го раствора, $\rho = 1,115 \text{ г/мл}$?

Решение. Вычисляем массу 3 л раствора:

$$m = \rho \cdot V = 3000 \text{ мл} \cdot 1,115 \text{ г/мл} = 3345 \text{ г.}$$

$$100 \text{ г раствора} \quad \text{—} \quad 10 \text{ г NaOH}$$

$$3345 \text{ г раствора} \quad \text{—} \quad X \text{ г NaOH}$$

Следовательно, для приготовления 3 л 10%-го раствора необходимо 334,5 г NaOH.

Пример 2. Сколько граммов КОН нужно взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?

Решение. 1 моль КОН имеет массу 56 г, 0,1 моль составляет 5,6 г.

Следовательно, 1000 мл 0,1 М раствора — 5,6 г КОН;

$$500 \text{ мл 0,1 М раствора} \quad \text{—} \quad 2,8 \text{ г КОН.}$$

Для приготовления 500 мл 0,1 М раствора надо взять 2,8 г КОН, поместить в мерную колбу и довести объем до 500 мл.

Пример 3. В 250 г воды растворено 50 г кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Вычислить массовую долю безводного сульфата железа (II) в растворе.

Решение. Масса полученного раствора составляет 300 г.

Вычислим массу безводной соли в 50 г кристаллогидрата. Молярная масса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна 278 г/моль, а молярная масса FeSO_4 составляет 152 г/моль. Содержание FeSO_4 в 50 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ найдем из пропорции:

$$278 : 152 = 50 : x; x = 50 \cdot 152 / 278 = 27,4 \text{ г.}$$

Отсюда массовая доля безводной соли в 300 г раствора равна:

$$C = 27,4 \cdot 100 / 300 = 9,1 \text{ \%}.$$

Пример 4. Найти моляльную, молярную концентрацию эквивалентов и титр 15%-го (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ г/мл).

Решение. 15%-й раствор: 15 г вещества содержится в 100 г раствора, или в 85 г (100-15) растворителя.

$$C_m = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot m(\text{р-ля, кг})}.$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}, C_m = \frac{15}{98 \cdot 0,085} = 1,80 \text{ моль/кг}.$$

Для расчета нормальности раствора найдем массу серной кислоты, содержащуюся в 1000 мл (т.е. в $1000 \cdot 1,1 = 1100$ г) раствора:

$$y = 15 \cdot 1100 / 100 = 165 \text{ г.}$$

Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль. $Z = 2$ (т.к. 2H^+), следовательно, $M_z = 98/2 = 49$ г/моль. Тогда $C_z = 165 / (49 \cdot 1) = 3,36$ моль/л.

$$T = m/V = 165/1000 = 0,165 \text{ г/мл}.$$

Ответ. $C_m = 1,80$ моль/кг; $C_z = 3,36$ моль/л; $T = 0,165$ г/мл.

Задачи для самостоятельной работы

1. Раствор КОН концентрацией 18% имеет плотность 1,12 г/мл. Сколько граммов щелочи содержится в 200 мл этого раствора?

2. Сколько воды нужно для приготовления 20%-го раствора, если имеется 200 г сухой соли?
3. Сколько сахара и воды надо взять для приготовления 500 г 2,5%-го раствора?
4. 1 л раствора азотной кислоты, плотность которой 1,31 г/мл, содержащей 50% HNO_3 , разбавлен 690 мл H_2O . Какова процентная концентрация разбавленного раствора?
5. Рассчитайте массу 93,6%-го раствора серной кислоты, необходимую для приготовления 1 л 20%-го раствора H_2SO_4 , имеющего плотность 1,14 г/мл.
6. Рассчитайте, сколько молей и моль-эквивалентов составляют 11,2 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
7. Рассчитайте, сколько молей и моль-эквивалентов составляют 0,78 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
8. Рассчитайте, сколько молей и моль-эквивалентов составляют 5,18 г H_3PO_4 .
9. Сколько граммов H_2SO_4 нужно для приготовления 300 мл 1,5 М раствора?
10. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 3,5 л 0,2 н раствора кислоты?
11. Определите эквивалентную концентрацию раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, в 300 мл которого содержится 0,24 г вещества.
12. Определите массу NaOH , содержащегося в 200 мл 0,2 н раствора.
13. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, 2 л которого содержат 9,8 г H_3PO_4 .
14. Сколько граммов 20%-го раствора HCl нужно для приготовления 3 л 3 н раствора кислоты?
15. Плотность раствора CaCl_2 с концентрацией 10% равна 1,08 г/мл. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр этого раствора.
16. Плотность раствора соды (Na_2CO_3) с концентрацией 2 М составляет 1,14 г/мл. Определите процентную концентрацию этого раствора.
17. Сколько граммов медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 1 кг 8%-го раствора, считая на безводную соль?

18. Для борьбы со свекловичным долгоносиком применяют раствор хлорида бария из расчета 500 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на 10 л воды. Вычислите процентную концентрацию BaCl_2 в растворе.
19. Сколько граммов кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 2 л 0,2 М раствора Na_2CO_3 ?
20. Сколько миллилитров 96%-й серной кислоты ($\rho=1,84$ г/мл) нужно взять для приготовления 300 мл 0,5 М раствора?
21. Вычислите молярную концентрацию 20%-го раствора хлорида цинка, плотность которого 1,188 г/мл.
22. Смешали 300 г 25%-го и 200 мл 12%-го ($\rho=1,07$ г/мл) раствора соляной кислоты. Определите процентную концентрацию получившегося раствора.
23. В каком объеме 0,1н раствора содержится 8 г CuSO_4 ?
24. Какой объем 0,1 М раствора фосфорной кислоты можно приготовить из 75 мл 0,75 н раствора?

Тема 2. Электролитическая диссоциация.

Ионно-молекулярные уравнения. Гидролиз

? Вопросы для самостоятельной работы

1. Электролиты, неэлектролиты. Приведите примеры.
2. Основы теории электролитической диссоциации.
3. Константа диссоциации, степень диссоциации.
4. Сильные и слабые электролиты. Применение законов химического равновесия к диссоциации слабых электролитов.
5. Кислоты, основания, соли в свете теории электролитической диссоциации.
6. Ионные уравнения.
7. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Смещение ионного равновесия воды.
8. Гидролиз солей. Степень гидролиза, константа гидролиза.

Электролитами называют вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток.

К электролитам относятся неорганические кислоты, основания, амфотерные гидроксиды и соли. Они распадаются в водных растворах и расплавах на катионы (K^{n+}) и анионы (A^{m-}).

Процесс распада молекул электролитов на ионы в среде растворителя получил название *электролитической диссоциации (или ионизации)*.

Для количественной характеристики силы электролита используют понятие степени электролитической диссоциации (ионизации) – α , которая равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул электролита, введенных в раствор (N):

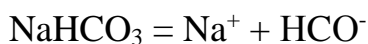
$$\alpha = n / N.$$

Таким образом, α выражают в долях единицы или процентах. По степени диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные ($\alpha \approx 1$) и слабые ($\alpha < 1$) (табл. 5 приложения).

Сильные электролиты:

- 1) соли (средние, кислые): $Al_2(SO_4)_3$, $NaHCO_3$;
- 2) неорганические кислоты: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , $HClO_4$ и др.;
- 3) гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов: KOH , $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ и др.

Сильные электролиты диссоциируют в водном растворе практически нацело:



Слабые электролиты:

- 1) почти все органические кислоты: CH_3COOH , $H_2C_2O_4$ и др.;
- 2) некоторые неорганические кислоты: H_2CO_3 , H_2S , HCN , H_2SiO_3 , HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 и др.;

- 3) гидроксиды металлов основного характера (кроме щелочных и щелочно-земельных) и гидроксид аммония NH_4OH ;
- 4) амфотерные гидроксиды: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и др.;
- 5) вода.

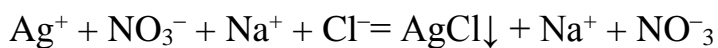
Для слабых электролитов диссоциация – обратимый процесс, для которого справедливы общие законы равновесия.

Согласно теории электролитической диссоциации, реакции между кислотами, основаниями и солями в водных растворах протекают между ионами, на которые распадаются молекулы этих веществ. Ионные реакции становятся практически осуществимы, когда в результате реакции образуется:

- а) слабодиссоциирующее вещество;
- б) осадок;
- в) газообразное вещество.



Ионная форма (полная) данного уравнения:



Сокращенное ионное уравнение: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$

При составлении ионных уравнений нужно соблюдать последовательность:

- а) написать молекулярное уравнение;
- б) переписать это уравнение, заменяя молекулярные формулы ионами, на которые распадаются молекулы каждого из этих электролитов. Формулы веществ (малодиссоциирующих, выпадающих в осадок или газообразных) переписать в виде молекул;
- в) сопоставлением правой и левой части равенства установить, какие ионы не участвуют в реакции (эти ионы находятся в свободном состоянии в обеих частях равенства в одинаковом количестве), для наглядности (условно) их можно перечеркнуть;
- г) выписать формулы только тех ионов и молекул, которые участвуют в

реакции.

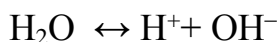
В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, которое количественно характеризуется константой равновесия (или ее называют константой диссоциации – K_d):

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Так как $C(\text{H}^+) = C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = C \cdot \alpha$, $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = (1 - \alpha) \cdot C$, где C – молярная концентрация, то $K_d = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$, при $\alpha \ll 1$ $K_d = C\alpha^2$ – это выражение называют *законом разведения Оствальда* для слабых электролитов.

Диссоциация воды. Водородный показатель

Вода является слабым электролитом, диссоциирующим согласно уравнению:



Константа диссоциации воды очень мала:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (22}^\circ\text{C)}$$

Принимая концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ величиной практически постоянной, можно записать так:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Концентрация воды равна $\frac{1000}{18} = 55,56$ моль/л.

$$\text{Отсюда } [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} = K_w.$$

Произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов называется ионным произведением воды. В нейтральной среде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, в кислой — $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, а в щелочной — $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

При этом в любых средах произведение концентрации водородных и

гидроксильных ионов при данной температуре (22 °C) остается постоянным и равным 10^{-14} моль/л.

Для количественной характеристики среды (кислой, щелочной) обычно приводят не концентрацию водородных ионов, а применяют условный показатель, обозначаемый через рН и называемый водородным показателем. Он представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов $pH = -\lg[H^+]$. Тогда рН различных растворов будет иметь следующие значения: кислый $pH < 7$, щелочной $pH > 7$, нейтральный $pH=7$; $pH + pOH = 14$. Таким образом, можно сказать, что в шкале рН от 0 до 7 – кислые растворы, а от 7 до 14 – щелочные (табл. 6 приложения).

Гидролиз солей – это процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды, приводящий к смещению ионного равновесия воды и изменению рН среды.

Гидролиз является обратимым процессом. В реакциях гидролиза участвуют ионы слабых электролитов: катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. Причина гидролиза – образование слабодиссоциированных или труднорастворимых продуктов. Следствием гидролиза является нарушение равновесия в системе $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, в результате среда становится либо кислой ($pH < 7$), либо щелочной ($pH > 7$).

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

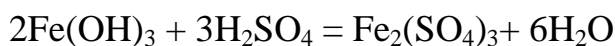
- а) сильным основанием и слабой кислотой (Na_2CO_3 , K_2S , K_2SO_3 и др.);
- б) слабым основанием и сильной кислотой (NH_4Cl , $Zn(NO_3)_2$ и др.);
- в) слабым основанием и слабой кислотой ($(NH_4)_2S$, $Al_2(CO_3)_3$ и др.).

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются (K_2SO_4 , $NaNO_3$, $NaCl$, KNO_3). Уравнения гидролиза солей пишутся аналогично другим ионным уравнениям: малодиссоциирующие (в том числе и вода), малорастворимые, а также газообразные вещества записываются в виде молекул, сильные электролиты — в виде ионов.

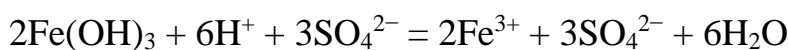
Ⓟ Решение типовых задач

Пример 1. Записать в ионно-молекулярной форме уравнение реакций между следующими веществами: H_2SO_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

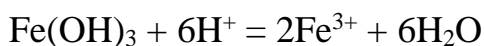
Решение. Обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении образования малорастворимых веществ, газов или молекул слабых электролитов. Запишем уравнение реакции:



Так как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – малорастворимое вещество, а H_2O – слабый электролит, их записываем в молекулярной форме:

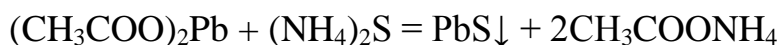
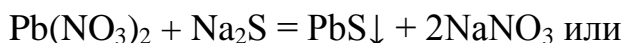


Ионы, не участвующие в реакции, сокращаются. Конечное уравнение имеет вид:



Пример 2. По ионно-молекулярной реакции $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow$ составьте два молекулярных уравнения.

Решение. В левой части указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов, следовательно, выбираем электролиты (по таблице растворимости), содержащие эти ионы:



Пример 3. $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л. Вычислить $[\text{OH}^-]$.

Решение. $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$ моль/л

Пример 4. Определить pH среды, если концентрация ионов OH^- в растворе составляет $1,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Решение. Используя ионное произведение воды, вычислим концентрацию ионов H^+ в растворе:

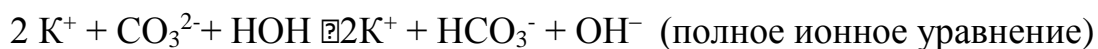
$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-9} = 5,56 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Определим pH среды: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 5,56 \cdot 10^{-6} = 5,25$

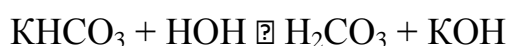
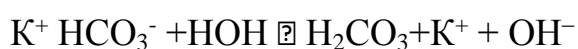
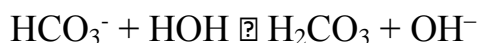
Ответ: 5,25.

Пример 5. Написать уравнение гидролиза K_2CO_3 .

Решение. 1-я ступень:



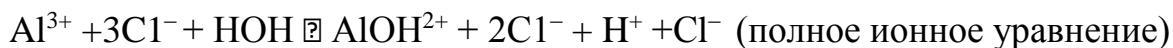
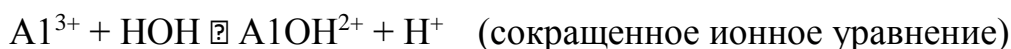
2-я ступень:



Гидролиз данной соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты, а накопление ионов гидроксидов приводит к тому, что pH становится больше 7.

Пример 6. Написать уравнение гидролиза $AlCl_3$ по 1-й ступени.

Решение. 1-я ступень:



В данном случае гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к образованию катиона слабого основания. При этом образуется основная соль и накапливаются ионы водорода, pH раствора становится меньше 7.

Пример 7. Написать уравнение гидролиза $(NH_4)_2S$.



В данном случае в результате гидролиза соли образуется слабая кислота (H_2S) и слабое основание (NH_4OH). Накопления $[H^+]$ или $[OH^-]$ не происходит. Соли, образованные очень слабой кислотой и слабым основанием, почти полностью гидролизуются.

☒ ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Реакции в растворах электролитов.

Гидролиз солей

Опыт 1. Зависимость степени диссоциации от природы электролита.

Об относительной силе электролита можно судить по электропроводности его растворов или по химической активности в реакциях.

В одну пробирку налить 2 мл 0,1 н раствора уксусной кислоты, в другую — 2 мл 0,1 н раствора соляной кислоты. В каждую пробирку опустить по одинаковому кусочку цинка. Обе пробирки поместить в стакан с горячей водой.

Наблюдать выделение водорода. С какой кислотой реакция идет более энергично? Объяснить это явление. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. Ионные реакции.

В три пробирки налить по 1 мл растворов сульфатов натрия, магния, алюминия. Прибавить в каждую пробирку по 1 мл раствора хлорида бария.

Наблюдать образование осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Написать общую ионную реакцию обнаружения сульфат-иона.

Опыт 3. Определение характера гидролиза (влияние природы соли на реакцию среды).

Взять две пробирки. В одну налить 1 мл сульфата алюминия, во вторую — 1 мл раствора карбоната натрия. Прилить в каждую пробирку по 2 капли фенолфталеина.

Какие из этих солей подвергаются гидролизу? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах по первой ступени, указать характер среды.

Опыт 4. Смещение химического равновесия в растворах электролитов.

Налить в две пробирки по 2 мл раствора уксусной кислоты и по три

капли метилоранжа. Добавить в одну пробирку немного кристаллического CH_3COONa . Хорошо перемешать. Сравнить цвет растворов в пробирках.

Почему изменился цвет раствора? Что надо ввести в раствор кислоты для смещения равновесия в сторону образования малодиссоциированных молекул?

Опыт 5. Влияние температуры на степень гидролиза.

В пробирку налить 2 мл раствора ацетата натрия и две капли фенолфталеина. Пробирку нагреть до кипения и наблюдать усиление окраски раствора.

Написать уравнение реакции гидролиза ацетата натрия в молекулярной и ионной формах. Объяснить, почему окраска при нагревании усиливается, а при охлаждении исчезает.

Опыт 6. Необратимый гидролиз (гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты).

Налить в пробирку 1 мл раствора сульфата алюминия и 1 мл раствора карбоната натрия. Наблюдать выделение пузырьков углекислого газа и образование осадка.

Написать в молекулярной и ионной формах уравнения реакций: а) образования карбоната алюминия; б) гидролиза карбоната алюминия. Почему гидролиз карбоната алюминия практически идет до конца?

✍ Задачи для самостоятельной работы

При выполнении задач этого раздела используйте табл. 5, 6, 7 приложения.

1. Напишите уравнения реакций электролитической диссоциации следующих веществ:

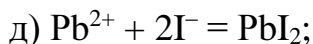
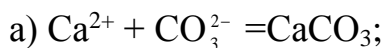
а) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaHSO_3 , H_2SeO_4 ;

б) $\text{Ca}(\text{HS})_2$, $(\text{CrOH})\text{SO}_4$, H_2MnO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$.

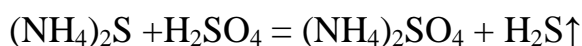
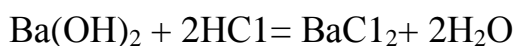
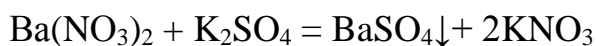
2. В каких случаях реакции в растворах электролитов протекают до конца? Составьте молекулярные и полные и сокращенные ионные уравнения реакций,

протекающих в растворах между веществами: а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и K_2SO_4 ; б) Na_2CO_3 и HCl ; в) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; г) CuSO_4 и Na_2S ; д) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и FeCl_3 .

3. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



4. Почему реакции, выраженные следующими уравнениями:



протекают слева направо? Составьте ионные уравнения.

5. К растворам NaOH , Na_2S , AgNO_3 , KNO_3 (к каждому в отдельности) прибавили соляную кислоту. В каких случаях произошли реакции? Выразите их молекулярными и ионными уравнениями.

6. К каждому из веществ: NaCl , NiSO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, KHCO_3 - прибавили раствор гидроксида натрия. В каких случаях произошли реакции? Выразите их ионными и молекулярными уравнениями.

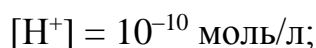
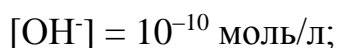
7. Чему равна концентрация ионов $[\text{H}^+]$, если $\text{pH}=7$, $\text{pH}=10$?

8. Рассчитайте концентрацию водородных ионов, если $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ моль/л.

9. Вычислите pH раствора, в котором $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ моль/л.

10. Величина pH трех различных растворов соответственно равна 3, 7, 12. Чему равны концентрации ионов водорода и гидроксила в каждом растворе? Какой раствор кислый, щелочной, нейтральный?

11. Какая из приведенных концентраций:



$$[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-12} \text{ моль/л}$$

соответствует кислой среде?

12. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей MnCl_2 , Na_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей по 1-й ступени.

13. Какие из солей: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KCl - подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей по 1-й ступени, определите pH растворов.

14. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , Na_2SO_3 по 1-й ступени. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

15. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей K_2S , CrCl_3 , CuSO_4 ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей по 1-й ступени.

Тема 3. Окислительно-восстановительные Реакции

? Вопросы для самостоятельной работы

1. Определение понятия «степень окисления». Сравнение понятий «степень окисления» и «валентность».
2. Окисление, восстановление.
3. Метод электронного баланса. Расчет молярной массы эквивалента окислителя, восстановителя.
4. Важнейшие окислители, восстановители.
5. Типы окислительно-восстановительных реакций.
6. Влияние реакции среды на окислительно-восстановительные реакции.

Окислительно-восстановительными называют реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов. Окисление –

процесс отдачи электронов. Восстановление – процесс присоединения электронов.

Степень окисления – это условный заряд атома элемента, который вычисляют исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов (как правило, обозначается арабской цифрой, заряд ставят перед цифрой).

