

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ»

ОБЩАЯ ХИМИЯ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Под редакцией Е.А. Ананьевой

Москва 2026

УДК 54 (076.5)

ББК 24я7

О-24

Общая химия. Лабораторный практикум / Е.А. Ананьева, А.В. Вальков, М.А. Глаголева, И.В. Гурова, Т.В. Жукова, М.Ф. Звончевская, Ж.С. Кучук, Н.В. Липанова, Е.А. Месяц, Т.Б. Миндлина, В.И. Петров, И.В. Сорока. Под ред. Е.А. Ананьевой. М: НИЯУ МИФИ, 2026. – 232 с.

Учебное пособие «Общая химия. Лабораторный практикум» – издание 3-е, исправленное.

Основная задача практикума – помочь студентам усвоить важнейшие положения программы курса общей химии, приобрести навыки проведения химического эксперимента при соблюдении правил техники безопасности.

Практикум включает лабораторные работы по гидролизу, окислительно-восстановительным процессам, комплексным соединениям и коллоидным растворам, а также лабораторные работы по основам качественного и количественного определения состава вещества с использованием современных методов анализа: фотоколориметрии, потенциометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. В работах по химическому равновесию, кинетике и разделительными системами практикум знакомит студентов с методами изучения основных закономерностей протекания химических процессов и с современными методами разделения и очистки веществ

Предназначен для студентов первого курса, обучающихся по основным направлениям подготовки Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Рецензенты:

Профессор кафедры «Общая и неорганическая химия»
им. РХТУ им. Д.И. Менделеева Щербаков Владимир Васильевич
Доцент кафедры «Молекулярная физика» НИЯУ МИФИ
Потешин Сергей Станиславович

ISBN 978-5-7262-3246-1

© Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», 2026

Редактор *Е.Е. Шумакова*

Подписано в печать 09.04.2026. Формат 60x84 1/16.

Печ.л. 14,5. Уч.-изд.л. 14,5. Изд. № 015-1.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».
115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| Предисловие | 4 |
| Список условных обозначений, названий, единиц измерения величин | 5 |
| Указания к выполнению лабораторных работ | 7 |
| | |
| Работа 1. Основы рациональной номенклатуры неорганических соединений | 11 |
| Работа 2. Типы химических реакций | 21 |
| Работа 3. Основы качественного анализа вещества | 31 |
| Работа 4. Основы количественного анализа. Титриметрия..... | 47 |
| Работа 5. Основы количественного анализа. Спектрофотокolorиметрия. Потенциометрия..... | 67 |
| Работа 6. Химическое равновесие в водных растворах электролитов | 82 |
| Работа 7. Скорость химических реакций..... | 101 |
| Работа 8. Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимические системы | 125 |
| Работа 9. Свойства коллоидных растворов | 145 |
| Работа 10. Комплексные соединения..... | 155 |
| Работа 11. Церий, торий, уран | 166 |
| Работа 12. Методы разделения и очистки химических соединений..... | 176 |
| Работа 13. Использование атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для контроля качества воды и изучения процесса очистки воды методом ионообменной сорбции | 186 |
| Работа 14. Методы разделения химических элементов. Карбонатная очистка урана | 215 |
| | |
| Список рекомендуемой литературы..... | 225 |
| Приложение к работе 13..... | 226 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум по общей химии знакомит студентов инженерно-физических специальностей с основами химического эксперимента: с методами идентификации вещества, т.е. с определением их качественного и количественного состава, с простейшими тест-системами обнаружения опасных для здоровья компонентов на уровне предельно допустимой концентрации вещества (ПДК).

ПДК – это такая концентрация вещества, которая при ежедневном воздействии на организм не вызывает патологических изменений и заболеваний, а также не нарушает нормальной жизнедеятельности человека.

В процессе выполнения практикума студенты осваивают основные химические законы с целью правильного прогнозирования свойств различных веществ и процессов, сопровождающих химические превращения, изучают свойства элементов и их соединений, составляющих основу современных перспективных материалов (лазерных материалов и материалов ядерной энергетики, биомедицины, магнитных материалов, люминофоров, волноводов, сверхпроводников и т.п.).