Для нахождения степени окисления используют следующие правила:

- степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.
- фтор во всех сложных соединениях без исключения имеет степень окисления -1;
- степень окисления кислорода равна -2 (исключение: фториды кислорода, например, OF_2 ; пероксиды, субоксиды, озониды);
- степень окисления водорода равна +1 (исключение – гидриды металлов, например, NaH , CaH_2 и др.);
- степень окисления щелочных металлов в соединениях равна +1, щелочно-земельных +2, алюминия +3;
- алгебраическая сумма степеней окисления в молекуле равна нулю;
- заряд иона равен алгебраической сумме степеней окисления атомов элементов, входящих в состав иона.

Атом, находящийся в высшей степени окисления, может быть только окислителем, если он находится в низшей степени окисления – только восстановителем, а если он обладает промежуточной степенью окисления, то может быть и окислителем, и восстановителем.

Сущность метода электронного баланса (ЭБ) состоит в сравнении степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакций. Составление уравнений основано на уравнивании числа отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем электронов.

Последовательность уравнивания ОВР:

1. Определить степень окисления всех элементов в схеме реакции.
2. Для элементов, изменяющих степень окисления, составить электронные уравнения (определить число электронов, участвующих в изменении степени

окисления каждого элемента).

3. Вычислить ЭБ и коэффициенты для этих элементов.

4. Поставить полученные из баланса коэффициенты по обе стороны знака равенства в схеме реакции и уравнивать остальные ионы: а) катионы металлов; б) кислотные остатки; в) водород.

5. Правильность уравнивания проверить по кислороду.

Молярная масса эквивалентов окислителя равна его молярной массе, деленной на число принятых электронов одной молекулой окислителя. Молярная масса эквивалентов восстановителя равна его молярной массе, деленной на число отданных электронов одной молекулой восстановителя.

Различают следующие типы окислительно-восстановительных реакций:

1. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых изменяются степени окисления атомов элементов, входящих в состав разных веществ.

2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых степень окисления изменяют атомы разных элементов одного и того же вещества. По такому механизму протекают реакции термического разложения соединений.

Например: $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

3. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования, дисмутации). В этом случае степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается. Реакции диспропорционирования характерны для соединений или элементов веществ, соответствующих одной из промежуточных степеней окисления элемента.

Например: $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$.

4. Реакции компрпорционирования – внутримолекулярные реакции окисления-восстановления, в которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента (т.е. обратные ранее рассмотренным).

Например: $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Ⓟ Решение типовых задач

Пример 1. Определить степень окисления марганца в соединениях: MnO_2 , K_2MnO_4 , KMnO_4 .

Решение. Для определения степени окисления атомов элементов составляют простейшие алгебраические уравнения. Степень окисления марганца примем за x :

$$\text{MnO}_2 \quad x + 4 \cdot (-2) = 0 \quad x = +4$$

$$\text{K}_2\text{MnO}_4 \quad 2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0 \quad x = +6$$

$$\text{KMnO}_4 \quad 1 + x + 4 \cdot (-2) = 0 \quad x = +7$$

Пример 2. Определить степень окисления азота, серы, хрома в ионах: NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

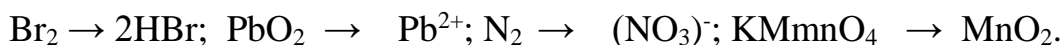
Решение. Для определения степени окисления атомов элементов составляют простейшие алгебраические уравнения. Степень окисления элементов примем за x :

$$\text{NO}_3^- \quad x + 3 \cdot (-2) = -1 \quad x = +5;$$

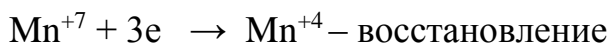
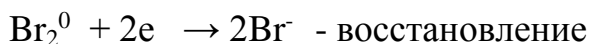
$$\text{SO}_4^{2-} \quad x + 4 \cdot (-2) = -2 \quad x = +6;$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \quad 2x + 7 \cdot (-2) = -2 \quad x = +6$$

Пример 3. Указать, в каком из процессов происходит окисление, а в каком восстановление:



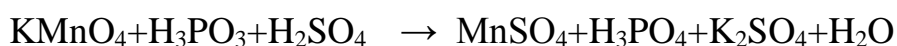
Решение. Находим степени окисления элементов и составляем электронный баланс:



Пример 4. Исходя из степени окисления азота и серы в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 определить, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Степень окисления азота (N) в указанных соединениях соответственно равна: -3 (низшая), $+3$ (промежуточная), $+5$ (высшая); серы (S): -2 (низшая), $+4$ (промежуточная), $+6$ (высшая). Отсюда: NH_3 , H_2S – только восстановители; HNO_3 , H_2SO_4 , – только окислители; HNO_2 , H_2SO_3 , – окислители и восстановители.

Пример 5. Составьте уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:



Решение. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, какие элементы изменяют свою степень окисления и отражаем это в электронных уравнениях:



Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель. Таким образом, коэффициент 2 - для окислителя и продукта его восстановления, а коэффициент 5 - для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициент перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь вид:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

ОВР — реакции, идущие с передачей электронов от одних элементов (восстановителей) другим (окислителям), из-за чего степени окисления (заряды) этих элементов изменяются.

Цель работы — практически наблюдать ОВР и овладеть методом электронного баланса для составления химических уравнений.

Порядок выполнения опытов:

1. Записать схему реакции (схемы приведены ниже).
2. Осуществить реакцию практически (см. описание каждой реакции).
3. Уравнять ОВР методом электронного баланса.
4. Получить сокращенное ионное уравнение и записать наблюдения.
5. Сделать вывод.

Опыт 1. Влияние среды раствора на окислительные способности перманганата калия (KMnO_4).

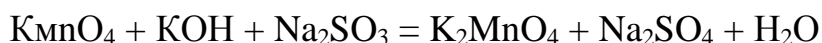
В зависимости от среды перманганат-ион (ион MnO_4^-), окрашивающий раствор в фиолетовый цвет, восстанавливается до:

- а) в щелочной среде — MnO_4^{2-} , окрашивающего раствор в зеленый цвет;
- б) в нейтральной среде — MnO_2 , бурого осадка;
- в) в кислой среде — Mn^{2+} , не окрашивающего водный раствор, т.е.

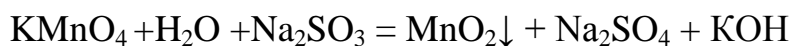
изменение заряда иона можно увидеть по изменению окраски раствора

Последовательность проведения реакций:

а) в пробирку налить 1–2 мл раствора KMnO_4 , 1–2 мл концентрированного раствора KOH и по каплям добавлять свежеприготовленный раствор Na_2SO_3 до перехода малиновой окраски раствора в зеленую.



б) в пробирку налить 1–2 мл KMnO_4 , 1–2 мл H_2O и раствор Na_2SO_3 до образования осадка:



в) в пробирку налить 1–2 мл KMnO_4 , 1–2 мл H_2SO_4 и раствор Na_2SO_3 до обесцвечивания раствора:



Опыт 2. Окислительно-восстановительные способности перекиси водорода (H_2O_2).

Внимание! Перекись водорода при обращении требует повышенной

осторожности, так как вспенивает растворы.

В составе H_2O_2 кислородный атом находится в промежуточной степени окисления (-1). Этим обусловлена способность H_2O_2 быть или окислителем, или восстановителем в зависимости от реагента-партнера.

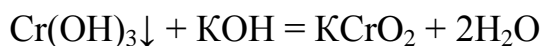
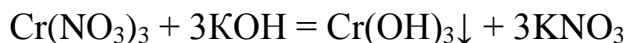
Опыт 2а. Окисление перекиси водорода перманганатом калия. В пробирку налить 1–2 мл KMnO_4 , 1–2 мл H_2SO_4 и добавлять по каплям перекись водорода до обесцвечивания раствора:



Опыт 2б. Восстановление перекиси водорода хромит-ионом. В опыте используется способность ионов хрома по-разному окрашивать раствор в зависимости от степени окисления. Cr^{+3} (входит в состав хромит-иона CrO_2^-) окрашивает раствор в сине-зеленый цвет, а Cr^{+6} (входит в состав хромат-иона CrO_4^{2-} или бихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) соответственно окрашивает раствор в желтый или оранжевый цвет.

Последовательность выполнения опыта

1. Получить раствор хромита, используя амфотерность $\text{Cr}(\text{OH})_3$, для чего в пробирку налить 1–2 мл раствора нитрата хрома (III) и добавить концентрированный раствор KOH до растворения появляющегося сначала осадка:



2. Провести ОВР, для чего к полученному раствору хромита калия добавить 4–5 капель перекиси водорода и нагреть раствор до кипения:



Записать наблюдения и все реакции опыта в ионном виде.

Задачи для самостоятельной работы

1. Определите степень окисления мышьяка и серы в следующих соединениях:

AsH₃, As₂O₅, As₂S₃, AsCl₃, H₂S, Na₂SO₄, SO₂, H₂S₂O₃, K₂SO₃.

2. Определите заряд иона брома в составе сложного иона:



3. В каком из указанных процессов происходит понижение степени окисления элементов: $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$; $\text{CuS} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4$; $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{H}_2$; $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_3^-$?

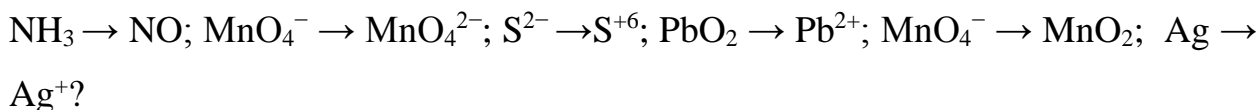
4. В каком из указанных процессов происходит повышение степени окисления элементов: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^-$; $2\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$; $2\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2$?

5. В каком из перечисленных соединений степень окисления марганца равна +4: H₂MnO₄; HmnO₄; H₂MnO₃; MnO₂?

6. В каком из перечисленных соединений степень окисления хлора равна +1: HClO₄; KClO₃; KClO; KCl?

7. В каком из указанных процессов происходит окисление элементов, а в каком восстановление: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$; $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{IO}_3^-$; $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$?

8. В каком из указанных процессов происходит восстановительный процесс, а в каком окислительный:



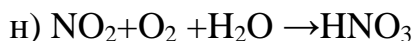
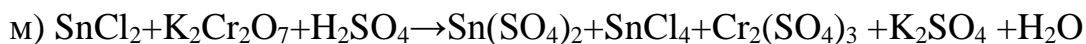
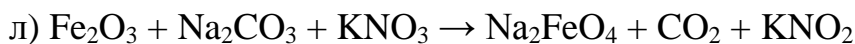
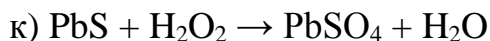
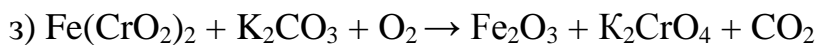
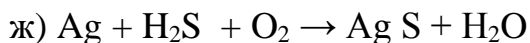
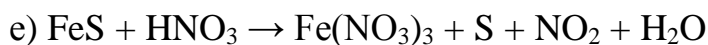
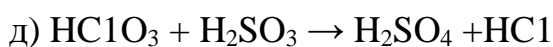
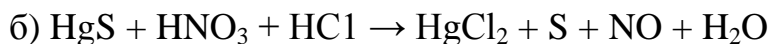
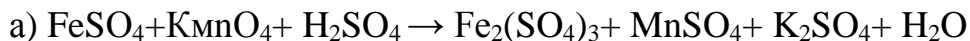
9. Какие из перечисленных ионов могут играть роль окислителей, какие восстановителей и почему: Cu²⁺; S²⁻; Br⁻; Fe³⁺; Al³⁺; Cl⁻; ClO₄⁻; MnO₄⁻; Cr₂O₇²⁻; CrO₄²⁻; NO₃⁻?

10. Какие из перечисленных ионов могут играть роль окислителей, какие восстановителей и почему: Ag⁺, SO₄²⁻, Fe²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, MnO₄⁻, MnO₄²⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, S²⁻?

11. Какие из перечисленных соединений могут быть только окислителями, восстановителями или проявлять окислительно-восстановительную двойственность и почему: HNO₃, H₂S, NH₃, HNO₂, H₂SO₄, H₂SO₃, KMnO₄, K₂Cr₂O₇, PbO₂?

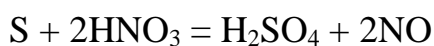
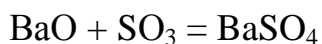
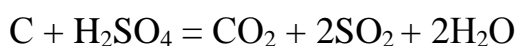
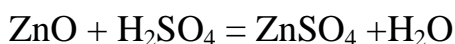
12. Какие из перечисленных соединений могут быть только окислителями, восстановителями или проявлять окислительно-восстановительную двойственность и почему: H_3PO_4 , MnO_2 , PH_3 , CO , HNO_2 , H_2O_2 , O_2 , H_2 , H_2S ?

13. Пользуясь электронными уравнениями, подберите коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



Определите молярные массы эквивалентов окислителей, восстановителей в данных реакциях.

14. Какие из перечисленных уравнений реакций являются окислительно-восстановительными и почему:



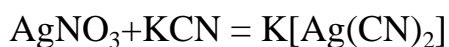
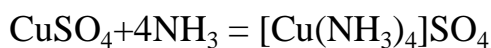
Тема 4. Комплексные соединения

? Вопросы для самостоятельной работы

1. В чем сущность координационной теории Вернера? Комплексообразователи и лиганды, их виды.
2. Основные типы комплексных соединений. Номенклатура.
3. Природа химических связей в комплексных соединениях.
4. Способность атомов различных элементов к комплексообразованию.
5. Диссоциация комплексных соединений.
6. Константа образования и константы нестойкости комплексных соединений.
7. Биологическая роль комплексных соединений. Важнейшие бионеорганические комплексы.

Комплексные частицы обычно получают в результате объединения более простых частиц (молекул, атомов или ионов) за счет донорно-акцепторной связи. Комплексное соединение можно рассматривать как продукт соединения более простых молекул, из которых каждая отдельно взятая способна существовать самостоятельно.

Например:



Комплексообразователь — центральный ион в комплексе. Эту роль обычно выполняет ион металлов d- семейства.

Лиганды — отрицательно заряженные частицы или нейтральные молекулы, имеющие дипольный характер: H_2O , NH_3 , NO , CO , CN^- , NO , Cl^- , I^- , OH^- и др.

Координационное число — число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексообразователь.

Внутренняя координационная сфера образована

комплексообразователем и лигандами. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют *внешнюю сферу* комплексного соединения. При составлении комплексного соединения внутренняя сфера от внешней отделяется квадратными скобками.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов.

Диссоциация комплексных соединений на внешнюю и внутреннюю сферу протекает полностью — это первичная диссоциация. Диссоциация комплексного иона протекает в незначительной степени — это вторичная диссоциация, к которой применим закон действующих масс для составления константы диссоциации комплексного иона, характеризующая устойчивость внутренней сферы комплексного соединения и называемая константой нестойкости.

Название комплексного соединения произносят справа налево. Название анионного комплексного соединения состоит из названия комплексного аниона и русского названия катиона внешней сферы в родительном падеже. В названии аниона перечисляют последовательно названия координационного числа, лигандов и комплексообразователя, соблюдая определенные правила:

а) координационные числа 1, 2, 4, 6 называют соответственно: моно, ди, тетра, гекса;

б) лиганды называют с добавлением соединительной гласной «о»: OH^- — гидроксо; CN^- — циано; Cl^- — хлоро; F^- — фторо; NO_2^- — нитрито; NH_3 — амин, H_2O — аква;

в) комплексообразователи (чаще всего катионы p- и d- металлов) в анионных комплексных соединениях называют по латыни с добавлением суффикса «ат» и указанием его степени окисления.

Например: $\text{Na}_2[\text{PbI}_4]$ — тетраiodоплюмбат (II) натрия.

Название катионного комплексного соединения состоит из названий аниона внешней сферы и комплексного катиона. При этом комплексообразователь называют по-русски в родительном падеже с

указанием его степени окисления.

Например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексаамминкобальта (II).

Обычно комплексные соединения в растворах диссоциируют на внешнюю и внутреннюю координационные сферы практически полностью по типу сильных электролитов (первичная диссоциация). Диссоциация внутренней координационной сферы носит название *вторичной*, является обратимым процессом и проходит по типу слабых электролитов. Момент наступления равновесия характеризуется константой равновесия, которая в случае комплексного иона носит название **константы нестойкости** ($K_{\text{н}}$). Чем меньше значение $K_{\text{н}}$, тем более прочен данный комплекс (табл. 8 приложения).

Ⓟ *Решение типовых задач*

Пример 1. Написать формулу комплексного соединения $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$, указать все составляющие. Дать название комплексному соединению.

Решение. Комплексное соединение состава $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ записывается так: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; комплексообразователь Fe^{3+} ; лиганды CN^- ; координационное число 6; внутренняя сфера $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; внешняя сфера 3K^+ .

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия.

Пример 2. Вычислить заряд комплексного иона, образованного платиной в степени окисления +4 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

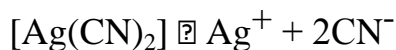
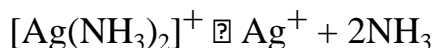
Решение. Степень окисления Pt = +4, заряд NH_3 равен нулю, а заряд двух хлорид-ионов -2, алгебраическая сумма зарядов: $+4 + (-2) = +2$.

Пример 3. Написать уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Написать выражения для констант нестойкости комплексных ионов. Дать название комплексным соединениям. Какой комплексный ион является более прочным?

Решение. Первичная диссоциация:



Вторичная диссоциация:



Константы нестойкости указанных ионов:

$$K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 7,2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 1 \cdot 10^{-21}$$

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

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – дицианоаргентат (I) калия

В приведенных примерах комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ – более прочен, чем $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Задачи для самостоятельной работы

1. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ соответственно равны $1,0 \cdot 10^{-7}$; $2,6 \cdot 10^{-11}$; $4,6 \cdot 10^{-14}$. Какой из этих ионов является более прочным? Чему равно координационное число и заряд комплексообразователя в этих соединениях?
2. Определите заряд и координационное число комплексообразователя в соединениях $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Дайте название комплексным соединениям.
3. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих соединений: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, а также уравнения вторичной диссоциации комплексных ионов этих соединений.
4. Определите заряд комплексного иона, координационное число и заряд комплексообразователя в соединениях $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Дайте названия комплексным соединениям.

5. Чему равны координационное число и заряд комплексообразователя в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$? Дайте название комплексным соединениям.
6. Напишите формулы комплексных соединений, имеющих состав $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$; $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$. Укажите заряд и координационное число комплексообразователя, величину и знак заряда комплексного иона. Дайте название комплексным соединениям.
7. Безводный хлорид хрома CrCl_3 , присоединяя аммиак, может образовать две комплексные соли: $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ и $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Напишите комплексные формулы этих солей и уравнения их первичной диссоциации на ионы, зная, что из раствора одной соли нитрат серебра осаждает весь содержащийся в ней хлор, а из другой только $2/3$ входящего в ее состав хлора.
8. Напишите уравнения первичной диссоциации на ионы следующих комплексных солей кобальта, заключив комплексные ионы в квадратные скобки: $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{KNO}_3$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Координационное число кобальта равно 6. Дайте название комплексным соединениям.
9. Комплексная соль имеет состав $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. При действии на ее раствор нитратом серебра осадка не образуется, а хлорид бария осаждает из раствора BaSO_4 . Напишите уравнение диссоциации этой соли на ионы, заключив комплексный ион в квадратные скобки.
10. Определите знак заряда у следующих комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, имея в виду, что комплексообразователями являются ионы Cr^{3+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Co^{3+} .
11. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакции между KCl и $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, K_2SO_4 и $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. В обоих случаях образуются труднорастворимые комплексные соединения.
12. Определите величину, знак заряда комплексного иона и координационное число комплексообразователя в соединениях $\text{K}[\text{AlCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{H}[\text{BF}_4]$. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов.

13. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-36}$; $1 \cdot 10^{-37}$; $1 \cdot 10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным?

14. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3 \text{H}_2\text{O}]^{2+}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Чему равен заряд и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

15. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций обмена между следующими, взятыми попарно, солями: CuSO_4 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, FeSO_4 и $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, AgNO_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образующиеся в результате реакций комплексные соли нерастворимы в воде.

16. Из раствора комплексной соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде AgCl , а из раствора соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$, — только 1/4 часть входящего в ее состав хлора. Напишите формулы указанных солей, заключив комплексные ионы в квадратные скобки, укажите координационное число платины. Дайте название комплексным соединениям.

17. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{HgBr}]^{2-}$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей?

18. Зная, что координационное число комплексообразователя Co^{3+} равно 6, составьте уравнения диссоциации в растворе комплексных солей $3\text{NaNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$; $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Комплексные ионы заключите в квадратные скобки.

19. Составьте формулы следующих комплексных соединений, заключив в квадратные скобки их комплексные ионы: $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{KNO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$. Координационное число Co^{3+} равно 6. Напишите уравнения диссоциации этих соединений.

20. Напишите координационные формулы следующих комплексных соединений:

а) гексанитрокобальтат (III) калия; б) хлорид гексааминникеля (II);

- в) сульфат тетрааминдидиодохрома (III); г) трифторогидроксобериллат магния; д) тетрагидроксодиакваалюминат бария; е) тетраиодомеркурат (II) калия.

Раздел 5. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Аналитическая химия – наука о принципах, методах, средствах определения состава веществ и их химической структуры.

Аналитическая химия имеет огромное практическое значение в жизни общества, она создает средства для химического анализа и обеспечивает его осуществление – в этом ее главное предназначение. Без эффективного химического анализа невозможно функционирование ведущих отраслей народного хозяйства, систем охраны природы и здоровья населения, оборонного комплекса, невозможно развитие многих смежных областей знания. Анализ обеспечивает контроль многих технологических процессов, качества продукции, лекарственных препаратов, окружающей среды и т.д.

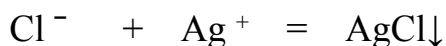
Анализ – это метод исследования, основанный на разложении сложного вещества на более простые составные части и последующем определении этих составных частей особыми способами. Противоположностью анализа в химии является синтез – получение сложного вещества из более простых.

Цель аналитической химии – установление качественного и количественного состава вещества или смеси веществ. В соответствии с этим аналитическая химия состоит из двух больших разделов – качественного и количественного анализа.

Аналитические реакции – реакции, используемые для качественного и количественного анализа и сопровождающиеся аналитическим сигналом.

Аналитический сигнал – внешний эффект, позволяющий судить об осуществлении химического процесса: выпадении или растворении осадка, изменении окраски раствора, выделении газа, тепла, появлении запаха, изменении электропроводности и т.д.

Происходящее химическое превращение называется аналитической реакцией, а вещество, его вызывающее, — реагентом. Примером аналитической реакции может быть реакция взаимодействия хлорид-ионов с катионами серебра, в результате которой образуется белый творожистый осадок $\text{AgCl}\downarrow$. При этом можно сказать, что хлориды являются реагентом на катионы серебра, и наоборот:



Требования к аналитической реакции:

- 1) должна протекать быстро, практически мгновенно;
- 2) быть необратимой, т. е. протекать преимущественно в одном направлении;
- 3) быть по возможности специфической;
- 4) отличаться высокой чувствительностью.

Все методы анализа принято разделять на химические, физические и физико-химические.

В химических методах анализа для получения аналитического сигнала используется химическая реакция. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы).

Физико–химические методы анализа основаны на регистрации аналитического сигнала какого-то физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) при проведении химической реакции.

Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-то физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции.

В последнее время в отдельную группу методов анализа выделяют так называемые *биологические методы*, в которых для получения аналитического сигнала используются реакции, протекающие в живых организмах или с участием выделенных из них биологических субстратов (ферментов, антител и др.).

Тема 1. Качественный анализ

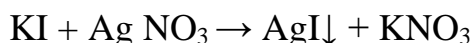
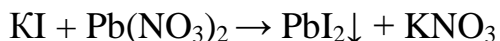
Качественный анализ – обнаружение и идентификация компонентов анализируемого образца.

Специфическими называются реакции, которые дают возможность обнаруживать одни ионы в присутствии различных других ионов. Примером реакции с участием специфического реагента является выделение газообразного NH_3 при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион NH_4^+ . Ни один катион не мешает обнаружению иона NH_4^+ , потому что только он реагирует со щелочами с выделением NH_3 , который определяют по специфическому запаху:



Примером специфической реакции является взаимодействие иода с крахмалом, при котором наблюдается фиолетовое окрашивание.

Селективные (избирательные) реагенты – реагенты, дающие сходный внешний эффект с несколькими ионами. Реактив, позволяющий выделить из смеси группу ионов, называется *групповым*:



$\text{KI} + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow + \text{KNO}_3$, т.е. KI является групповым реагентом на ионы Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} .

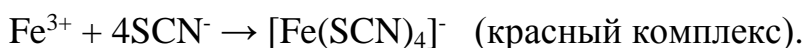
При идентификации веществ используют *систематический* или *дробный анализ*. Большинство аналитических реакций недостаточно специфично и дает сходный эффект с несколькими ионами. Поэтому в процессе анализа приходится прибегать к отделению ионов друг от друга. Таким образом, открытие ионов проводится в определенной последовательности. Последовательное разделение ионов и их открытие носит название *систематического* *хода* *анализа*. Систематический ход анализа основан на том, что сначала с помощью групповых реактивов разделяют смесь ионов на группы и подгруппы, а затем

уже в пределах этих подгрупп обнаруживают каждый ион характерными реакциями. Групповыми реагентами действуют на смесь ионов последовательно и в строго определенном порядке.

В ряде случаев прибегают не к систематическому разделению ионов, а к дробному методу анализа. Этот метод основан на обнаружении ионов специфическими реакциями, проводимыми в отдельных порциях исследуемого раствора. Так, например, ион Fe^{2+} можно открыть при помощи реактива $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии любых ионов. Дробный анализ имеет ряд преимуществ перед систематическим ходом анализа: возможность обнаруживать ионы в отдельных порциях в любой последовательности, а также экономия времени и реактивов.

К сожалению, селективных, тем более специфических реагентов очень мало, поэтому при анализе сложной смеси приходится прибегать к маскированию мешающих ионов, переводя их в реакционно инертную форму.

Мешающие ионы – ионы, присутствие которых не позволяет увидеть в растворе аналитического сигнала реакции от действия реактива на определенный ион или уменьшает чувствительность реакции. Чтобы устранить влияние посторонних ионов, используют маскирующие средства, которые переводят мешающие ионы или в малодиссоциирующие ионы, или в комплексные соединения. Например, определению ионов кобальта мешает наличие ионов железа:



Для устранения влияния ионов железа добавляют фторид-ионы, которые образуют бесцветный устойчивый комплекс: $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_6]^{3-}$. Свободных ионов Fe^{3+} в растворе нет, и данной реакцией можно определить наличие ионов кобальта.

В аналитической химии все ионы делят на аналитические группы. Делают это с помощью специальных (групповых) реагентов, которые с рядом ионов, реагируя в одних и тех же условиях, образуют соединения с близкими

свойствами – малорастворимые осадки или устойчивые растворимые комплексы. Это и позволяет разделить сложную смесь на более простые составные части.

Классификация катионов

Существует несколько схем деления катионов на аналитические группы с помощью групповых реагентов. Одна из них основана на использовании различий в растворимости *хлоридов, сульфатов и гидроксидов*. Действуя на смесь катионов в строго определенном порядке растворами HCl, H₂SO₄, NH₃ и NaOH (групповые реагенты), можно разделить содержащиеся в смеси катионы на 6 аналитических групп. Эту схему называют *кисотно-щелочной* по названиям используемых в ней групповых реагентов (табл. 3 и табл. 9 приложения).

Есть другая схема – сероводородная, в которой групповыми реагентами служат HCl, H₂S и (NH₄)₂CO₃. Разделение катионов на 5 аналитических групп основано на различии свойств образуемых ими хлоридов, сульфидов и карбонатов.

Таблица 3

Классификация катионов по кислотно-основному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
1	2	3	4
I	K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ , NH ₄ ⁺	Нет	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворяются в воде
II	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	HCl	Хлориды не растворяются в воде
III	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	H ₂ SO ₄	Сульфаты не растворяются в воде

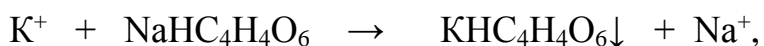
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{2+}$	Избыток конц. NaOH	Гидроксиды не растворяются в воде, но растворяются в избытке щелочи
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}$	Избыток конц. NH_4OH	Гидроксиды не растворяются в воде, избытке щелочи, растворе аммиака
VI	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	Избыток конц. NH_4OH	Гидроксиды не растворяются в воде и избытке щелочи, но растворяются в избытке раствора аммиака

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Аналитические реакции катионов I группы

1. Реакции катиона калия, K^+ :

а) действие натрия гидротартрата (кислой соли винной кислоты) $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$:

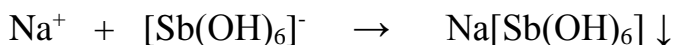


образуется белый кристаллический осадок калия гидротартрата, растворимый в кислотах и щелочах;

б) окрашивание пламени. Летучие соли калия окрашивают пламя газовой горелки в фиолетовый цвет.

2. Реакции катиона натрия, Na^+ :

а) действие калия гексагидроксостибиата (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:

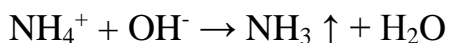


образуется белый кристаллический осадок

Осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ растворим в горячей воде и частично в щелочах;

б) окрашивание пламени. Соли натрия окрашивают пламя горелки в желтый цвет.

3. Реакции катиона аммония, NH_4^+ : щелочи NaOH или KOH взаимодействуют с солями аммония с выделением газообразного аммиака при нагревании:



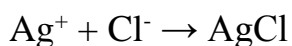
Выделяющийся аммиак можно обнаружить по запаху или с помощью фенолфталеиновой бумажки, смоченной дистиллированной водой. Образующиеся ионы OH^- изменяют окраску фенолфталеина с бесцветной на малиновую.

Аналитические реакции катионов II группы

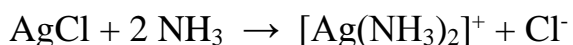
Групповым реагентом на катионы второй аналитической группы является 2 М раствор соляной кислоты, который с катионами Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} образует белые осадки AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 .

1. Реакции катиона серебра, Ag^+ :

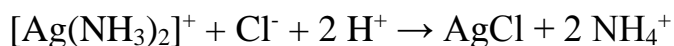
а) реакция с хлоридами. Соляная кислота и растворимые в воде хлориды с катионом серебра образуют белый творожистый осадок AgCl :



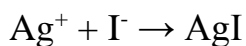
Осадок AgCl растворяется в избытке раствора аммиака с образованием бесцветного комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:



Полученное комплексное соединение устойчиво только в присутствии избытка аммиака и может быть разрушено сильными кислотами (HNO_3 , H_2SO_4) с образованием осадка AgCl :



б) реакция с иодидом калия, KI. Иодид калия образует с катионом Ag^+ светло-желтый осадок иодида серебра, практически не растворимого в воде и концентрированном растворе аммиака:

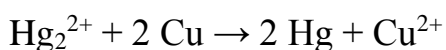


2. Реакции катиона ртути, Hg_2^{2+} :

а) реакция с хлоридами. Соляная кислота и растворимые в воде хлориды с катионом ртути (I) образуют белый осадок хлорида ртути (I) – Hg_2Cl_2 (каломель), при взаимодействии которого с раствором аммиака образуется белый осадок соединения $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ и выделяется металлическая ртуть черного цвета:



б) восстановление ртути (I) металлической медью. Металлическая медь восстанавливает Hg_2^{2+} до металла с образованием амальгамы:

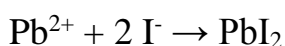


3. Реакции катиона свинца, Pb^{2+} :

а) реакция с хлоридами. Соляная кислота и растворимые в воде хлориды образуют с катионами свинца Pb^{2+} белый осадок хлорида свинца, растворимый в горячей дистиллированной воде:

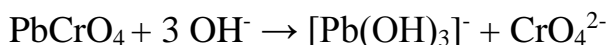
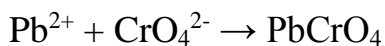


б) реакция с иодидом калия, KI. Иодид калия образует с ионами свинца Pb^{2+} осадок золотисто-желтого цвета, растворимый в горячей дистиллированной воде:



При охлаждении раствора PbI_2 снова выпадает в осадок в виде золотисто-желтых кристаллов. Эту реакцию часто называют «реакцией золотого дождя»;

в) реакция с хроматом калия, K_2CrO_4 . Хромат калия с катионами свинца Pb^{2+} образует осадок хромата свинца PbCrO_4 желтого цвета, растворимый в сильных кислотах и щелочах, но не растворимый в уксусной кислоте:

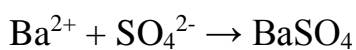


Аналитические реакции катионов III группы

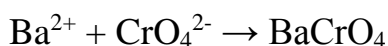
Групповым реагентом на катионы третьей аналитической группы является 1 М раствор серной кислоты, которая с катионами Ba^{2+} , Ca^{2+} образует осадки малорастворимых сульфатов BaSO_4 и CaSO_4 белого цвета.

1. Реакции катиона бария, Ba^{2+} :

а) реакция с серной кислотой. Серная кислота и растворимые сульфаты с ионами бария Ba^{2+} образуют белый кристаллический осадок, не растворимый в минеральных кислотах:



б) реакция с хроматом калия, K_2CrO_4 или дихроматом калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Хромат калия с ионами бария Ba^{2+} при pH 4-5 образует желтый осадок хромата бария BaCrO_4 :

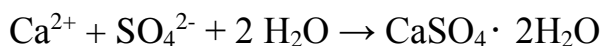


Хромат бария растворим в сильных кислотах (кроме H_2SO_4), но не растворим в уксусной кислоте;

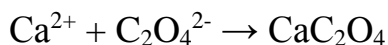
в) окрашивание пламени. Летучие соли бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет.

2. Реакции катиона кальция, Ca^{2+} :

а) реакция с серной кислотой. Серная кислота и растворимые сульфаты в концентрированных растворах образуют с катионом кальция Ca^{2+} кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ белого цвета, имеющие игольчатую форму:



б) реакция с оксалатом аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Оксалат аммония с ионами кальция Ca^{2+} образует белый кристаллический осадок CaC_2O_4 , не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах:



в) окрашивание пламени. Летучие соли кальция окрашивают пламя газовой горелки в оранжево-красный цвет.

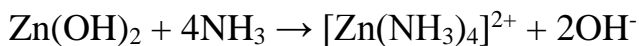
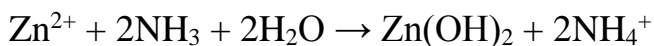
Аналитические реакции катионов IV группы

Групповым реагентом на катионы IV аналитической группы является 2 М раствор гидроксида натрия NaOH. При действии NaOH на раствор, содержащий ионы IV аналитической группы, сначала образуются аморфные осадки соответствующих гидроксидов: серо-зеленый $\text{Cr}(\text{OH})_3$, белые $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Так как гидроксиды хрома (III), цинка, алюминия и олова(II) проявляют амфотерные свойства, то они растворяются в избытке щелочи с образованием соответствующих гидроксо соединений:

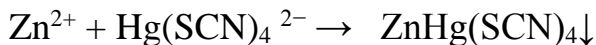
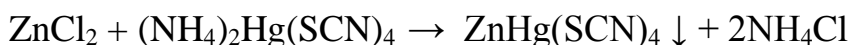


1. Реакции катиона цинка, Zn^{2+} :

а) реакция с раствором аммиака. Ионы Zn^{2+} с раствором аммиака образуют белый осадок гидроксида цинка, который растворяется в избытке аммиака с образованием аммиаката цинка:

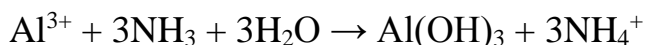


б) Реакция с раствором тетрароданомеркурата аммония. $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ с ионами Zn^{2+} образует бесцветные кристаллы характерной формы:



2. Реакции катиона алюминия, Al^{3+} :

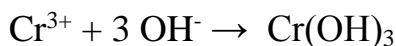
а) реакция с раствором аммиака. Ионы Al^{3+} образуют с раствором аммиака белый аморфный осадок гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, не растворимый в избытке аммиака:



б) реакция с ализарином. Ализарин $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ образует с $\text{Al}(\text{OH})_3$ внутрикомплексную соль красного цвета (алюминиевый лак).

3. Реакции катиона хрома (III), Cr^{3+} :

а) реакция со щелочами. Гидроксиды натрия и калия осаждают ионы Cr^{3+} в виде гидроксида $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленого цвета, который растворяется в избытке щелочи с образованием зеленого раствора тетра- или гексагидроксохромата (III):



б) реакция с пероксидом водорода в щелочной среде. Ионы Cr^{3+} в избытке щелочи окисляются пероксидом водорода H_2O_2 до хромат-ионов CrO_4^{2-} желтого цвета:

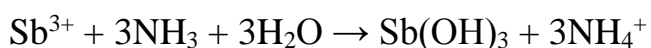
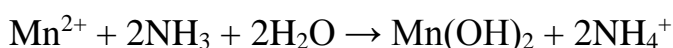
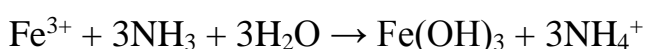
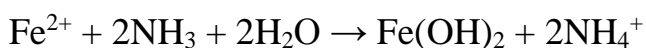
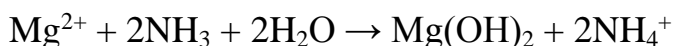


4. Реакции катиона олова, Sn^{2+} : реакция с солями висмута (III) в щелочной среде. Ионы Sn^{2+} в щелочной среде окисляются солями висмута (III) до Sn^{4+} с образованием черного осадка металлического висмута:

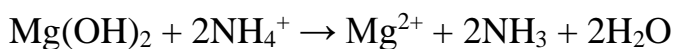


Аналитические реакции катионов V группы

Групповым реагентом на катионы V аналитической группы является 25%-й раствор NH_3 . При действии раствора аммиака на раствор, содержащий катионы V аналитической группы, образуются аморфные осадки соответствующих гидроксидов: белые $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, красно-бурый $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и желто-розовый $\text{Mn}(\text{OH})_2$, которые не растворимы в избытке NH_3 :

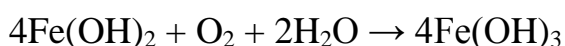


Гидроксиды $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ растворяются в насыщенном растворе NH_4Cl :



Основания $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ не растворяются в растворах щелочей и аммиака, но легко растворяются в сильных кислотах.

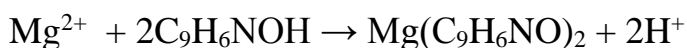
Гидроксид железа (II) в щелочной среде быстро окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III):



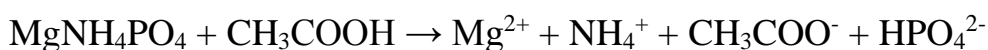
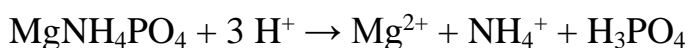
Гидроксид сурьмы $\text{Sb}(\text{OH})_3$ растворяется в растворах щелочей и концентрированной соляной кислоте с образованием соответствующих комплексных ионов $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{SbCl}_4]^-$.

1. Реакции катиона магния, Mg^{2+} :

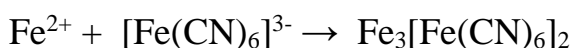
а) реакция с 8-оксихинолином, $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$. Ионы Mg^{2+} в аммиачной среде (pH = 9-10) с 8-оксихинолином образуют зеленовато-желтый осадок оксихинолята магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$:



б) реакция с гидрофосфатом натрия, Na_2HPO_4 . Катионы магния Mg^{2+} в присутствии аммиака и хлорида аммония образуют белый кристаллический осадок фосфата магния и аммония MgNH_4PO_4 , который легко растворяется в уксусной и сильных кислотах:

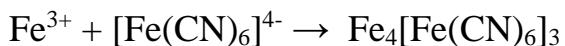


2. Реакции катиона железа (II), Fe^{2+} : реакция с гексацианоферратом (III) калия, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ионы Fe^{2+} в кислой среде с гексацианоферратом (III) калия образуют синий осадок гексацианоферрат (III) железа (II) (турнбулева синь):

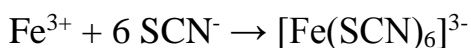


3. Реакции катиона железа (III), Fe^{3+} :

а) реакция с гексацианоферратом (II) калия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ионы Fe^{3+} в кислой среде с гексацианоферратом (II) калия образуют темно-синий осадок гексацианоферрат (II) железа (III) (берлинская лазурь):



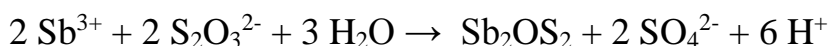
б) реакция с роданидом аммония, NH_4SCN , или роданидом калия, KSCN . Ионы Fe^{3+} в кислой среде ($\text{pH} = 2$) с роданидом аммония или калия образуют комплексное соединение, которое окрашивает раствор в кроваво-красный цвет:



4. Реакции катиона марганца (II), Mn^{2+} : реакция с висмутатом натрия, NaBiO_3 . Ионы Mn^{2+} в азотно-кислой среде окисляются висмутатом натрия до ионов MnO^{4+} , окрашивающих раствор в малиновый цвет:



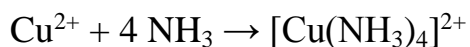
5. Реакции катиона сурьмы (III), Sb^{3+} : реакция с тиосульфатом натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Катионы Sb^{3+} при нагревании с тиосульфатом натрия образуют осадок красного цвета (сероксид сурьмы (III) Sb_2OS_2):



Аналитические реакции катионов VI группы

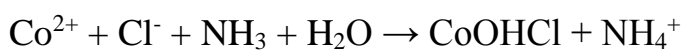
Групповым реагентом на катионы VI аналитической группы является 25%-й раствор NH_3 . При действии избытка раствора аммиака на раствор, содержащий катионы VI аналитической группы, образуются окрашенные растворы комплексных соединений – аммиакатов.