Химические реакции, иллюстрирующие свойства этих соединений, выполняются по капельной технологии, что сокращает расходование реактивов и демонстрирует реальную возможность экологически грамотного эксперимента.

Работа в химической лаборатории прививает будущим специалистам навыки обращения с веществами и материалами, технически грамотного и безопасного использования их свойств.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, НАЗВАНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ ВЕЛИЧИН

$v_A A(\text{ж}) + v_B B(\text{г}) \rightleftharpoons v_C C(\text{ж}) + v_D D(\text{г})$ – обобщенная запись уравнения химической реакции с указанием состояния реагентов

$v_A A(\text{тв}) + v_B B(\text{р-р}) \rightleftharpoons v_C C(\text{р-р}) + v_D D(\text{тв}) \pm \bar{Q}$ – обобщенная запись термодинамического уравнения

$v_A A(\text{тв}) + v_B B(\text{г}) \rightleftharpoons v_C C(\text{тв}) + v_D D(\text{г}); \Delta_r H^\circ = \dots \text{кДж}$ – обобщенная запись термодинамического уравнения

| | |
|---------------------|--|
| КЧ | – координационное число |
| ПР | – произведение растворимости |
| г | – газообразное состояние вещества |
| ж | – жидкое состояние вещества |
| р-р | – раствор |
| тв | – твердое состояние вещества |
| ОВР | – окислительно-восстановительная реакция |
| C | – концентрация, моль/л (молярность) |
| C_m | – концентрация, моль/кг растворителя (моляльность) |
| \bar{C} | – растворимость, моль/л |
| [В] или \bar{C}_B | – равновесная концентрация, моль/л |
| E° | – электродвижущая сила, стандартный электродный потенциал, В |
| E_a | – энергия активации, кДж/моль |
| $E_{\text{ср}}$ | – энергия сродства к электрону, кДж/моль |
| F | – число Фарадея, $F = N_A \cdot e^- = 96484,6 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ |
| G | – энергия Гиббса, кДж |
| H | – энтальпия, кДж |
| I | – энергия ионизации, кДж/моль |
| K_a | – термодинамическая константа равновесия |
| K_B | – константа ионного произведения воды |
| K_r | – константа гидролиза |
| K_d | – константа диссоциации кислоты, основания |
| K_n | – константа нестойкости |
| $M(X); M_X$ | – молярная масса вещества X |
| М | – сокращенное обозначение размерности «моль/л» |

| | |
|------------------|--|
| p | – давление |
| Q | – теплота, кДж |
| $Q_p,$ | – термодинамический изобарный тепловой эффект реакции, кДж |
| \bar{Q}_p | – термохимический изобарный тепловой эффект реакции, кДж |
| R | – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); 0,0821 л·атм / (моль·К) |
| T | – абсолютная температура, К |
| V | – объем, л |
| X | – мольная доля |
| a | – активность, моль/л |
| e^- | – заряд электрона |
| h | – степень гидролиза |
| k | – константа скорости химической реакции |
| m | – масса, г |
| n | – порядок реакции; число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции |
| pН | – водородный показатель |
| t | – температура по шкале Цельсия, °С |
| γ_{\pm} | – среднеионный коэффициент активности |
| z | – заряд иона |
| α | – степень диссоциации |
| γ | – температурный коэффициент Вант-Гоффа |
| μ | – химический потенциал |
| n (или ν) | – количество вещества, моль |
| ν_+, ν_- | – количество вещества катионов и анионов, на которое диссоциирует молекула электролита $K_{\nu+} A_{\nu-}$ |
| ν_i | – стехиометрический коэффициент или индекс |
| ρ | – плотность раствора, г/см ³ |
| τ | – время |
| $\tau_{1/2}$ | – период полупревращения (полураспада) |
| v | – скорость химической реакции |
| ω_B | – массовая доля вещества В |

УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторные работы являются важной составной частью курса химии. Для их выполнения нужно ознакомиться с лабораторным оборудованием, измерительными приборами, а также с техникой проведения основных лабораторных операций. Работая с различными химическими веществами, в том числе с токсичными и огнеопасными, следует соблюдать правила техники безопасности.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. Нельзя трогать, включать и выключать без разрешения преподавателя рубильники и электрические приборы.