1. Реакция катиона меди (II), Cu^{2+} с раствором аммиака. Катионы Cu^{2+} с избытком концентрированного раствора аммиака образуют комплексное соединение - аммиакат меди, окрашенный в ярко-синий цвет:

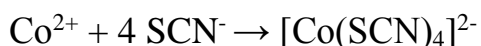


2. Реакции катиона кобальта (II), Co^{2+} :

а) реакция с раствором аммиака. Катионы Co^{2+} с избытком концентрированного раствора аммиака образуют комплексное соединение - аммиакат кобальта (II) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, окрашенное в светло-коричневый цвет:



б) реакция с роданидом аммония, NH_4SCN (или роданидом калия, KSCN). Катионы Co^{2+} в нейтральной или слабокислой среде с роданид-ионами образуют комплексный ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, окрашенный в синий цвет:

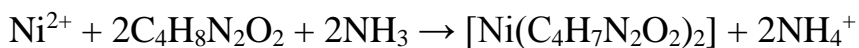


3. Реакции катиона никеля (II), Ni^{2+} :

а) реакция с раствором аммиака. Катионы Ni^{2+} с раствором аммиака сначала образуют светло-зеленый осадок основной соли никеля (II), который затем растворяется в избытке концентрированного раствора аммиака с образованием синего раствора аммиаката никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$:



б) реакция с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева), $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Катионы Ni^{2+} в аммиачной среде (pH 9) образуют с диметилглиоксимом малорастворимую внутрикомплексную соль яркого розового цвета:



Классификация анионов

Общепринятой классификации анионов не существует. Чаще всего используется классификация анионов по растворимости солей бария и серебра (табл. 4 и табл. 10 приложения).

Таблица 4

Классификация анионов по растворимости солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	BaCl_2	Соли бария малорастворимые в воде
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3	Соли серебра малорастворимые в воде
III	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^-	Группового реагента нет	Большинство солей хорошо растворимы в воде

Тема 2. Количественный анализ. Гравиметрия

Количественный анализ - определение концентраций или масс компонентов анализируемого образца.

Гравиметрический (от лат. *gravis* – тяжёлый и греч. *metreo* – измеряю) метод анализа основан на выделении определяемого вещества в чистом виде и его взвешивании. Аналитический сигнал – масса продукта химической реакции.

Устаревшее название гравиметрии – весовой метод анализа. Такое название не совсем верно, поскольку аналитическим сигналом в гравиметрии является масса, а не вес. Основным инструментом являются весы. Метод характеризуется высокой точностью, но длителен и трудоемок. Его

применяют в основном для определения влажности и зольности в продуктах питания, лекарственных препаратах.

Гравиметрический анализ основан на *законе сохранения массы вещества* при химических превращениях: масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе образовавшихся веществ.

Навеска – масса пробы анализируемого вещества, взятого для анализа.

В гравиметрическом анализе используют методы осаждения, отгонки (прямой и косвенной), выделения.

1. Методы отгонки могут быть прямые и косвенные. В методе прямой отгонки определяемый компонент выделяют из пробы в виде газообразного продукта, улавливают и затем определяют его массу.

В методах косвенной отгонки массу газообразного продукта определяют по разности масс анализируемого компонента до и после термической обработки.

2. Метод выделения основан на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и точном его взвешивании. В основе метода лежит экстракция – извлечение вещества с помощью растворителя. Таким образом можно определять содержание металлов в сплавах. К примеру, сплав, содержащий золото, растворяют в азотной кислоте. Золото, которое не реагирует с азотной кислотой, остаётся в неизменном виде. Его отфильтровывают, промывают и взвешивают.

3. В методе осаждения навеску определяемого вещества растворяют в воде, к полученному раствору добавляют необходимое количество реагента, реакция которого с определяемым веществом сопровождается выпадением осадка. Образовавшийся осадок отделяют от раствора, отмывают от посторонних веществ, высушивают, если необходимо, прокаливают и затем измеряют его массу.

Основные этапы гравиметрического определения методом осаждения:

1. Расчет массы навески исходной анализируемой пробы и объема раствора (или массы) осадителя.

2. Взвешивание (взятие) навески анализируемого образца (пробы) на аналитических весах.
3. Растворение навески анализируемого образца.
4. Осаждение, т.е. получение осаждаемой формы определяемого компонента в виде осадка.
5. Фильтрование (отделение осадка от маточного раствора).
6. Промывание осадка.
7. Высушивание, озоление (превращение фильтра в золу) и при необходимости прокаливание осадка до постоянной массы, т.е. получение гравиметрической формы; взвешивание гравиметрической формы на аналитических весах.
8. Расчет результатов анализа, их статистическая обработка и представление.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают из раствора, называется *осаждаемой* формой. Соединение, масса которого является аналитическим сигналом и которое взвешивают, называют *гравиметрической* формой (табл. 5).

Таблица 5

Получение гравиметрической формы

Определяемый ион	Осадитель	Осажденная форма	Гравиметрическая форма
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	BaSO_4	BaSO_4
Fe^{3+}	OH^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3

Из приведенных в таблице примеров видно, что не всегда гравиметрическая форма совпадает с осажденной формой вещества.

Гравиметрический фактор представляет собой отношение молекулярной массы определяемого вещества к молекулярной массе весовой формы и вычисляется по формуле:

$$F = a M(\text{опр.в-ва}) / b M(\text{г.ф.}),$$

где a , b – стехиометрические коэффициенты;

$M(\text{опр.в-ва})$ – молекулярная масса определяемого вещества;

$M(\text{г.ф.})$ – молекулярная масса гравиметрической формы.

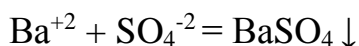
Массовую долю определяемого компонента в навеске определяют по формуле $C = m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100 / m_{\text{н}}, \%$.

☒ ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Определение содержания сульфат-ионов

Цель работы: освоить и приобрести навыки количественного анализа вещества по методу осаждения кристаллического осадка.

Сущность метода: образование малорастворимого кристаллического осадка BaSO_4 ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) по реакции



Аппаратура, посуда, реактивы: аналитические весы; эксикатор; стакан вместимостью 150 – 250 мл; воронка; бюретка; хлорид бария, BaCl_2 , 0,2 М раствор; хлороводородная кислота HCl , 2 М раствор; фильтр «синяя лента».

Методика определения. Взвешивают тигель, доведенный до постоянной массы, на аналитических весах.

Предварительно моют стакан, ополаскивают дистиллированной водой (сушить стакан не надо), приклеивают этикетку с фамилией студента. У преподавателя получают контрольную задачу и вычисляют необходимый объем осадителя.

В стакан добавляют около 100 мл воды, 2 мл 2 М раствора HCl и нагревают на плитке до кипения (кипятить нельзя!).

Осаждение. Гравиметрическая форма в данном случае совпадает с осаждаемой формой. Для получения более чистого крупнокристаллического осадка сульфата бария осаждение необходимо вести очень медленно, из разбавленного кислого ($\text{pH} < 2$) горячего раствора.

Промытую чистую бюретку заполняют 0,2 М раствором BaCl_2 . Из бюретки в стакан, в горячий раствор капают только одну каплю раствора

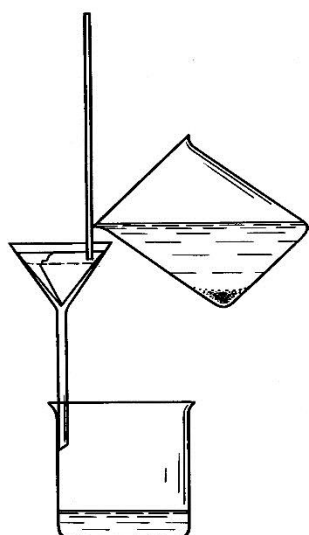


Рис.1.
Фильтрование
декантацией

BaCl_2 , перемешивают раствор стеклянной палочкой не менее 5 с (нельзя касаться палочкой дна и стенок сосуда и вынимать ее). Затем капают вторую каплю раствора BaCl_2 , непрерывно перемешивают раствор; через 5 с – 3-ю каплю и т.д. После 10 капель (около 0,5 мл) интервалы между каплями сокращают до 3 с, после 20 капель – до двух, после 30 капель – до 1 с. Затем их капают с такой скоростью, чтобы можно было сосчитать капли (примерно через 0,5 с). Необходимое количество осадителя 15 - 20 мл. Время осаждения 10 - 15 мин.

Стакан с осадком ставят на кипящую водяную баню на 10 – 15 мин. (на плитку ставить нельзя, произойдет выброс осадка). После отстаивания осадка проверяют полноту осаждения: к прозрачному раствору приливают 2 - 3 капли раствора BaCl_2 (из бюретки). Если появится муть, то при перемешивании, по каплям добавляют еще 2 - 5 мл раствора BaCl_2 , снова ставят на водяную баню на 10 - 15 мин. Если раствор прозрачный, не вынимая стеклянной палочки, закрывают стакан чистой бумагой и оставляют для созревания осадка.

Фильтрование. Для фильтрования берут плотный фильтр, предварительно взвешенный («синяя лента»), сворачивают его, вставляют в чистую воронку (край воронки должен быть выше края фильтра на 1 см), смачивают дистиллированной водой и плотно прижимают к стенкам воронки, особенно в местах, где находятся складки фильтра. Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива и подставляют под нее чистый стакан, касаясь внутренней стенки стакана концом трубки воронки. Сначала декантируют прозрачную жидкость (рис.1), что ускоряет фильтрование в десятки раз. Для этого осторожно снимают бумагу со стакана с осадком и вынимают палочку так, чтобы не взмутить осадок. Порцию прозрачной жидкости над осадком по палочке, медленно, чтобы не взмутить осадок, сливают из стакана на фильтр

(декантация).

Уровень жидкости в воронке должен быть на 0,5 см ниже края фильтра. стакан с остатком раствора медленно приводят в более вертикальное положение, ставят на стол в наклонном положении (чтобы не взмутить осадок). Когда порция жидкости полностью пройдет через фильтр, снова по палочке, осторожно приливают на фильтр новую порцию прозрачной жидкости.

Объем фильтрата необходимо записать в журнале для последующего учета потерь осадка за счет его растворения.

Промывание осадка. Когда прозрачная жидкость почти вся будет слита, к осадку в стакан прибавляют 5-7 мл дистиллированной воды. Осторожно взболтав осадок, дают ему отстояться и сливают отстоявшуюся жидкость по палочке на фильтр. Такое промывание декантацией проводят 3-4 раза, давая возможность каждой порции жидкости полностью стечь. В последний раз взмученный осадок из стакана осторожно, по палочке, по возможности сразу весь, переносят на фильтр. Остатки осадка в стакане полностью (в 2-4 приема) смывают тонкой струей воды из промывалки на фильтр. Здесь и затем при промывании осадка необходимо следить, чтобы содержимое воронки во всех случаях было на 0,5 см ниже края фильтра. Промывание осадка на фильтре проводят дистиллированной водой, порциями по 20 мл. Промывка ведется 2-3 раза.

Высушивание и прокаливание. Фильтр с осадком извлекают из воронки за край. Затем загибают края и помещают в фарфоровую чашку, предварительно взвешенную. Чашку с фильтром ставят на 1-1,5 ч в сушильный шкаф при температуре 120⁰С. После охлаждения в течение 20 – 30 мин в эксикаторе повторно взвешивают на аналитических весах. И так до получения «постоянной массы», т.е. когда разница в массе будет не более 2 – 3 мг.

Запись данных. Данные записывают по форме:

масса чашки (или тигеля) (пустого): m_1

масса фильтра: m_2

масса чашки с сульфатом бария: m_3

масса BaSO_4 : $m = m_3 - m_2 - m_1$

потери при промывании осадка: $\Pi = V \cdot M \cdot \sqrt{\Pi P}$, где V – объем промывных вод;

M – молярная масса BaSO_4 ;

$\sqrt{\Pi P}$ – растворимость сульфата бария, моль/л.

Расчеты содержания SO_4^{2-} ведут, используя 3 – 4 значащих цифры по форме:

$$X = (m + \Pi) \cdot F(\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4) \cdot 100 / m(\text{навески})$$

$$F(\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4) = M(\text{SO}_4^{2-}) / M(\text{BaSO}_4).$$

Отчет: 1) расчет массы навески; 2) расчет объема осадителя; 3) все результаты; 4) заключение о результатах анализа.

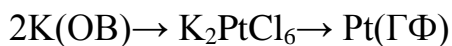
Техника безопасности: При выполнении анализа необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

1. Проверить заземление сушильного шкафа.
2. Помещать и доставать фарфоровые чашки в шкаф с помощью тигельных щипцов. Нельзя брать чашки пальцами во избежание ожога и загрязнения тигля.
3. Растворимые соли бария довольно токсичны, поэтому перед приемом пищи и после работы необходимо тщательно мыть руки.

© Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать гравиметрический фактор при определении калия по схеме: $\text{K} \rightarrow \text{K}_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt}$.

Решение. Находим стехиометрическое соотношение между соединениями схемы:



$$M(\text{опр.в-ва}) = M_{\text{K}} = 39; a = 2$$

$$M(\text{г.ф.}) = 195; b = 1$$

$$F = 2 \cdot 39 / 1 \cdot 195 = 0,400$$

Пример 2. Вычислить гравиметрический фактор при определении кальция в виде оксида кальция.

Решение.

$$GF = \frac{M(\text{Ca})}{M(\text{CaO})} = \frac{40}{56} = 0,7143$$

Ответ: 0,7143.

Пример 3. Вычислить растворимость PbC_2O_4 в воде.

Решение. Для нахождения ПР необходимо использовать табл. 11 приложения.

При растворении PbC_2O_4 в воде протекает диссоциация по уравнению



$$\text{ПР} (\text{PbC}_2\text{O}_4) = [\text{Pb}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

Если S – растворимость PbC_2O_4 (моль/л), то

$$S = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \sqrt{\text{ПР} (\text{PbC}_2\text{O}_4)} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-10}} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пример 4. Рассчитать массу навески сплава, которую необходимо взять для гравиметрического определения цинка в виде пирофосфата цинка $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, если сплав содержит около 10% цинка, а оптимальная масса гравиметрической формы равна 0,4 г.

Решение. Вычислим гравиметрический фактор, а затем массу навески:

$$F(\text{Zn} / \text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7) = \frac{2M(\text{Zn})}{M(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 65,37}{304,68} = 0,4291$$

$$m(\text{нав.}) = \frac{m(GF) \cdot F(\text{Zn} / \text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7)}{\omega_{\%}(\text{Zn})} \cdot 100\% = \frac{0,4 \cdot 0,4291}{10\%} \cdot 100\% = 1,7 \text{ г}$$

Пример 5. Рассчитать массовую долю свинца в препарате, если из навески массой 0,8354 г получено 0,5002 г хромата свинца.

Решение. Вычисляем гравиметрический фактор, а затем массовую долю свинца:

$$F(\text{Pb}/\text{PbCrO}_4) = \frac{M(\text{Pb})}{M(\text{PbCrO}_4)} = \frac{207,19}{323,18} = 0,6411$$

$$\omega_{\%}(\text{Pb}) = \frac{m(\text{PbCrO}_4) \cdot F(\text{Pb}/\text{PbCrO}_4)}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \frac{0,5002 \cdot 0,6411}{0,8354} \cdot 100\% = 38,39\%$$

Ответ: 38,39%

Пример 6. При определении влажности препарата в бюкс массой 10,1420 г поместили навеску препарата массой 0,8215 г. После высушивания препарата до постоянной массы при 125⁰С масса бюкса с остатком составила 10,7865 г. Рассчитайте массовую долю влаги в анализируемом препарате.

Решение. Определим вначале массу сухого остатка, а затем массовую долю влаги в образце $C\%(\text{H}_2\text{O})$:

$$m(\text{остатка}) = m_2(\text{бюкса с остатком}) - m(\text{бюкса}) = 10,7865 - 10,1420 = 0,6445 \text{ г}$$

$$\begin{aligned} \omega_{\%}(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{m(\text{навески}) - m(\text{остатка})}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \\ &= \frac{0,8215 - 0,6445}{0,8215} \cdot 100\% = 21,54\% \end{aligned}$$

Ответ: 21,54%.

Задачи для самостоятельной работы

1. Вычислите гравиметрический фактор при определении F^- по схеме:
 $\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$.
2. Вычислите гравиметрический фактор при определении P_2O_5 , если гравиметрической формой является фосфат кальция.
4. Вычислите гравиметрический фактор при определении B_2O_3 , если гравиметрической формой является $\text{K}[\text{BF}_4]$.
5. Вычислите гравиметрический фактор при определении фосфора по схеме
 $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{Pmo}_{12}\text{O}_{40}] \rightarrow \text{PbMoO}_4$.

6. Вычислите С% фосфорной кислоты в образце массой 8,060 г, если масса гравиметрической формы ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) составила 0,4402 г.
7. Вычислите С% ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) в образце массой 4,2630 г, если масса гравиметрической формы BaCrO_4 составила 0,3005 г.
8. При гравиметрическом определении серы в виде сульфата бария масса гравиметрической формы составила 0,4540 г. Масса навески 0,7425 г. Рассчитайте массовую долю серы в образце.
9. Определите массу навески при определении Fe в виде Fe_2O_3 , если содержание железа в образце составляет 30%. Осадок аморфный.
10. Анализируемый образец содержит около 40% серебра. Рассчитайте массу исходной навески анализируемого образца, если масса гравиметрической формы хлорида серебра равна 0,15 г.
11. Для определения содержания BaSO_4 гравиметрическим методом из 2 г образца, содержащего K_2SO_4 , было получено 2,33 г BaSO_4 . Определите массовую долю K_2SO_4 в образце.
12. Из образца массой 15,042 г, содержащего карбонат кальция, действием соляной кислоты получено 0,44 г углекислого газа. Определите процентное содержание карбоната кальция в навеске.
13. При действии на 6,181 г пробы, содержащей известь, соляной кислотой образовался газ в объеме 0,94 л. Определите процентное содержание известняка в образце.
14. На навеску массой 15,64 г, содержащую сульфид натрия, подействовали соляной кислотой. В результате выделился газ объемом 3,1 л. Определите массовую долю сульфида натрия в образце.
15. Образец препарата, содержащего летучие компоненты, был высушен при температуре 125°C . При этом были получены следующие данные:
- $m(\text{бюкса}) = 8,1320 \text{ г},$
- $m(\text{бюкса} + \text{препарата}) = 9,5895 \text{ г},$
- $m(\text{бюкса с препаратом после высушивания}) = 9,4747 \text{ г}.$
- Определите массовую долю летучих компонентов в препарате.

16. Для определения влажности в образце взята навеска массой 1,068 г. Масса бюкса с навеской составила 5,483 г, а после термообработки 4,657 г. Определите массовую долю воды в образце.
17. Массовая доля нерастворимых примесей в поваренной соли составляет 7,3%. Определите массу примесей и чистой соли в её партии массой 500 кг.
18. Какой объем раствора соляной кислоты с $C=36\%$, $\rho=1,17$ г/мл потребуется для осаждения серебра в виде хлорида серебра из 2 г сплава, если массовая доля серебра в сплаве составляет 22%?
19. Для определения бария в образце, содержащем 72% бария, взята навеска массой 0,3149 г. Какой объем 0,2М раствора серной кислоты требуется для осаждения ионов бария?
20. Действием соляной кислоты на 250 мл раствора нитрата серебра получен осадок массой 0,4568 г. Определите массу и молярную концентрацию нитрата серебра в растворе. Рассчитайте двукратный объем осадителя – 1,2%-го раствора соляной кислоты, необходимый для осаждения хлорида серебра из раствора, содержащего 0,15 г ионов серебра. Плотность раствора осадителя принять равной 1 г/мл.
21. Рассчитайте объем гидроксида аммония с $C=10,4\%$ ($\rho=0,956$ г/мл), необходимый для осаждения хлорида алюминия, если масса навески составила 0,5 г.
22. Для водного раствора серной кислоты объемом 10 мл проведено гравиметрическое определение содержания серной кислоты в виде сульфата бария и найдена масса гравиметрической формы $BaSO_4$, равная 0,5913 г. Рассчитайте массу, массовую долю и молярную концентрацию серной кислоты в анализируемом растворе. Плотность раствора равна 1,015 г/мл.
23. Какой объем 0,002М раствора серной кислоты необходимо взять для количественного осаждения сульфата стронция из раствора, содержащего 20 мг нитрата стронция?

Тема 3. Титриметрический метод анализа

Титриметрическими называют методы анализа, основанные на титровании. *Титрование* - медленное прибавление титрованного раствора (титрант, рабочий раствор) к анализируемому раствору до достижения точки эквивалентности - конца реакции. *Титрант, титрованный раствор* - это раствор с точно известной концентрацией.