2. Нельзя брать вещества руками и пробовать их на вкус. При определении вещества по запаху склянку или пробирку следует держать на расстоянии и направлять движением руки воздух от отверстия сосуда к носу.

3. Все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами следует проводить в вытяжном шкафу.

4. При наливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду.

5. При нагревании растворов нужно держать пробирку отверстием от себя и других студентов, которые находятся рядом. Пробирку следует держать в наклонном положении, при этом образуется большая поверхность испарения и кипение идет более равномерно. Нельзя наклоняться над нагреваемой жидкостью.

6. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, нужно вливать кислоту в воду, а не наоборот. Склянку с кислотой нужно держать подальше от лица.

7. Случайно пролитые на стол реактивы следует убирать немедленно.

8. Опыты с летучими и легко воспламеняющимися веществами нужно проводить вдали от огня и по возможности в вытяжном шкафу.

9. Следует осторожно обращаться с нагревательными приборами. При перегорании спирали электроплитки нужно отключить плитку от электросети.

10. Горелку с «проскочившим» пламенем следует немедленно погасить и дать ей охладиться.

11. На голом огне можно нагревать вещества только в тонкостенной химической посуде (пробирках, круглодонных колбах) и в специальной фарфоровой посуде (чашках для выпаривания, тиглях). Стаканы, плоскодонные колбы следует нагревать только на асбестированной сетке.

12. Нельзя ставить горячие чашки или тигли прямо на стол, оставляйте их для остывания на кольце штатива или на керамической пластине.

13. Нельзя вливать воду в раскаленную чашку или тигель, так как они могут лопнуть. Стекланную посуду (пробирки, колбы) с горячей водой или раствором можно охладить в струе холодной воды под краном, при этом струя должна омывать только заполненную жидкостью часть посуды.

14. Нельзя сушить пробирку в пламени горелки: капли воды будут скатываться на горячую поверхность, и пробирка может лопнуть. При необходимости мокрую пробирку можно высушить при помощи фильтровальной бумаги, свернув ее трубочкой.

15. Растворение твердых веществ с нагреванием или выпариванием растворов следует проводить в фарфоровой чашке: прокаливание сухих веществ – в тигле, причем чашку или тигель необходимо поместить на кольцо штатива или на электроплитку.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, например, порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. В особо серьезных случаях необходимо немедленно обратиться к врачу.

Для оказания немедленной помощи в лаборатории имеется аптечка. Основные правила немедленной помощи сводятся к следующему:

1. Брызги кислоты, щелочи и других растворов химических веществ, попавшие на лицо, руки, надо тщательно смыть водой. Если попали капли концентрированной кислоты, то затем следует промыть

пораженный участок 2 % раствором соды или разбавленным раствором аммиака. Щелочь нужно смывать водой до тех пор, пока участок кожи перестанет быть скользким, а затем промыть 1 % раствором уксусной или лимонной кислоты. После удаления кислоты или щелочи на пораженный участок кожи можно нанести компресс из бинта, смоченного спиртом.

2. При попадании кислоты, щелочи или какого-либо реактива в глаза следует их промыть большим количеством воды и немедленно обратиться к врачу.

3. При ожоге на обожженное место следует насыпать питьевой соды (гидрокарбоната натрия NaHCO_3) и приложить бинт, смоченный водой. Еще лучше обожженное место промыть крепким раствором перманганата калия до побурения кожи, а затем приложить ватный тампон, смоченный жидкостью или мазью от ожогов.

4. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, оксидом углерода пострадавшего необходимо вывести на свежий воздух.

5. При ранении стеклом необходимо убедиться в отсутствии в ране стекла, промыть кожу вокруг раны и рану 3 % раствором пероксида водорода, смазать иодом и забинтовать.

ПРАВИЛА ВЫПОЛНЕНИЯ, ОФОРМЛЕНИЯ И ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Отчет о выполнении лабораторной работы оформляется в специальной лабораторной тетради.

2. Во время **домашней** подготовки в лабораторную тетрадь записываются следующие данные:

номер, название и цель работы;

номер опыта и его название;

схема оформления опыта (уравнения реакций, расчетные формулы, формы для построения графиков и заполнения таблиц).

3. Во время выполнения работы в лабораторную тетрадь записываются наблюдения и экспериментальные данные.

4. Результаты опытов записываются в таблицу, оформляются в виде графиков на миллиметровой бумаге или в виде другой рекомендуемой формы.

Работа 1

ОСНОВЫ РАЦИОНАЛЬНОЙ НОМЕНКЛАТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: изучение рациональной номенклатуры основных классов неорганических соединений.

Название неорганических соединений определяется их составом, свойствами, характером химических связей. В учебной и научной литературе наибольшее распространение имеют рациональные названия химических соединений. Наряду с ними применяются русские наименования, а в ряде случаев и специфические.

Пример.

| Формула | Название соединения | | |
|---------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| | Рациональное | Русское | Специфическое |
| NaCl | Хлорид натрия | Хлористый натрий | Поваренная соль |
| K ₂ CO ₃ | Карбонат калия | Углекислый калий | Поташ |
| Na ₂ CO ₃ | Карбонат натрия | Углекислый натрий | Сода |
| FeS ₂ | Дисульфид железа | Сернистое железо | Пирит |

1.1. НАЗВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДВУХ ЭЛЕМЕНТОВ

Названия химических соединений из двух элементов (MA) составляются, как правило, из двух слов: первое – корень латинского названия химического элемента А (с большей электроотрицательностью) с добавлением суффикса «ид», а второе – русское название элемента М (с меньшей электроотрицательностью) в родительном падеже.

Пример. ZnS – сульфид цинка, так как латинское название серы – sulfur (корень – «sulf»).

Соединения элементов М с кислородом называют оксидами; серой – сульфидами; селеном – селенидами; галогенами – фторидами, бро-

мидами, хлоридами, иодидами; азотом – нитридами; фосфором – фосфидами; сурьмой – стибидами; бором – боридами; углеродом – карбидами и т.д.

Стехиометрическое отношение М и А указывают с помощью приставок: геми – 1/2; моно – 1; секви – 3/2; ди – 2; три – 3; тетра – 4; пента – 5; гекса – 6; гепта – 7; окта – 8; нона – 9; дека – 10. Приставку «моно» в названиях часто опускают.

Пример. NO_2 – диоксид (моно) азота; N_2O_4 – тетраоксид диазота; Mn_2O_7 – гептаоксид димарганца; Mg_3As_2 – диарсенид тримагния; Ba_3Sb_2 – дистибид трибария; Mg_2Si – (моно) силицид димагния; Zn_3N_2 – нитрид цинка; Ca_3P_2 – фосфид кальция.

Если один из стехиометрических коэффициентов (при М или А) равен 1 и степень окисления М известна, то она может быть указана после названия М римской цифрой в круглых скобках (читается как количественное числительное). Например, OsO_4 – оксид осмия(VIII), Tl_2O – оксид таллия(I).

Если для М существует единственная степень окисления (или эта степень окисления для него наиболее характерна), то ее не указывают. Например, Al_2O_3 – оксид алюминия, BaCl_2 – хлорид бария, CuS – сульфид меди.

Для оксидных соединений, имеющих пероксидный характер, наряду с основным рациональным названием кислородного соединения применяется название **пероксид**. Этим названием целесообразно пользоваться в случае, когда пероксидные свойства химического соединения заранее известны.