Точка эквивалентности (ТЭ) - момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества согласно уравнению реакции. ТЭ еще можно назвать стехиометрической точкой, теоретической конечной точкой титрования. В момент эквивалентности титрование прекращают, по объему титранта и его концентрации вычисляют результат анализа. Конечная точка титрования - это точка (момент) титрования, устанавливаемая экспериментально по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора.

В основе всех количественных расчётов в титриметрических методах анализа лежит **закон эквивалентов**: вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам (молярным массам их эквивалентов). Это означает: для того, чтобы вещества реагировали между собой без остатка, их надо брать в эквивалентных количествах: $n_{\text{экв 1}} = n_{\text{экв 2}}$; $C_{\text{H1}} V_1 = C_{\text{H2}} V_2$.

Титриметрический анализ широко применяется в биохимических, клинических, санитарно-гигиенических и других лабораториях, в экспериментальных исследованиях и для клинических анализов. Например, при установлении кислотно-щелочного равновесия, определении кислотности желудочного сока, кислотности и щелочности мочи и др. Титриметрический анализ служит также одним из основных методов химического анализа в контрольно-аналитических аптечных лабораториях.

В зависимости от типа химической реакции, протекающей между определяемым веществом и титрантом, выделяют:

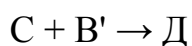
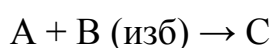
- кислотно-основное титрование - титриметрические методы анализа, основанные на реакциях нейтрализации;
- комплексометрическое титрование - титриметрические методы анализа, основанные на реакциях образования растворимых комплексных соединений;
- осадительное титрование - титриметрические методы анализа, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений;
- окислительно-восстановительное титрование - титриметрические методы анализа, основанные на окислительно-восстановительных реакциях.

В титриметрии используют три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя.

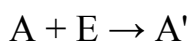
Прямое титрование - это титрование раствора определяемого вещества А непосредственно раствором титранта В. Его применяют в том случае, если реакция между А и В протекает быстро.



Обратное титрование заключается в добавлении к определяемому веществу А избытка точно известного количества стандартного раствора В и после завершения реакции между ними титровании оставшегося количества В раствором титранта В'. Этот способ применяют в тех случаях, когда реакция между А и В протекает недостаточно быстро либо нет подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности реакции.



Титрование по заместителю заключается в титровании титрантом В не определяемого количества вещества А, а эквивалентного ему количества заместителя А', получающегося в результате предварительно проведенной реакции между определяемым веществом А и каким-либо реагентом. Такой способ титрования применяют обычно в тех случаях, когда невозможно провести прямое титрование.



Стандартные растворы

Для приготовления рабочих растворов (титрантов) применяют три способа.

1. Первичный стандартный раствор. Титрованные растворы некоторых веществ можно получить по точной навеске, отвешенной на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Навеску вещества высыпают в мерную колбу определенного объема и растворяют в воде, налитой до отметки. Приготовленный таким образом раствор часто называют раствором с приготовленным титром, по которому устанавливают точные титрованные растворы. Этот способ приготовления рабочих растворов можно применять только в тех случаях, когда растворимое вещество химически чистое и не изменяется при хранении. Такие вещества называются стандартными.

2. Вторичный стандартный раствор. Поскольку химически чистых веществ немного, то обычно используют другой способ: сначала готовят раствор исследуемого вещества приблизительно той концентрации, которая требуется. Для этих целей на технических весах отвешивают немного больше вещества, чем нужно по расчетной норме, и растворяют в мерной колбе определенного объема. Затем точно устанавливают его титр по раствору известной концентрации. Растворы, полученные таким образом, называют растворами с установленным титром.

3. Титрованные растворы готовят из так называемых фиксаналов, выпускаемых промышленностью. Фиксаналы представляют собой точную навеску вещества, насчитанную на определенный объем и запаянную в ампулах. Для приготовления титрованного раствора из фиксанала содержимое ампулы переносят в мерную колбу и доводят водой до определенного объема.

Техника титрования

Правильное определение точки эквивалентности при титровании зависит не только от выбора индикатора, но и от порядка титрования. По методу нейтрализации титруют растворы кислот растворами оснований или

наоборот. Этот порядок следует учитывать при выборе индикатора. Например, если титруют кислоту основанием и в качестве индикатора используют метиловый оранжевый (или метиловый красный), то розовая окраска индикатора от избыточной капли щелочи должна перейти в желтую. Такое изменение окраски гораздо хуже улавливается глазом, чем переход ее из желтой в розовую. Поэтому с метиловым оранжевым (или метиловым красным) рекомендуют титровать растворы оснований растворами кислот. Следует заметить, что при использовании индикаторов для фиксирования конечной точки титрования возможно появление индикаторной ошибки. Она образуется в случае несовпадения pH раствора в точке эквивалентности и pT индикатора.

Для уменьшения индикаторной ошибки титрование проводят с так называемым «свидетелем». В запасную коническую колбу (или стакан) наливают дистиллированную воду в количестве, приблизительно равном объему жидкости, получающейся в конце титрования. Прибавляют к воде столько же капель индикатора, сколько и к титруемому раствору, и приливают из бюретки 1-2 капли титранта, вызывающего изменение окраски раствора. С помощью «свидетеля» вводят также поправку в результаты титрования на прибавленный избыток титранта, т.е. из затраченного его объема вычитают объем двух капель ($\approx 0,04$ мл), использованных на окрашивание индикатора в «свидетеле».

Правильное определение точки эквивалентности зависит от количества прибавленного индикатора. Иногда стараются прилить побольше индикатора, полагая, что большая интенсивность окраски раствора облегчит определение точки эквивалентности. Но чем больше прибавлено индикатора, тем труднее заметить изменение окраски, так как оно будет происходить медленнее. Для установления конечной точки титрования имеет значение не столько яркость окраски раствора, сколько четкость ее изменения. Опытным путем найдено, что на 10-15 мл анализируемого раствора следует брать одну каплю раствора индикатора, а на 25 мл не более 2 капель.

Кисотно-основное титрование

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях взаимодействия между кислотами и основаниями, то есть на реакции нейтрализации: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Типы кислотно-основного титрования:

Ацидиметрическое	Алкалиметрическое
титрант – кислота	титрант – основание
$\text{OH}^- + \boxed{\text{H}_3\text{O}^+} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \boxed{\text{OH}^-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{B} + \boxed{\text{H}_3\text{O}^+} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HA} + \boxed{\text{OH}^-} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Реакция нейтрализации не сопровождается внешним эффектом, и точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов, которые изменяют окраску при переходе точки эквивалентности.

Индикатором (лат. Indicator - указатель) называется вещество, видимо изменяющее свои свойства (окраску, люминесценцию, растворимость) при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. У правильно выбранного индикатора изменение окраски должно происходить в точке эквивалентности или вблизи неё.

В методах кислотно-основного титрования для определения конечной точки титрования используют кислотно-основные индикаторы. *Кислотно-основные индикаторы* - слабые органические кислоты или основания, кислотная и основная формы которых отличаются по окраске, т.е. вещества, окраска которых зависит от pH. Изменение окраски кислотно-основных индикаторов происходит в определённом интервале pH, называемом *интервалом перехода окраски индикатора*. Значение pH, при котором заканчивают титрование с данным индикатором, называется *показателем титрования* (для данного индикатора) – рТ. Области перехода и показатели титрования важнейших индикаторов указаны в табл. 7 приложения.

Осадительное титрование

Методы осаждения используют для определения неорганических соединений галогенидов, цианидов, тиоцианатов, растворимых солей серебра. Эти методы также применяют для определения лекарственных препаратов: димедрола гидрохлорида, бромкамфоры, новокаина гидрохлорида и др.

Титриметрические методы осаждения основаны на применении при титровании реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых соединений. От гравиметрического метода осаждения они отличаются тем, что при титровании к определяемому веществу прибавляют эквивалентное количество осадителя в виде стандартного раствора. Содержание определяемого компонента (вещества) рассчитывают по величине объема титранта, израсходованного на осаждение определяемого вещества.

В количественном анализе могут быть использованы только те реакции, которые отвечают следующим требованиям:

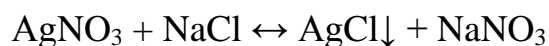
1. Реакция между определяемым веществом и стандартным раствором (титрантом) должна протекать в условиях, обеспечивающих образование осадка с минимальной растворимостью ($S \leq 10^{-5}$ моль/дм³).
2. Реакция образования осадка должна протекать быстро, количественно, стехиометрично. При этом не должно наблюдаться образование пересыщенных растворов.
3. Должна быть возможность выбора индикатора для фиксирования конечной точки титрования.
4. Явления адсорбции и соосаждения не должны влиять на результаты определения.

Методы осаждения дают возможность количественно определять соединения, анионы которых образуют осадки с катионами:

- | | |
|-----------|---|
| - серебра | $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$ |
| - ртути | $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ |
| - бария | $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ |
| - свинца | $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow$ |

- цинка $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-} \rightarrow \text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow$

Аргентометрия. Аргентометрический титриметрический метод анализа основан на применении в качестве осадителя стандартного раствора серебра нитрата для осаждения Cl^- , Br^- , I^- и др.:



Стандартный раствор 0,1 моль/дм³ нитрата серебра может быть приготовлен:

- как первичный стандартный раствор;
- как вторичный стандартный раствор.

Способы определения конечной точки титрования. В методе аргентометрии используют как безындикаторные, так и индикаторные способы фиксирования конечной точки титрования.

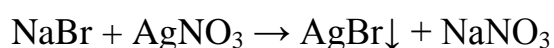
1. Безындикаторные способы.

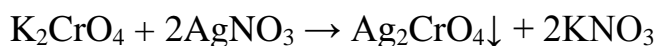
Хлорид – ионы определяют по так называемому способу равного помутнения (метод Гей-Люссака). При этом анализируемый раствор титруют стандартным раствором серебра нитрата, конец титрования определяют путем отбора двух проб титруемого раствора в две пробирки вблизи конечной точки титрования: в одну из них прибавляют каплю стандартного раствора нитрата серебра, в другую – каплю стандартного раствора хлорида натрия такой же концентрации. В недотитрованном растворе появляется помутнение в пробирке с серебра нитратом, в перетитрованном – в пробирке с натрия хлоридом. В конечной точке титрования раствор в обеих пробирках имеет одинаковое помутнение.

2. Индикаторные способы.

В зависимости от применяемого индикатора в аргентометрии различают следующие методы:

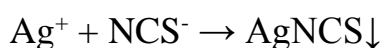
- метод Мора, основанный на реакции между ионами серебра и галогенид – ионами в присутствии индикатора - раствора калия хромата, дающий с ионами серебра красно-бурый осадок хромата серебра:



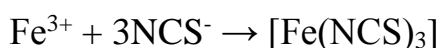


Когда определяемые галогенид-ионы практически полностью осаждаются в виде AgHal , только тогда начинает выпадать кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 ;

- метод Фольгарда (тиоцианатометрия), основанный на реакции между ионами серебра и тиоцианат-ионами в присутствии ионов железа (III) в качестве индикатора:

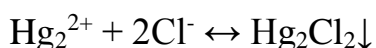


После осаждения ионов серебра в виде белого осадка AgNCS избыточная капля титранта реагирует с индикатором - раствором железоммонийных квасцов $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с образованием растворимого красного комплекса:



- метод Фаянса – Ходакова, основанный на применении адсорбционных индикаторов, которые адсорбируются на поверхности осадка, изменяя его цвет. В качестве адсорбционных индикаторов в аналитической практике чаще всего используют флуоресцеин, дихлорфлуоресцеин, эозин и другие соединения.

В титриметрии применяют также метод меркурометрии, основанный на осаждении малорастворимых солей ртути (I), таких как Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 :



Окислительно-восстановительное титрование

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на использовании реакций окислительно-восстановительных процессов.

Методы окислительно-восстановительного титрования пригодны для определения многих органических соединений, в том числе фармацевтических препаратов, подавляющее большинство которых являются потенциальными восстановителями.

В зависимости от свойств используемого титранта различают оксидиметрию и редуктометрию.

Оксидиметрия - метод определения восстановителей путем титрования их стандартными растворами окислителей. Например, в перманганатометрии в качестве титранта используют раствор калия перманганата, в броматометрии - раствор калия бромата, в хроматометрии - раствор калия хромата (дихромата).

Редуктометрия - метод определения окислителей путем титрования их стандартными растворами восстановителей. Например, в гидразинометрии в качестве титранта используют раствор гидразина гидрохлорида, в аскорбинометрии - раствор аскорбиновой кислоты, в феррометрии - растворы солей железа (II).

Определение конечной точки титрования в редокс-методах осуществляют безындикаторным методом или с помощью специфических и редокс-индикаторов.

Безындикаторные методы используют в том случае, когда титрант окрашен, а продукт его реакции бесцветный (перманганатометрия), или в том случае, когда продукт реакции имеет интенсивную окраску (броматометрия).

К специфическим индикаторам относят крахмал, используемый в йодометрии и образующий с йодом продукт адсорбции интенсивно синего цвета. Обратимые редокс-индикаторы - это индикаторы, которые видимо и обратимо изменяют свою окраску в зависимости от изменения окислительно-восстановительного потенциала системы. Таким образом, в растворе редокс-индикатора существует равновесие между окисленной и восстановленной формами, имеющими разную окраску:



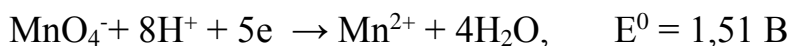
где Ind_{ox} - окисленная, а Ind_{red} - восстановленная формы индикатора, n - количество электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе.

Перманганатометрия – метод, основанный на использовании калия

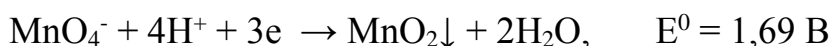
перманганата в качестве титранта для определения соединений, которые обладают восстановительными свойствами.

Продукты восстановления перманганат-ионов могут быть различными в зависимости от pH среды:

- в сильноокислой среде:



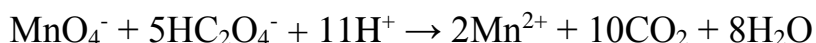
- слабоокислой или нейтральной среде:



- слабощелочной среде:



Для анализа чаще всего используют окислительные свойства MnO_4^- ионов в сильноокислой среде, так как продуктом их восстановления в этом случае являются бесцветные ионы Mn^{2+} (в отличие от бурого осадка MnO_2), которые не мешают наблюдать изменение окраски титруемого раствора от избыточной капли титранта. Титрант метода - раствор перманганата калия - готовят как вторичный стандартный раствор и стандартизуют по стандартным веществам: щавелевой кислоте, оксалату натрия, оксиду мышьяка (III), соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

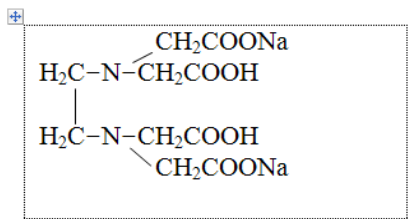


В перманганатометрии обходятся без применения специального индикатора, так как сам перманганат имеет интенсивную окраску, а его избыточная капля вызывает появление исчезающей в течение 30 с розовой окраски раствора.

Комплексометрическое титрование

В аналитической химии широко применяется метод анализа, основанный на использовании реакций, сопровождающихся образованием внутрикомплексных (хелатных) соединений с органическими соединениями - комплексоном. Комплексоном называют аминополикарбоновые кислоты и их производные.

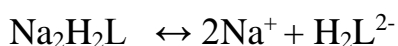
Наиболее распространенным комплексоном является динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты:



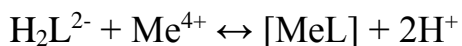
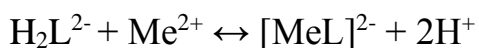
комплексон III
(трилон Б, ЭДТА,
динатрия эдетат)
 $N a_2 H_2 L \cdot 2 H_2 O$

Комплексонометрия (трилонометрия) - титриметрический метод анализа, основанный на реакциях взаимодействия комплексонов (чаще всего трилона Б) с катионами щелочно-земельных и тяжелых металлов, которые приводят к образованию растворимых в воде бесцветных прочных внутрикомплексных соединений. Трилон Б (комплексон III) образует внутрикомплексные соединения с катионами металлов за счет валентных связей с карбоксильными группами, вытесняя из них атомы водорода, а также за счет координационных связей ионов-комплексообразователей с атомами азота.

В растворе трилон Б диссоциирует на ионы:



Схематически реакции комплексообразования с катионами, имеющими различные степени окисления, можно представить следующими уравнениями:



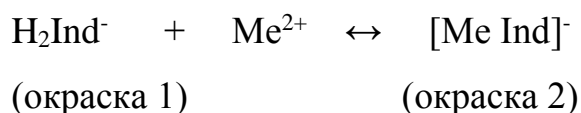
Во всех случаях независимо от степени окисления катионов они реагируют с комплексоном в соотношении 1: 1.

В качестве титранта используют растворы 0,1; 0,05 или 0,02 моль/дм³ трилона Б.

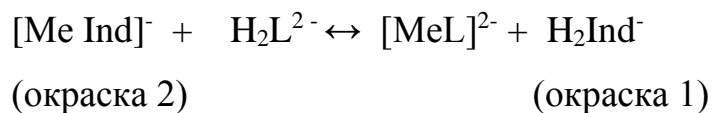
Приготовление стандартного раствора трилона Б: динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б, комплексон III, динатрия эдетат) гигроскопична, поэтому из нее готовят вторичный стандартный раствор, а затем определяют его точную концентрацию по стандартным

веществам - химически чистым Zn, ZnO, CaCO₃. Стандартизируют приготовленный раствор трилона Б также по стандартным растворам ZnSO₄ или MgSO₄.

При комплексонометрическом титровании используют металлохромные индикаторы (металлоиндикаторы). Металлоиндикаторы - это органические красители (мурексид, эриохром черный Т, эриохром сине-черный Б, цинкон и др.), которые образуют с определяемыми ионами растворимые в воде окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплекс катиона металла с трилоном Б. При этом комплекс катиона с индикатором и свободный индикатор имеют различную окраску:



При комплексонометрическом титровании к анализируемому раствору прибавляют металлоиндикатор, который образует с определяемыми катионами комплекс, имеющий определенную окраску. В процессе титрования трилоном Б комплекс катионов металла с индикатором разрушается и образуется бесцветный, очень прочный комплекс катионов с трилоном Б, а в раствор переходят ионы свободного индикатора:



Конечную точку титрования определяют по собственной окраске индикатора (окраска 1).

Ошибки в количественном анализе

Любое измерение имеет определенную ошибку, связанную с точностью измерительной аппаратуры, особенностями метода и случайными причинами. Во время анализа возникают ошибки при выполнении отдельных операций (взятии навески, растворении и т. д.). Ошибки в количественном анализе делятся на систематические, случайные и промахи.

Систематические ошибки вызывают однотипные (одного знака)

отклонения от истинного значения. Они зависят от особенностей данного метода анализа (методические ошибки), неточности измерений (инструментальные ошибки), недостаточной чистоты реагентов (реактивная ошибка), индивидуальных особенностей самого аналитика. Их можно выявить, уменьшить или внести поправки.

Случайные погрешности не имеют определенного знака, в их появлении отсутствуют любые закономерности. Их нельзя устранить введением каких-либо поправок, но они могут быть значительно уменьшены при повышении тщательности работы и увеличении числа параллельных определений.

Промахи — это грубые погрешности, возникающие при неверных измерениях, расчетах, неправильных записях и т. д. При обработке экспериментальных данных результаты с грубыми ошибками должны быть выявлены и отброшены.

По способу выражения погрешности количественных определений делят на абсолютные и относительные.

Абсолютной ошибкой (Δx_i) называют разность между полученным результатом (X_i) и истинным значением величины ($X_{\text{ист}}$), которую определяют как $\Delta x_i = X_i - X_{\text{ист}}$.

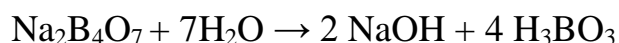
Относительной ошибкой называется отношение абсолютной ошибки к истинному значению определяемой величины, выраженное в процентах: $X = (\Delta x_i / X_{\text{ист}}) \cdot 100$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

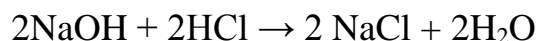
Определение эквивалентной концентрации и титра соляной кислоты по буре

Цель работы: определить концентрацию раствора соляной кислоты титриметрическим методом.

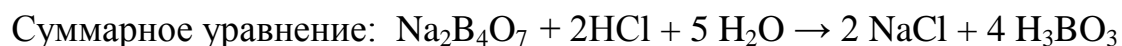
Исходным веществом, наиболее удобным для установления титра соляной кислоты, считается тетраборат натрия (буря): $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Водные растворы его благодаря гидролизу имеют щелочную среду:



Образующиеся 2 моль NaOH оттитровывают соляной кислотой:



В ходе титрования равновесие гидролиза тетрабората натрия смещается вправо и все новые количества щелочи поступают в раствор до тех пор, пока полностью не прореагируют с соляной кислотой.



В результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота. Следовательно, pH раствора в точке эквивалентности будет меньше 7, и для титрования следует взять метиловый оранжевый или метиловый красный индикатор.

$$C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1 \text{ н}$$

Ход определения. Бюретку ополаскивают небольшими порциями раствора соляной кислоты для удаления воды. Пользуясь воронкой, наполняют бюретку раствором соляной кислоты так, чтобы мениск его был несколько выше нулевого деления. Заполняют раствором носик бюретки, вытеснив из него пузырьки воздуха, устанавливают нижний край мениска на нулевом делении.

Чистую пипетку емкостью 10 мл ополаскивают 0,1 н раствором буры и отмеряют 10 мл его в колбу для титрования. Последнюю каплю жидкости из пипетки не выдувают, а только прикасаются ее концом к стенке колбы. К раствору буры приливают 1 каплю индикатора.

Для более точного установления конца титрования следует применять «свидетель». Для его приготовления к 10 мл воды добавляют 1 каплю раствора хлороводородной кислоты и 1 каплю индикатора. В конце титрования окраска раствора должна совпадать с окраской «свидетеля».

Титрование заканчивают при изменении окраски титруемого раствора с желтой на золотисто-оранжевую.

Вначале проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант к раствору натрия тетрабората порциями по 1,0 мл. После этого проводят точное титрование аликвотной доли раствора натрия тетрабората, осторожно, по каплям, прибавляя кислоту вблизи точки эквивалентности. Перед каждым новым титрованием раствор кислоты доливают в бюретку до «0» деления. Объем титранта отсчитывают с точностью 0,05 мл (половина маленького деления на бюретке).

Титрование проводят не менее трех раз до получения воспроизводимых результатов. Результаты параллельных титрований считают воспроизводимыми, если они отличаются между собой не более чем на 0,05 мл.

По полученным данным рассчитывают средний объем хлороводородной кислоты $V(\text{HCl})$, который пошел на титрование стандартного раствора натрия тетрабората, как среднее арифметическое объемов кислоты в трех параллельных титрованиях.

Закон эквивалентов для титрования тетрабората натрия хлороводородной кислотой имеет вид:

$$C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$$

☒ ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Определение жесткости воды

Цель работы: Методом комплексонометрии определить общую жесткость воды.

Жесткость воды обусловлена наличием в ней растворимых солей кальция, магния. Жесткостью называется количество ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} (мг-экв.), содержащихся в 1 л воды.

1 мг-экв. (русский градус жесткости) соответствует $40,08/2=20,04$ мг/л Ca^{2+} , или $24,3/2=12,15$ мг/л Mg^{2+} .

Различают общую, временную и постоянную жесткость.

Общей жесткостью называется суммарная концентрация ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} или солей кальция, магния.

Временной жесткостью называется часть общей жесткости, удаляющаяся кипячением воды при атмосферном давлении. Она равна разности между общей и постоянной жесткостью. Обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов калия и магния, которые при кипячении разлагаются:



Постоянной жесткостью называется часть общей жесткости, остающаяся после кипячения воды при атмосферном давлении. Она обусловлена наличием кальциевых и магниевых солей серной, соляной, азотной, фосфорной и кремниевой кислот, которые при кипячении воды остаются в растворе.

По жесткости воду разделяют на очень мягкую (0-1,5 мг-экв/л солей), мягкую (1,5-3), средней жесткости (6-10) и очень жесткую (свыше 10).

По ГОСТ 1974-82 допустимая жесткость воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения должна составлять не более 7 мг-экв/л. Соли, обуславливающие жесткость воды, не являются вредными для живых организмов, однако наличие их в воде в больших количествах нежелательно, поскольку вода становится непригодной для хозяйственно-бытовых нужд.

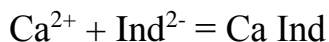
При титровании воды трилоном Б происходит связывание ионов кальция и магния, а в раствор уходят ионы водорода, что приводит к увеличению кислотности воды. Накопление ионов водорода выше определенных значений может вызвать разрушение образовавшегося комплекса, поэтому титрование ведут при $\text{pH}=8-10$. Такое значение pH достигается с помощью аммиачного буферного раствора.

Точка эквивалентности определяется с помощью металл-индикаторов H_2Ind : мурексид, хромоген черный и другие, которые образуют с ионами кальция и магния менее стойкие комплексы, чем внутрикомплексные соединения трилона Б, разрушающиеся в процессе титрования. Поэтому в

точке эквивалентности малиново-красная окраска раствора переходит в синюю, обусловленную окраской аниона индикатора Ind :



Малиново-красный синий



Вишнево-красный (pH=8-10)



Бесцветный

синий

Ход определения. В коническую колбу на 250 мл пипеткой отобрать 100 мл исследуемой воды, добавить 5 мл аммиачной буферной смеси и на кончике лопатки (несколько крупинок) индикатора.

Окрашенный раствор титровать рабочим раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в синюю.

Внимание! Окраска раствора от избытка трилона Б остается неизменной, поэтому в конце титрования рабочий раствор трилона Б следует прибавлять по каплям.

Титрование проводят не менее трех раз до получения воспроизводимых результатов. Результаты параллельных титрований считают воспроизводимыми, если они отличаются между собой не более чем на 0,05 мл.

Расчет. Общую жесткость воды рассчитать по формуле, используя закон эквивалентов для растворов:

$$J_{\text{об}} = (C_{\text{н}}(\text{тр.Б}) \cdot V(\text{тр.Б}) \cdot 1000) / V(\text{H}_2\text{O}),$$

где $J_{\text{об}}$ – общая жесткость воды, мг-экв/л;

$C_{\text{н}}(\text{тр.Б.})$ – нормальность трилона Б, моль/л;

$V(\text{тр.Б.})$ – объем трилона Б, пошедший на титрование, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – объем пробы воды, мл.

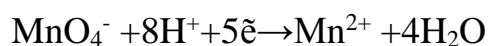
Сделать вывод о жесткости исследуемой воды.

☒ ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Перманганатометрическое титрование (перманганатометрия).

Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора перманганата калия по щавелевой кислоте

Перманганатометрическое титрование – метод анализа, в котором рабочим раствором (титрантом) служит раствор перманганата калия. В процессе титрования анализируемого раствора в кислой среде малиново-фиолетовая окраска перманганата обесцвечивается, вследствие образования бесцветных ионов:

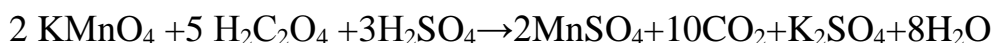


После достижения точки эквивалентности первая избыточная капля раствора перманганата калия окрашивает титруемый раствор в розовый цвет. Поэтому титрование перманганатом проводят без введения постороннего индикатора.

Приготовление рабочего раствора перманганата калия.

Приготовить титрованный раствор перманганата калия по точной навеске нельзя, т.к. при растворении KMnO_4 в дистиллированной воде происходит частичное восстановление его в MnO_2 . Поэтому концентрация раствора KMnO_4 в первые дни после его приготовления изменяется. Поэтому титр раствора устанавливают через 7-10 дней после его приготовления по исходному веществу: щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления 1 л 0,05н раствора KMnO_4 берут навеску. Взятую навеску переносят в мерную колбу на 1 л, растворяют в дистиллированной воде и оставляют стоять 7-10 дней, а затем фильтруют через стеклянный фильтр в другую склянку из темного стекла.

Ход определения. Щавелевая кислота реагирует с перманганатом калия в кислой среде по уравнению:



1. Бюретку, предварительно ополоснув приготовленным раствором KMnO_4 , заполняют этим раствором.
2. Отбирают аликвотную часть (пипеткой 10 мл) 0,02 н раствора щавелевой кислоты и переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 20 мл 2н раствора H_2SO_4 и нагревают до 60-70°C. Нагревание необходимо для ускорения взаимодействия MnO_4^- с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Горячий раствор медленно титруют из бюретки по каплям раствором KMnO_4 . Титрование считается законченным, когда появится устойчивая бледно-розовая окраска, не исчезающая в течение минуты. Объемы раствора KMnO_4 отсчитывают по верхнему краю мениска.
3. Титрование проводят 3-4 раза до получения сходящихся результатов, вычисляют средний объем раствора KMnO_4 и рассчитывают эквивалентную концентрацию перманганата калия, используя закон эквивалентов.
4. Вычисляют титр KMnO_4 .

Ⓢ Решение типовых задач

Пример 1. Сколько граммов гидроксида натрия было в растворе, если на нейтрализацию этого раствора израсходовано 10 мл соляной кислоты, эквивалентная концентрация которого 0,1024 н?

Решение. Зная объем раствора соляной кислоты (10 мл = 0,01 л) и эквивалентную концентрацию этого раствора, рассчитываем, сколько моль-эквивалентов соляной кислоты вступило в реакцию:

$$n_3 = C_H \cdot V$$

$$n_3(\text{HCl}) = 0,1024 \cdot 0,01 = 0,001024 \text{ моль.}$$

В точке эквивалентности $n_{31} = n_{32}$,

т.е. 0,001024 моль-экв. (HCl) = 0,001024 моль-экв. (NaOH).

Итак, в растворе было 0,001024 моль-экв. NaOH. Чтобы определить массу NaOH в растворе, можно воспользоваться формулой $m = n_3 \cdot M_3$:

$$m_{\text{NaOH}} = 0,001024 \cdot 40 = 0,04096 \text{ г}$$

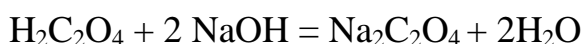
$$M_3(\text{NaOH}) = \frac{M}{1} = 40 \text{ г/моль}$$

Ответ: $m(\text{NaOH}) = 0,04096 \text{ г}$.

Пример 2. Навеску щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) массой 3,1513 г растворили в мерной колбе объемом 500 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора затратили 24,36 мл раствора NaOH. Рассчитать $C_{\text{н}}(\text{NaOH})$ и $T(\text{NaOH})$.

Решение.

1. Записываем уравнение реакции:



2. Рассчитываем молярные массы эквивалентов щавелевой кислоты – $M_3(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ и гидроксида натрия – $M_3(\text{NaOH})$:

$$\text{а) } M_3(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / 2 = 126 / 2 = 63 \text{ г/моль}$$

$$\text{б) } M_3(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) / 1 = 40 \text{ г/моль}$$

3. Находим молярную концентрацию эквивалентов щавелевой кислоты – $C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$:

$$C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / [M_3(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{р-ра})] = 3,1512 / (63 \cdot 0,5) = 0,099 \text{ моль/л}$$

4. Находим молярную концентрацию эквивалентов NaOH, используя формулу закона эквивалентов:

$$C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}),$$

$$C_{\text{н}}(\text{NaOH}) = 0,099 \cdot 25,00 / 24,36 = 0,103 \text{ моль/л}$$

5. Находим титр раствора NaOH :

$$T(\text{NaOH}) = C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot M_3(\text{NaOH}) / 1000 = 0,103 \cdot 40 / 1000 = 0,0041 \text{ г/мл}$$

Ответ: $C_{\text{н}}(\text{NaOH}) = 0,103 \text{ моль/л}$; $T(\text{NaOH}) = 0,0041 \text{ г/мл}$.

Пример 3. Для нейтрализации 42 мл H_2SO_4 потребовалось добавить 14 мл 0,3н раствора щелочи. Определить молярность раствора H_2SO_4 .

Решение. Поскольку, согласно закону эквивалентов, вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, можно использовать

следующее равенство: $C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2$.

Следовательно, $C_H(\text{к-ты}) \cdot 42 = 0,3 \cdot 14$; отсюда $C_H(\text{к-ты}) = (0,3 \cdot 0,14) / 42 = 0,1 \text{ н.}$

Поскольку $M_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = M/2$, т.е. 0,5 моль, то $C_M = C_H/2 = 0,1/2 = 0,05 \text{ моль/л.}$

Задачи для самостоятельной работы

1. На нейтрализацию 25 мл раствора гидроксида калия потребовалось 10,24 мл 0,1052 н раствора серной кислоты. Какова нормальная концентрация и титр раствора гидроксида калия?
2. На реакцию с хлоридом калия, содержащимся в 10 мл раствора, израсходовано 45 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалентов 0,02 н. Сколько граммов хлорида калия содержится в 1 л раствора?
3. На нейтрализацию 4 мл раствора серной кислоты пошло 2 мл 0,2 н раствора щелочи КОН. Вычислите массу серной кислоты во взятом объеме раствора.
4. 10 мл серной кислоты оттитровали 5 мл 0,12н раствора щелочи. Определите нормальность раствора кислоты и массу серной кислоты в 250 мл раствора.
5. Определите нормальность раствора соляной кислоты и ее массу в 350 мл, если на титрование 15 мл раствора пошло 12,5 мл 0,15 н раствора гидроксида натрия.
6. Рассчитайте массовую долю NaOH в навеске вещества массой 1,0122 г, если на ее титрование после растворения затрачено 25,00 мл серной кислоты с $C_H=0,2 \text{ н.}$
7. Какой объем 0,03 н раствора уксусной кислоты требуется для нейтрализации 10 мл раствора, содержащего 0,0855 г гидроксида бария?
8. На титрование 50,0 мл раствора щавелевой кислоты израсходовано 21,16 мл гидроксида калия с $T=0,01234 \text{ г/мл.}$ Вычислите нормальную концентрацию щавелевой кислоты.
9. На нейтрализацию 12 мл раствора азотной кислоты с $T=0,0085 \text{ г/мл}$ израсходовано 36 мл раствора гидроксида кальция. Рассчитайте нормальную концентрацию гидроксида кальция.

10. Навеску технического хлорида натрия массой 2,4080 г растворили в мерной колбе объемом 500 мл. На титрование 25,0 мл полученного раствора затрачено 20,3 мл 0,1 н раствора нитрата серебра. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия и примесей в образце.
11. Из пищевой профилактической соли массой 3,5 г приготовили 500 мл раствора, на титрование 10 мл которого было затрачено 20,1 мл титранта с молярной концентрацией эквивалентов 0,05 н. Определите массовую долю соли в образце.
12. Определите массу и массовую долю молочной кислоты в квашеной капусте, если из массы образца 100 г приготовлено 200 мл вытяжки и на 20 мл которой затрачено 19,1 мл 0,1 н раствора титранта.
13. Какой объем 0,01 М раствора соляной кислоты необходим для количественного осаждения хлорида серебра из 20 мл раствора, содержащего 10 г нитрата серебра?
14. 1,2533 г поваренной соли растворили в воде и раствор разбавили до 200,0 мл. К 20,00 мл этого раствора прибавили 25,00 мл 0,1000 н раствора AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 5,080 мл 0,0900 н раствора NH_4SCN . Определите массовую долю хлорида натрия в образце соли.
15. Растворимость гидроксида магния равна $2,06 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости (ПР).
16. Растворимость карбоната кальция равна $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости этой соли.
17. Вычислить массу Cr^{3+} в 3 л насыщенного раствора, если ПР ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) $= 5,4 \cdot 10^{-31}$.
18. Вычислите массу Ag^+ в 5 л насыщенного раствора, если ПР (Ag_2CrO_4) $= 1,1 \cdot 10^{-12}$.
19. В 500 мл воды растворяется 0,0166 г Ag_2CrO_4 . Чему равно произведение растворимости этой соли.
20. Для растворения 1,16 г PbI_2 потребовалось 2 л воды. Найти произведение растворимости этой соли?

21. Сколько миллилитров 0,2 н раствора соляной кислоты потребуется для нейтрализации 50 мл 0,1М раствора гидроксида бария?
22. Сколько миллилитров 0,5 н раствора гидроксида натрия необходимо для нейтрализации 75 мл 0,25М раствора серной кислоты?
23. 0,5020 г анализируемого вещества, содержащего бромид натрия, растворили в воде и прибавили 50,00 мл 0,1101М раствора AgNO_3 . Избыток AgNO_3 оттитровали 10,40 мл раствора NH_4SCN концентрации 0,1158М. Рассчитайте процентное содержание брома в анализируемом образце.
24. Образец хлорида аммония массой 0,1500 г растворили в воде, добавили 30,00 мл 0,115 М раствора KOH , полученный раствор прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование остатка избытка щелочи израсходовано 6,30 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1050 моль/л. Определите массовую долю хлорида аммония в образце.
25. Из 5,00 г сплава, содержащего свинец, последний рядом операций перевели в PbCrO_4 . Действием на этот осадок кислоты и KI был выделен I_2 , на титрование которого пошло 10,20 мл 0,1031 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте процентное содержание свинца в сплаве.
26. На 20,0 мл раствора щавелевой кислоты при титровании расходуется 21,16 мл раствора KOH с $T=0,01234$ г/мл. На 20,0 мл этого же раствора щавелевой кислоты требуется 19,67 мл раствора KMnO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 .
27. Определите молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты, если к 10,00 мл раствора H_2SO_4 добавлен избыток BaCl_2 . Осадок отфильтрован, промыт и переведен в растворенное состояние. К полученному раствору добавлено 50,00 мл 0,050 М раствора комплексона III, избыток которого оттитрован 20,50 мл 0,045 М раствора MgSO_4 .

Тема 4. Физико-химические методы анализа

Физико-химические, или инструментальные, методы анализа основаны на измерении с помощью приборов (инструментов) физических параметров

анализируемой системы, которые возникают или изменяются в ходе выполнения аналитической реакции.

Классификация физико-химических методов анализа

В основу классификации физико-химических методов анализа положена природа измеряемого физического параметра анализируемой системы, величина которого является функцией количества вещества. В соответствии с этим все физико-химические методы делятся на три большие группы:

- оптические и спектральные;
- электрохимические;
- хроматографические.

Оптические методы анализа

Оптические и спектральные методы анализа основаны на измерении параметров, характеризующих эффекты взаимодействия электромагнитного излучения с веществами: интенсивности излучения возбужденных атомов, поглощения монохроматического излучения, показателя преломления света, угла вращения плоскости поляризованного луча света и др.

Фотометрический метод анализа

Фотометрический метод основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через вещество или его раствор. В зависимости от длины волны, ширины полосы излучения и способа измерения интенсивности светового потока различают следующие фотометрические методы:

1. Колориметрия – основан на визуальном сравнении интенсивности окраски анализируемого раствора и интенсивности окраски раствора того же вещества известной концентрации (стандартный раствор).
2. Фотоколориметрия – основан на измерении интенсивности света в видимой части спектра.

3. Спектрофотометрия – основан на применении монохроматического света как в видимой, так и в ультрафиолетовой, инфракрасной областях света.

В основе фотометрических методов анализа лежат два основных закона: закон Бугера – Ламберта и закон Бера. Объединенный закон Бугера-Ламберта–Бера имеет следующую формулировку: поглощение монохроматического света окрашенным раствором прямо пропорционально концентрации поглощающего свет вещества и толщине слоя раствора, через который он проходит.

Математически он выражается уравнением

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl} \quad \text{или} \quad \lg I / I_0 = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где I - интенсивность потока света, прошедшего через исследуемый раствор;

I_0 - интенсивность потока света, падающего на исследуемый раствор;

C – концентрация раствора, моль/л;

l – толщина светопоглощающего раствора, см;

ε – молярный коэффициент светопоглощения, л/моль·см.

Величину $\lg(I/I_0)$ называют оптической плотностью поглощающего вещества и обозначают буквами D или A . Тогда закон можно записать так: $D = \varepsilon \cdot C \cdot l$.

Отношение интенсивности потока монохроматического излучения, прошедшего через испытуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения называется прозрачностью, или пропусканием раствора и обозначается буквой T :

$$T = I / I_0.$$

Оптическая плотность D и пропускание T связаны между собой соотношением: $D = -\lg T$ или, если T выражено в процентах: $D = 2 - \lg T$.

Для определения концентрации анализируемых веществ в фотоэлектроколориметрии применяют:

1. *Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого соединений.* Для анализа вещества этим способом готовят раствор исследуемого вещества и два – три стандартных раствора, затем измеряют

оптические плотности этих растворов в одинаковых условиях (длина волны, толщина поглощающего слоя). Согласно закону Бугера-Ламберта–Бера, оптические плотности исследуемого и стандартного растворов равны:

$$D_x = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C_x$$

$$D_{ст} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C_{ст}$$

Разделив уравнения и учитывая, что оптические плотности измеряют в одних и тех же условиях ($\lambda = \text{const}$, $l = \text{const}$) и в растворе одни и те же светопоглощающие частицы ($\varepsilon_\lambda = \text{const}$), получим:

$$\frac{D_x}{D_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}}, \text{ откуда } C_x = C_{ст} \cdot \frac{D_x}{D_{ст}}$$

2. *Метод молярного коэффициента поглощения.* При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов $D_{ст}$, для каждого стандартного раствора рассчитывают молярный коэффициент поглощения:

$$\varepsilon = \frac{D_{ст}}{\lambda \cdot C_{ст}}$$

и полученное значение ε усредняют. Поскольку молярный коэффициент светопоглощения не зависит от толщины поглощающего слоя, измерения можно проводить в кюветах разной длины. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора D_x и рассчитывают концентрацию C_x :

$$C_x = \frac{D_x}{\varepsilon \cdot \lambda}$$

3. *Метод градуировочного графика.* В соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера график зависимости оптической плотности от концентрации должен быть линейным и проходить через начало координат.

Готовят серию стандартных растворов различной концентрации и измеряют оптическую плотность в одинаковых условиях. Для повышения точности определения число точек на графике должно быть не меньше трех – четырех. Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора D_x и по графику находят соответствующее ей значение концентрации C_x (рис. 2). Интервал концентраций стандартных растворов подбирают таким образом,

чтобы концентрация исследуемого раствора соответствовала примерно середине этого интервала.

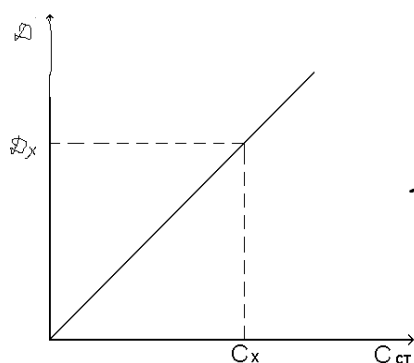


Рис. 2. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации вещества в растворе.

4. *Метод добавок.* Этот метод применяют для анализа сложных растворов, т.к. он позволяет автоматически учитывать влияние посторонних компонентов анализируемого образца. Сначала измеряют оптическую плотность исследуемого раствора с неизвестной концентрацией

$$D_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x,$$

затем в анализируемый раствор добавляют известное количество стандартного раствора определяемого компонента ($C_{ст}$) и измеряют оптическую плотность $D_{x+ст}$:

$$D_{x+ст} = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x + C_{ст}),$$

откуда

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{D_x}{D_{ст+x} - D_x}.$$

Для повышения точности добавку стандартного раствора определяемого компонента делают дважды и полученный результат усредняют.

Рефрактометрия

Рефрактометрический метод анализа основан на измерении показателя преломления анализируемого вещества. Преломлением, или рефракцией (от лат. refractus - преломленный и греч. metreo - измеряю), называют изменение

направления прямолинейного распространения света при переходе из одной среды в другую. Когда луч света переходит из одной прозрачной среды в другую, на границе сред направление его изменяется - луч преломляется.

Отношение скорости распространения света в воздухе к скорости распространения света в веществе, равное отношению синуса угла падения луча света (α) к синусу угла его преломления (β), называется показателем (коэффициентом) преломления (n) и является величиной постоянной для данной длины волны: $n = \sin\alpha/\sin\beta$. Показатель преломления, измеренный при 20⁰С и длине волны света 589,3 нм, обозначается индексом n_D^{20} .

Величина показателя преломления зависит от природы вещества, длины световой волны, концентрации раствора, температуры.

Рефрактометрия применяется для идентификации химических соединений, количественного и структурного анализа, определения физико-химических параметров веществ. В фармацевтическом анализе этот метод применяется для идентификации лекарственных веществ, установления их чистоты и количественного анализа.

Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрических параметров: силы тока, напряжения, равновесных электродных потенциалов, электрической проводимости, количества электричества, величины которых пропорциональны содержанию вещества в анализируемом объекте.

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК, все электрохимические методы анализа подразделяются на две большие группы:

- методы без протекания электрохимических реакций на электродах электрохимической ячейки (кондуктометрия с использованием токов низких (50-10000 Гц) и высоких частот (более 1 МГц);
- методы с протеканием электрохимических реакций на электродах электрохимической ячейки. К ним относятся потенциометрия, кулонометрия, полярография и др.

В табл. 6 представлена классификация электрохимических методов анализа по природе измеряемого сигнала.

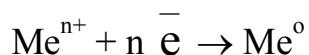
Таблица 6

Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал E, В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток I, мкА	$I = f(E)$	Вольтамперометрия
Количество электричества, Кл	I или E const	Кулонометрия
Удельная электропроводность, Ом·см ⁻¹	Гц	Кондуктометрия
Масса, г	I или E const	Электрогравиметрия

В электрохимических методах анализа используется *электрохимическая ячейка*, состоящая чаще всего из двух электродов (индикаторного или рабочего электрода и электрода сравнения), погруженных в раствор электролита.

Индикаторный электрод – это электрод, на котором протекает собственная электрохимическая реакция окисления или восстановления. Это легкополяризуемый электрод, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества:



Чаще всего индикаторный электрод изготавливают из Pt, Ag, Hg, а также из других материалов. В зависимости от используемого метода анализа применяются те или иные типы индикаторных электродов.

Электрод сравнения – неполяризуемый электрод, потенциал его должен быть устойчивым во времени, не меняющимся при прохождении небольшого тока в момент проведения каких-либо реакций в анализируемом растворе.

Относительно электрода сравнения ведется отсчет какого-либо параметра индикаторного электрода.

В качестве электродов сравнения чаще всего используют хлорсеребряный и насыщенный каломельный электроды. Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем AgCl и помещенную в насыщенный раствор KCl, т. е. хлорсеребряный электрод представляет собой систему:



Потенциометрия

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической цепи от активности (концентрации) анализируемого иона.

Зависимость электродвижущей силы E электрохимической цепи от концентрации анализируемого иона описывают уравнением Нернста для цепи:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C,$$

где E - потенциал электрода, В;

E^0 - нормальный редокс-потенциал, В;

R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T - абсолютная температура, К;

n - число принимаемых или отдаваемых ионом электронов;

F - постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль;

C - концентрация ионов в растворе, моль/л.

Потенциометрические методы анализа подразделяются на два вида:

- прямая потенциометрия, или ионометрия;
- потенциометрическое титрование.

Прямая потенциометрия основана на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении концентрации потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{ок}}}{c_{\text{вос}}}.$$

Предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, калибруют электрод, т. е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона.

Прямая потенциометрия широко применяется для определения концентрации водородных ионов, или pH растворов. Создание надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямого метода. Прямой потенциометрический метод часто стали называть ионометрическим методом анализа, или *ионометрией*.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений при проведении химической реакции между титрантом и определяемым веществом. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода, если хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса. Из полученной кривой потенциометрического титрования находят эквивалентную точку и рассчитывают концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов:

$$(C_{\text{н}} \cdot V)_1 = (C_{\text{н}} \cdot V)_2.$$

В потенциометрическом титровании можно использовать все виды титрования: кислотно-основное, осадительное, комплексометрическое и окислительно-восстановительное.

Кулонометрия

Это электрохимический метод анализа, который основан на измерении количества электричества (кулонов), затраченного на электроокисление или восстановление анализируемого вещества. Количество вещества, содержащееся в анализируемой пробе, рассчитывают по уравнению Фарадея:

$$m = M \cdot Q / (F \cdot n),$$

где m - количество вещества в анализируемом растворе, г;

M - молярная масса анализируемого компонента (вещества или иона);

Q - количество электричества, затраченное на электрохимическое окисление или восстановление анализируемого компонента, Кл;

F - число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;

n - количество электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Количество электричества рассчитывают по формуле

$$Q = I \cdot t,$$

где I - сила тока, А;

t - продолжительность электролиза, с.

Хроматографические методы анализа

Хроматография - это физико-химический метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя несмешивающимися фазами - неподвижной и подвижной. Неподвижной (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество или пленка высококипящей органической жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающие через неподвижную фазу.

Распределение компонентов основано на различии их коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами, что приводит к различным скоростям переноса этих компонентов из неподвижной в подвижную фазу. После разделения количественное содержание каждого из компонентов может быть определено классическими или инструментальными методами анализа.

Хроматографический метод анализа разработан русским ботаником М.С. Цветом в 1903 г. В первых же работах с помощью этого метода М.С. Цвет установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений хлорофилл на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную порошком мела, и промывании петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон, что, несомненно, говорило о наличии в экстракте нескольких веществ. Впоследствии это было подтверждено другими исследователями. Данный метод он назвал хроматографией (от греч. «хроматос» - цвет), хотя сам же указал на возможность разделения и бесцветных веществ.

С помощью хроматографии получена обширная информация о строении и свойствах многих классов органических соединений. Применение хроматографических методов для разделения белков оказало огромное влияние на развитие современной биохимии. Хроматографию с успехом применяют в исследовательских и клинических целях в самых разных областях биологии и медицины, в фармацевтике и криминалистике: для терапевтического мониторинга в связи с ростом нелегального употребления наркотиков, идентификации антибиотиков и отнесения их к той или иной группе антибактериальных препаратов, для анализа отдельных наиболее важных классов пестицидов. Такие достоинства, как универсальность, экспрессность и чувствительность делают хроматографию важнейшим аналитическим методом.

Компоненты анализируемой смеси (сорбаты) вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль неподвижной фазы. Ее обычно помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента (за счет адсорбции или по какому-либо другому механизму) компоненты будут перемещаться вдоль колонки с разной скоростью. Одни компоненты останутся в верхнем слое сорбента, другие, в меньшей степени взаимодействующие с сорбентом, окажутся в нижней части колонки, а некоторые и вовсе покинут колонку вместе с

подвижной фазой. Таким образом, происходит быстрое разделение сложных смесей компонентов.

Классификация методов хроматографии

Различные методы хроматографии можно классифицировать по агрегатному состоянию фаз, способу их относительного перемещения, аппаратному оформлению процесса и т. д.

По агрегатному состоянию фаз хроматографические методы обычно классифицируют следующим образом (табл.7).

Таблица 7

Классификация по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фазы

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	газообразная	жидкая
Твердая	Газо-адсорбционная	Жидкостно-адсорбционная
Жидкая	Газо- жидкостная	Жидкость – жидкостная

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата выделяют несколько видов хроматографии:

1. *Адсорбционная*: основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом.
2. *Распределительная*: основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах.
3. *Ионообменная*: основана на разной способности веществ к ионному обмену.
4. *Осадочная* хроматография: основана на химических реакциях взаимодействия хроматографируемых веществ с осадителем, которым пропитывается твердый носитель. Различие в растворимости образующихся малорастворимых осадков обуславливает разделение компонентов смеси. Чем сильнее различаются осадки по своей растворимости, тем лучше происходит разделение.

5. *Эксклюзионная*: основана на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ.

6. *Аффинная*: основана на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов.

По технике выполнения различают *колоночную* (разделение проводится в специальных колонках) и *плоскостную* хроматографию, когда разделение проводится на специальной бумаге (бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография).

По способу относительного перемещения фаз различают *фронтальную*, *проявительную* (или *элюентную*), *вытеснительную* хроматографию.

В хроматографии подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной, называют *элюентом*, а подвижную фазу, вышедшую из колонки и содержащую разделенные компоненты, *элюатом*.

Способы получения хроматограмм

1. **Фронтальный метод.** Это простейший по методике вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь, например, компонентов А, В и С в растворителе. Вследствие сорбции веществ сначала из колонки будет вытекать растворитель, затем растворитель и менее сорбирующийся компонент А, а затем компоненты А и В, таким образом, через некоторое время состав раствора при прохождении через колонку меняться не будет (рис. 3).

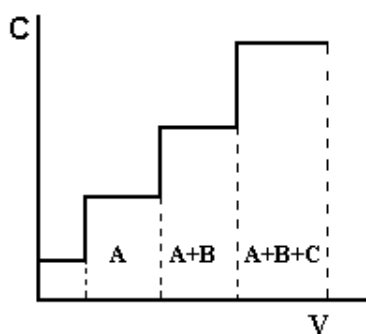


Рис. 3. Выходная кривая фронтального анализа, А, В, С – разделяемые вещества

При фронтальном способе получения хроматограммы в чистом виде можно выделить лишь одно вещество, поэтому фронтальный метод используется сравнительно редко. Данный метод применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются значительно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабо сорбирующегося вещества.

2. Проявительный (элюентный) метод. При работе по этому методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А, В и С в растворителе, и колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на зоны: хорошо сорбирующееся вещество С занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть. В газе или растворе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент А, далее — чистый растворитель, затем компоненты В и С. Чем больше концентрация компонента, тем выше пик и больше его площадь, что составляет основу количественного хроматографического анализа. Проявительный метод дает возможность разделять сложные смеси, он наиболее часто применяется на практике (рис. 4).

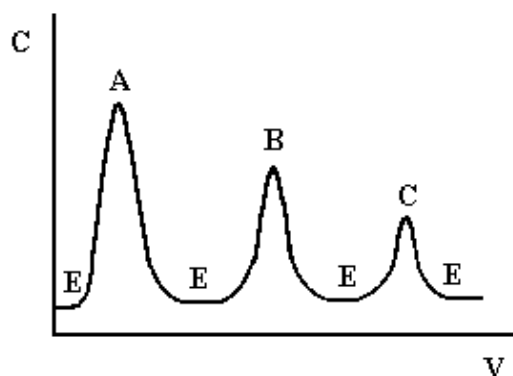


Рис. 4. Выходная кривая проявительного анализа; А, В, С –разделяемые вещества, Е – растворитель (элюент или проявитель)

3. Вытеснительный метод. В этом методе анализируемую смесь компонентов А и В в растворителе вводят в колонку и промывают раствором вещества С (вытеснитель), обладающим большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество С, которое, в свою очередь, вытесняет вещество В, и т.д. Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента.

Хроматографические параметры

Наиболее важными хроматографическими параметрами, позволяющими оценить эффективность и селективность колонки и степень разделения различных веществ, являются: время удерживания, удерживаемый объем, коэффициент емкости, коэффициент удерживания, число теоретических тарелок, высота, эквивалентная теоретической тарелке, коэффициент селективности и коэффициент разделения.

Время удерживания – время пребывания вещества в хроматографической колонке - определяют от момента ввода вещества в колонку до момента регистрации максимума хроматографического пика.

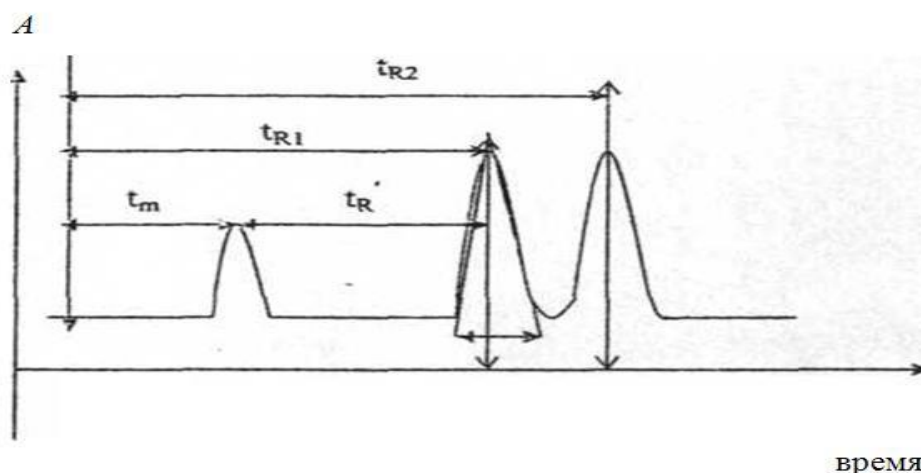


Рис. 5. Хроматограмма смеси веществ

На рис. 5 представлена хроматограмма смеси веществ. По оси абсцисс отложено время хроматографирования (можно отложить объем элюата), по

оси ординат — аналитический сигнал, связанный с концентрацией веществ в элюате (отклик A).

Идентификация хроматографическими методами при *качественном анализе* - это, прежде всего, идентификация по параметрам удерживания (t_R , V_R), поскольку они отличаются хорошей воспроизводимостью. Совпадение величин удерживания неизвестного и стандартного соединения говорит о том, что эти соединения могут быть идентичными. Однако возможен случай, когда различные вещества имеют одинаковое время удерживания. Поэтому для большей достоверности идентификации сравнение хроматографических параметров известного и неизвестного вещества проводят в сильно различающихся условиях, например, получают данные об их хроматографическом поведении на колонках с различными неподвижными фазами.

Для проведения *количественного анализа* по хроматограмме сигнал детектора передается на электронное устройство, которое преобразует его в цифровую форму, либо на самописец. В последнем случае количественный анализ проводят по высоте или площади пика, так как эти параметры пропорциональны концентрации или количеству вещества в хроматографической зоне.

Используя данные по высотам пиков или их площадям, можно рассчитать количественный состав пробы методами нормировки (с использованием или без использования поправочных коэффициентов), внешней (абсолютной калибровки) или внутренней стандартизации.

Метод нормировки чаще всего используют на практике. Для его использования необходимо, чтобы на хроматограмме были зарегистрированы все компоненты, входящие в состав анализируемой смеси. Доля площади пика соответствует содержанию компонента в весовых процентах. При анализе смеси трех компонентов содержание компонента (%), которое, например, соответствует пику X на хроматограмме, можно рассчитать по формуле

$$C_x, \% = (S_x / (S_x + S_y + S_z)) \cdot 100, \text{ где } S_x, S_y, S_z \text{ — площади пиков.}$$

В методе *абсолютной калибровки* экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики. Далее определяют те же параметры пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества.

Метод *внутреннего стандарта* основан на введении в анализируемую смесь точно известного количества стандартного вещества. В качестве стандартного выбирают вещество, близкое по физико-химическим свойствам к компонентам смеси. Это вещество должно отсутствовать в исследуемой смеси и давать на хроматограмме пик, отдельный от других компонентов. После хроматографирования измеряют площади пиков анализируемого компонента (S_i) и стандартного вещества ($S_{ст}$). Массовую долю компонента ($C_i, \%$) рассчитывают по формуле

$$C_i (\%) = \left(\frac{S_i}{S_{ст}} \right) \cdot 100 \cdot r,$$

где r – отношение массы внутреннего стандарта к массе пробы, $r = m_{тв.ст.} / m_{пробы}$ (г).

Ⓟ *Решение типовых задач*

Пример 1. При спектрофотометрическом определении Ca^{2+} в виде комплексного соединения с комплексоном III оптическая плотность раствора, содержащего 0,022 мг Ca^{2+} в 50,0 мл органического растворителя, оказалась равной $D = 0,326$. Измерения проводились в кювете с толщиной слоя $l = 5$ см. Вычислить значение молярного коэффициента светопоглощения комплекса.

Решение. Значение молярного коэффициента поглощения находим из закона Бугера-Ламберта-Бера: $D = \varepsilon \cdot C \cdot l$.

Рассчитаем концентрацию Ca^{2+} в 50,0 мл

$$C(Ca^{2+}) = \frac{m(Ca^{2+})}{M(Ca^{2+}) \cdot V} = \frac{0,0220 \cdot 10^{-3}}{40,08 \cdot 0,05} = 1,098 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Находим значение молярного коэффициента светопоглощения:

$$\varepsilon = \frac{D}{C \cdot l} = \frac{0,326}{0,00001098 \cdot 5} = 5939,13 \text{ л/моль} \cdot \text{см.}$$

Пример 2. Для определения состава раствора этилового спирта в воде были определены показатели преломления стандартных растворов:

C, г/100 мл	5	10	15	20	25
n_D^{20}	1,3362	1,3396	1,3433	1,3470	1,3504

Показатель преломления исследуемого раствора составил 1,3450.

Рассчитать молярную концентрацию этилового спирта.

Решение. Строим градуировочный график в координатах: показатель преломления (n) – концентрация спирта в растворе (рис. 6). По графику находим $C_x = 17$ г/100 мл, или 170 г/л. Рассчитываем молярную концентрацию этилового спирта:

$$M(\text{спирта}) = 46 \text{ г/моль}$$

$$C_M = m/M \cdot V = 170/46 = 3,7 \text{ М}$$

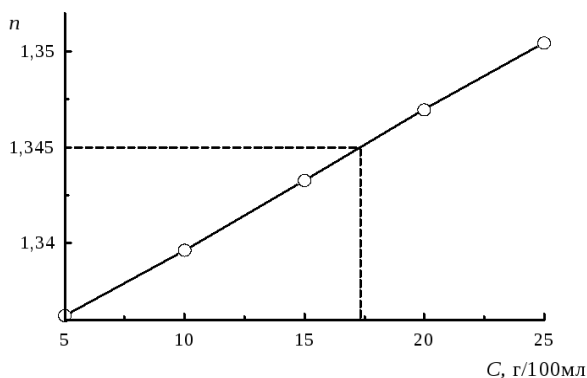


Рис. 6. Зависимость показателя преломления этилового спирта от концентрации

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Определение содержания сахарозы в водных растворах рефрактометрическим методом

Цель работы. Изучить зависимость показателя преломления водного раствора сахара от его концентрации; построить градуировочный график и с его помощью определить содержание сахара в контрольном растворе.

Сущность работы. Метод основан на зависимости показателя преломления раствора от содержания в нем сахарозы.

Реактивы и оборудование. Рефрактометр, пипетки (глазные), кусочки фильтровальной бумаги, пипетки вместимостью 5 мл, штатив с пробирками, вода дистиллированная, водный раствор сахарозы с массовой долей растворенного вещества 40%.

Построение градуировочного графика

1. Ознакомиться с устройством рефрактометра (на примере определения показателя преломления дистиллированной воды, $n_D^{20} = 1,333$).
2. Приготовить серию стандартных растворов, используя в качестве исходного 40%-й раствор сахарозы и руководствуясь данными табл. 7.

Таблица 7

Зависимость показателя преломления от концентрации раствора сахара

Показатели	Нумерация растворов					
	1	2	3	4	5	6
Объём исходного раствора сахарозы ($C = 40\%$), мл	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Объём дистиллированной воды, мл	4,5	4,0	3,0	2,0	1,0	0,0
Общий объём раствора после разбавления водой	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Концентрация раствора, % масс.	4,0	8,0	16,0	24,0	32,0	40,0

Показатель преломления, n_D^{20}						
---------------------------------------	--	--	--	--	--	--

3. Измерить на рефрактометре показатели преломления всех растворов (начиная с самого разбавленного). Каждый раствор наносят на призму прибора пипеткой (нельзя прикасаться к линзе рефрактометра руками). После каждой пробы призму (линзу) очищают дистиллированной водой и фильтровальной бумагой.

4. Показатель преломления определяют с точностью до 0,0005. Каждый замер повторяют 2 – 3 раза, всякий раз заново нанося исследуемую жидкость на призму рефрактометра. Усреднить данные параллельных измерений и внести в таблицу.

5. На миллиметровой бумаге построить градуировочный график в координатах «показатель преломления (n_D^{20}) – концентрация сахарозы (С%).

Рекомендуемый масштаб: по оси ординат – 1 мм = 0,001; по оси абсцисс – 20 мм = 10% масс.

Определение концентрации сахарозы в исследуемом растворе

1. В контрольном растворе, выданном преподавателем, определить показатель преломления на рефрактометре.
2. С помощью градуировочного графика определить концентрацию сахара в исследуемом растворе.

Задачи для самостоятельной работы

1. Вычислите оптическую плотность раствора хлорида меди (II) концентрацией 0,010 моль/л с толщиной поглощающего слоя 1 см ($\epsilon = 100$).
2. Для количественного определения калия методом пламенной фотометрии приготовили его водные растворы концентрациями 5, 10, 15, 20 мкг/мл. Интенсивность излучения калия в этих растворах составила 6, 12, 17, 26 у.е. (условные единицы). Определите содержание калия (мкг) в колбе

вместимостью 100 мл, если интенсивность излучения калия в исследуемом растворе равна 14 у. е.

3. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора окрашенного соединения хлорида железа (III) с концентрацией 0,8 мг в 50 мл раствора, если оптическая плотность раствора составила 0,410 при толщине поглощающего слоя 3 см.

4. Рассчитайте оптимальную толщину поглощающего слоя кюветы (мм), необходимую для измерения оптической плотности раствора сульфата меди (II), содержащего 24 мг соли в 50 мл раствора. Величина оптической плотности составляет 0,610, молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon = 103$.

5. Для количественного определения аминокислоты в анализируемом образце использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация аминокислоты, мкг/0,01мл	5,0	10,0	15,0
Площадь пятна, мм ²	14,1	23,6	36,2

Навеску массой 1,008 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Затем 0,01 мл раствора хроматографировали методом ТСХ и получили пятно площадью 18,6 мм². Определите массовую долю аминокислоты в анализируемой навеске.

6. Рассчитайте концентрацию раствора (мг/мл), содержащего Fe^{+3} , если к 1,0 мл исследуемого раствора добавлен ацетон, раствор роданида аммония и вода до 100,0 мл. Фотометрирование проводилось в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см. Оптическая плотность окрашенного раствора равнялась 0,75 (при $\lambda=480$ нм). Молярный коэффициент поглощения составляет 14000.

7. Молярный коэффициент поглощения комплекса индия с пирокатехиновым фиолетовым равен 35900 при длине волны 630 нм. Определите содержание

индия в растворе (г/л), если относительная оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, по отношению к раствору сравнения оказалась равной 0,45.

8. Найдите оптимальную толщину поглощающего слоя для фотометрирования окрашенного раствора соли железа с молярным коэффициентом поглощения ε , равным 4000, при концентрации железа 2 мг в 50 мл. Среднее значение оптической плотности равно 0,43.

9. При определении марганца концентрации $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л в виде перманганата оптическая плотность равнялась 0,15. Измеряли ее при $\lambda=525$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см. Вычислите молярный коэффициент поглощения исследуемого раствора.

10. Вычислите молярный коэффициент поглощения меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг меди в 250 мл, при толщине поглощающего слоя 2 см равна 0,14.

11. Для определения содержания меди в латуни навеску последней 0,1200 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 50,0 мл. При снятии полярограммы полученного раствора высота волны оказалась равной 23,0 мм. При полярографировании четырех стандартных растворов меди получили следующие результаты:

C_{Cu} , г/л	0,5	1,0	1,5	2,0
h, мм	5,0	15,0	25,0	35,0

Постройте градуировочный график и определите процентное содержание меди в анализируемом образце.

12. Для определения состава водных растворов пропилового спирта были определены показатели преломления стандартных растворов:

Содержание пропилового спирта %	0	10	20	30	40
Показатель преломления, n	1,3333	1,3431	1,3523	1,3591	1,3652

Постройте калибровочный график и определите содержание пропилового спирта в растворах, показатель преломления которых 1,3470 и 1,3615.

Приложения

Таблица 1

Названия кислот и анионов их солей

Кислота	Название кислоты	Название соли
H_3AlO_3	Ортоалюминиевая	Ортоалюминат
H_3AsO_4	Ортомышьяковая	Ортоарсенат
H_3BO_3	Ортоборная	Ортоборат
HBr	Бромоводородная	Бромид
HBrO_3	Бромноватая	Бромат
HCOOH	Муравьиная	Формиат
CH_3COOH	Уксусная	Ацетат
HCN	Циановодородная	Цианид
H_2CO_3	Угольная	Карбонат
HCl	Хлороводородная (соляная)	Хлорид
HClO	Хлорноватистая	Гипохлорит
HClO_2	Хлористая	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	Хлорат
HClO_4	Хлорная	Перхлорат
H_2CrO_4	Хромовая	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Двухромовая	Дихромат
HF	Фтороводородная	Фторид
HI	Иодоводородная	Иодид
HMnO_4	Марганцовая	Перманганат
HNO_2	Азотистая	Нитрит
HNO_3	Азотная	Нитрат
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфат (фосфат)
H_2S	Сероводородная	Сульфид
H_2SO_3	Сернистая	Сульфит
H_2SO_4	Серная	Сульфат
H_2SiO_3	Кремниевая	Силикат

Таблица 2

**Термодинамические характеристики некоторых
веществ (стандартные условия)**

Вещество	ΔH^0_{298} образования, кДж/моль	S^0_{298} Дж/К·моль	ΔG^0_{298} кДж/моль
AgBr (к)	-100,4	107,1	-96,9
AgCl (к)	-127,0	96,3	-109,8
Br ₂ (г)	30,9	245,5	3,1
C(графит)	0	5,7	0
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Ca (т)	0	0	41,6
CaCl ₂ (к)	-795,9	108,4	-749,4
CaCO ₃ (к)	-1206,8	91,7	-1128,4
CaO (г)	-635,1	38,1	-603,5
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Fe (к)	0	27,3	0
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄	-1117,1	146,2	-1014,2
FeS ₂ (к)	-178,2	52,9	-166,9
H ₂ (г)	0	130,5	0
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (ж)	-285,83	70,08	-237,25
HCl (г)	-92,31	186,79	-95,3
HI (г)	26,57	206,48	1,78
H ₂ S (г)	-20,9	205,69	-33,8
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NO (г)	90,3	210,6	86,6
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
NH ₄ NO ₃	-365,7	151,1	-184,0
O ₂ (г)	0	205,0	0
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
PCl ₃ (ж)	-311,7	218,49	-274,49
PCl ₅ (г)	-366,9	364,4	-297,1
I ₂ (к)	0	116,1	0
Ti (к)	0	30,63	0
TiO ₂ (к)	-943,9	50,33	-888,6

Таблица 3

**Относительная электроотрицательность
элементов (по Полингу)**

Группа							
1	2	3	4	5	6	7	8
H 2.1							
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.6	Cl 3.0	
K 0.9	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.7	Fe 1.9 Co 1.9 Ni 1.9
Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.6	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2 Rh 2.2 Pd 2.2
Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Li 1.0- 1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2 Ir 2.2 Pt 2.2
Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.9	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-Md 1.1-1.2					

Таблица 4

Плотность водных растворов хлорида натрия при 20°C

Плотность ρ , г/мл	Концентрация		
	% (масс.)	моль/л	г/л
1,005	1	0,1720	10,05
1,012	2	0,3464	20,24
1,027	4	0,7026	41,06
1,041	6	1,060	62,48
1,056	8	1,445	84,47
1,071	10	1,831	107,0
1,086	12	2,228	130,2
1,100	14	2,636	154,1
1,116	16	3,055	178,5
1,132	18	3,485	203,7
1,148	20	3,927	229,5
1,164	22	4,380	256,0
1,180	24	4,846	283,2
1,197	26	5,325	311,2

Таблица 5

Деление электролитов по силе

Сильные $\alpha \geq 30\%$	Средней силы $3\% < \alpha < 30\%$	Слабые $\alpha < 3\%$
		H ₂ O
Кислоты		
HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₃ , HClO ₄ , HMnO ₄ , H ₂ CrO ₄	HF, HClO ₂ , H ₃ PO ₄	H ₂ S, H ₂ SO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , HCN, HNO ₂ , CH ₃ COOH, HClO, H ₃ BO ₃
Основания		
NaOH, KOH, RbOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , CsOH	LiOH, Mg(OH) ₂	NH ₄ OH, Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ и все остальные гидроксиды
Соли		
NaCl, Al ₂ (SO ₄) ₃ и многие другие с ионной кристаллической решеткой	Различные соли в зависимости от разбавления раствора	Mg(CN) ₂ , ZnCl ₂ , HgCl ₂ , Fe(SNC) ₃ и другие соли многозарядных ионов

Таблица 6

**Концентрация катионов водорода, гидроксид-ионов, pH и pOH
для разбавленных водных растворов кислот, оснований, солей**

Среда	[H ⁺]	pH	[OH ⁻]	pOH
Сильнокислая	10 ⁰	0	10 ⁻¹⁴	14
	10 ⁻¹	1	10 ⁻¹³	13
	10 ⁻²	2	10 ⁻¹²	12
Кислая	10 ⁻³	3	10 ⁻¹¹	11
	10 ⁻⁴	4	10 ⁻¹⁰	10
Слабокислая	10 ⁻⁵	5	10 ⁻⁹	9
	10 ⁻⁶	6	10 ⁻⁸	8
Нейтральная	10 ⁻⁷	7	10 ⁻⁷	7
Слабощелочная	10 ⁻⁸	8	10 ⁻⁶	6
	10 ⁻⁹	9	10 ⁻⁵	5
Щелочная	10 ⁻¹⁰	10	10 ⁻⁴	4
	10 ⁻¹¹	11	10 ⁻³	3
Сильнощелочная	10 ⁻¹²	12	10 ⁻²	2
	10 ⁻¹³	13	10 ⁻¹	1
	10 ⁻¹⁴	14	10 ⁰	0

Таблица 7

Наиболее распространенные кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал значений pH перехода окраски	Показатель титрования, pT	Окраска	
			в кислой среде	в щелочной среде
Тимолфталейн	9,4 - 10,6	10	бесцветная	синяя
Фенолфталеин	8,0 - 10,0	9	-	малиновая
Феноловый красный	6,8 - 8,0	7	желтая	красная
Лакмус	5,0 - 8,0	7	красная	синяя
Метиловый красный	5,4 - 6,2	5	красная	желтая
Метиловый оранжевый	3,0 - 4,4	4	красная	желтая

Таблица 8

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	Значение константы нестойкости	Комплексный ион	Значение константы нестойкости, K_n
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9 \cdot 10^{-8}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-37}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-44}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-41}$
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$[Fe(CNS)_6]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$[Hg(CNS)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$4 \cdot 10^{-9}$	$[CdCl_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[CdJ_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$[Co(CN)_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-20}$	$[NgCl_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-22}$
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$	$[HgJ_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$

Таблица 9

Кислотно-основная классификация катионов

№ группы	Характеристика группы	Групповой реагент	Продукт действия группового реагента	Катионы	Реагенты на катионы, условия проведения реакции	Продукты реакции, внешние эффекты	Типы реакций
1	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде	Нет	Нет	K ⁺	Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] (CH ₃ COOH)	NaK ₂ [Co(NO ₂) ₆] ↓ желтый крист.	Обмена
				Na ⁺	KH ₂ SbO ₄	NaH ₂ SbO ₄ ↓ белый крист.	Обмена
				NH ₄ ⁺	NaOH (нагревание)	NH ₃ ↑ запах аммиака	Обмена
2	Хлориды нерастворимы в воде	HCl	AgCl ↓ белый творожистый	Ag ⁺	HCl NH ₄ OH HNO ₃	AgCl ↓ [Ag(NH ₃) ₂]Cl AgCl ↓	Обмена Образ. к.с. Разруш.к.с.
			PbCl ₂ ↓ белый крист.	Pb ²⁺	KJ	PbJ ₂ ↓ желтый крист.	Обмена
3	Сульфаты нерастворимы в воде	H ₂ SO ₄	CaSO ₄ ↓ белый крист.	Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (спирт)	CaC ₂ O ₄ ↓ белый крист.	Обмена
			BaSO ₄ ↓ белый крист.	Ba ²⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ O + CH ₃ COONa	BaCrO ₄ ↓ желтый крист.	Обмена
4	Гидроксиды растворимы в избытке NaOH	Изб. NaOH	Na ₃ [Cr(OH) ₆] p – p зеленый	Cr ³⁺	H ₂ O ₂ + NaOH (нагревание)	Na ₂ CrO ₄ p – p желтый	ОВР
			Na ₂ [Sn(OH) ₄] p – p бесцветный	Sn ²⁺	Bi(NO ₃) ₃ + NaOH	Na ₂ [Sn(OH) ₆] + Bi ↓ черный	ОВР
			Na ₂ [Zn(OH) ₄] p – p бесцветный	Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ [Hg(NCS) ₄] + CoCl ₂ (0,02%)	ZnCo[Hg(NCS) ₄] ₂ ↓ светло голубой	Обмена
5	Гидроксиды Нерастворимы в избытке NaOH	Изб. NaOH	Fe(OH) ₂ ↓ салатный	Fe ²⁺	K ₃ [Fe(CN) ₆] (HCl)	Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ синий	Обмена
			Fe(OH) ₃ ↓ красно-коричневый	Fe ³⁺	K ₄ [Fe(CN) ₆] (HCl) KCS	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ ↓ синий K ₃ [Fe(NCS) ₆] p – p кроваво-красный	Обмена Обмена
			Mn(OH) ₂ ↓ белый	Mn ²⁺	NaBiO ₃ + HNO ₃	HMnO ₄ p – p красно-фиол.	ОВР
6	Гидроксиды растворимы в избытке NH ₄ OH	Изб. NH ₄ OH	Co(NH ₃) ₆ (OH) ₂ p – p коричневый	Co ²⁺	Na ₂ S ₂ O ₃ (к) (спирт)	CoS ₂ O ₃ p–p синий	Обмена
			[Cu(NH ₃) ₄](OH) ₂ p – p интенсивно синий	Cu ²⁺	NH ₄ OH (2н)	[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ p – p интенсивно синий	Обмена
			[Ni(NH ₃) ₆](OH) ₂ p – p сиреневый	Ni ²⁺	Реактив Чугаева (NH ₄ OH)	Осадок розовый	Обмена

Классификация анионов

Номер группы	Характеристика группы	Групповой реагент	Продукт действия группового реагента	Анионы	Реагенты на анионы, условия проведения реакций	Продукты реакций, внешние эффекты	Типы реакций
1	Соли бария и серебра нерастворимы в воде	BaCl ₂ (нейтральная)	BaSO ₄ ↓ белый крист.	SO ₄ ²⁻	BaCl ₂ (HCl)	BaSO ₄ ↓ белый крист.	Обмена
			BaSO ₃ ↓ белый крист.	SO ₃ ²⁻	HCl J ₂ + H ₂ O	SO ₂ HJ + H ₂ SO ₄	Разлож. ОВР
			BaCO ₃ ↓ белый крист.	CO ₃ ²⁻	HCl Ca(OH) ₂	CO ₂ ↑ CaCO ₃ ↓	Обмена и разлож.
			Ba ₃ (PO ₄) ₂ ↓ белый крист.	PO ₄ ³⁻	MgCl ₂ + NH ₄ Cl	MgNH ₄ PO ₄ ↓ белый крист.	Обмена
			Ba ₃ (AsO ₃) ₂ ↓ белый крист.	AsO ₃ ³⁻	J ₂ + H ₂ O	AsO ₄ ³⁻ + HJ	ОВР
			Ba ₃ (AsO ₄) ₂ ↓ белый крист.	AsO ₄ ³⁻	KJ + HCl (крахмал)	AsO ₃ ³⁻ + J ₂ синее окрашив.	ОВР
2	Соли серебра нерастворимы в воде и HNO ₃	AgNO ₃ (HNO ₃)	AgCl ↓ белый творожистый	Cl ⁻	AgNO ₃ NH ₄ OH HNO ₃	AgCl ↓ [Ag(NH ₃) ₂]Cl AgCl ↓	Обмена Образ. к.с. Разруш.к.с.
			AgBr ↓ светло-желтый	Br ⁻	Cl ₂ (бензол)	Br ₂ оранж. «кольцо»	ОВР
			AgJ ↓ желтый	I ⁻	Pb(NO ₃) ₂	PbJ ₂ ↓ желтый	Обмена
			Ag ₂ S ↓ черный	S ²⁻	CdCO ₃ (к)	CdS ↓ желтый	Обмена
3	Соли бария и серебра растворимы в воде	Нет	Нет	NO ₃ ⁻	H ₂ SO ₄ (конц.) Cu	HNO ₃ (конц.) NO ₂ ↑ (бурый)	Обмена ОВР
		Нет	Нет	NO ₂ ⁻	KJ + H ₂ SO ₄	NO ↑ + J ₂ ↓ темно-серый	ОВР
		Нет	Нет	CH ₃ COO ⁻	H ₂ SO ₄ (нагревание)	CH ₃ COOH ↑ запах уксуса	Обмена

Произведения растворимости

Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1 \cdot 10^{-10}$	BaS_2O_3	$1,6 \cdot 10^{-5}$
AgCNS	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$
Ag_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-14}$	CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Ag_2SO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$	CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
PbCO_3	$7,5 \cdot 10^{-14}$	SrCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-5}$
PbC_2O_4	$4,8 \cdot 10^{-10}$	SrF_2	$2,5 \cdot 10^{-9}$
PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-31}$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. *Князев Д.А.* Неорганическая химия.: учеб./ Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин. – М.: Юрайт, 2012. – 592с.
2. *Аналитическая химия.* Химические методы анализа: учеб. пособие/ А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек [и др.] – 2-е изд., стер. – М.: ИНФРА-М; Минск.: Нов. знание, 2014. – 542с.

Дополнительный

1. *Иванов В.Г.* Неорганическая химия. Краткий курс/ В.Г. Иванов, О.Н. Гева. – М.: КУРС: НИЦ ИНФРА-М, 2014. – 256с.
2. *Цитович И.К.* Курс аналитической химии. – СПб.: Лань, 2009.
3. *Неорганическая химия:* метод. указания/ Новосиб. гос. аграр. ун-т; сост.: Ю.И. Коваль, Д.Л. Носенко, Е.Г. Медяков. – 2-е изд., испр. – Новосибирск: Изд-во НГАУ, 2015. – 136с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Раздел 1	Классы неорганических соединений	4
Раздел 2	Энергетика химических процессов	7
Тема 1	Химическая термодинамика	7
Тема 2	Скорость химической реакции и химическое равновесие	10
Раздел 3	Строение атома и периодическая система элементов	
Раздел 4	Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ	20
Тема 1	Способы выражения концентрации растворов	20
Тема 2	Электролитическая диссоциация. Ионные уравнения реакции	23
Тема 3	Окислительно-восстановительные реакции	29
Тема 4	Комплексные соединения	33
Раздел 5	Аналитическая химия	37
Тема 1	Качественный анализ	38
Тема 2	Количественный анализ. Гравиметрия	44
Тема 3	Титриметрический анализ	50
Тема 4	Физико-химические методы анализа	62
	Приложения	75
	Библиографический список	83

Составители: Васильцова Ирина Васильевна
Бокова Татьяна Ивановна
Полякова Наталья Павловна

Неорганическая и аналитическая химия
Практикум

Редактор Н.К. Крупина
Компьютерная верстка Н.К. Крупина

Подписано в печать _____ 2018 г.
Формат 60х84 1/16 Объем изд.л., усл.печ.л. Тираж 150 экз.
Изд. № 25. Заказ № _____

Отпечатано в Издательском центре НГАУ «Золотой колос»
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, оф.106
тел.: (383) 267-09-10, 21134539@mail.ru