Пример. Na_2O_2 – пероксид натрия или диоксид динатрия; BaO_2 – пероксид бария или диоксид бария; CrO_5 – дипероксид хрома или пентаоксид хрома.

Химические соединения водорода с металлами называются **гидридами**.

Пример. LiH – гидрид лития; YH_3 – тригидрид иттрия.

Названия химических соединений водорода с неметаллами определяются названием неметалла, если в этих соединениях водород

имеет меньшую электроотрицательность. Если неметалл имеет меньшую электроотрицательность, то соединение будет называться гидридом, как и соединения с металлами.

Пример. HF – фторид водорода; H₂S – сульфид диводорода; H₂O – оксид диводорода; NH₃ – нитрид триводорода; CH₄ – карбид тетраводорода; SnH₄ – тетрагидрид олова.

Для химических соединений водорода также используются краткие традиционные специфические названия.

Пример. H₂O – вода; NH₃ – аммиак; PH₃ – фосфин; AsH₃ – арсин; CH₄ – метан; SiH₄ – силан; B₂H₆ – диборан.

Химические соединения, состоящие из двух неметаллов, называются по элементу, имеющему большую электроотрицательность.

Пример. CCl₄ – тетрахлорид углерода; PBr₅ – пентабромид фосфора.

1.2. НАЗВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ТРЕХ И БОЛЕЕ ЭЛЕМЕНТОВ

1.2.1. Кислородосодержащие кислоты (оксокислоты) H_nXO_m

Рекомендуется использовать традиционные названия, хотя они не дают точного представления о составе вещества и требуют запоминания формул, однако они более краткие, чем рациональные названия. Сравните: HNO₃ – азотная кислота или триоксонитрат(V) водорода, H₂SO₄ – серная кислота или тетраоксосульфат водорода.

Традиционное название образуется от корня русского наименования кислотообразующего элемента X и суффикса, соответствующего степени окисления данного элемента. Так, высшую (или единственную) степень окисления обозначают суффиксами «**н**», «**ов**» или «**ев**».

Пример. Кислоты: HClO₄ – хлорная, H₂SeO₄ – селеновая, H₃AsO₄ – мышьяковая, HReO₄ – рениевая, HAlO₂ – метаалюминиевая.

Для меньших степеней окисления X используют следующие суффиксы: (н) оват – +5, +6; (ов) ист – +3, +4; (н) оватист – +1.

Пример. Кислоты: HClO₃⁺⁵ – хлорноватая, HClO₂⁺³ – хлористая, HClO⁺¹ – хлорноватистая, H₂SeO₃⁺⁴ – селенистая, HNO₂⁺³ – азотистая.

Если кислотообразующий элемент X в одной и той же степени окисления образует несколько кислот с разным количеством атомов кислорода и водорода, то к слову кислота добавляется, приставка – орто или мета. Метакислоты содержат обычно один или два атома водорода, ортокислоты – три и более. Состав орто- и метакислот отличается как правило на одну или несколько молекул воды.

Пример. Кислоты: $\overset{+3}{\text{HBO}_2}$ – метаборная; $\overset{+3}{\text{H}_3\text{BO}_3}$ – ортоборная;
 $\overset{+4}{\text{H}_2\text{SiO}_3}$ – метакремниевая; $\overset{+4}{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ – ортокремниевая.

В названиях изополикислот указывается число атомов X, например, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – дифосфорная кислота, $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ – диурановая кислота, $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_7$ – тетраборная кислота.

Названия пероксо- и тиокислот содержат соответствующие приставки, например, H_2SO_5 – пероксомonosерная кислота, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – тиосерная кислота.

1.2.2. Основания

Основания называют **гидроксидами**, число гидроксогрупп указывается с помощью приставки: ди-, три-, тетра- и т.д.

Пример. RbOH – гидроксид рубидия; $\text{Th}(\text{OH})_4$ – тетрагидроксид тория; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – дигидроксид железа или гидроксид железа(II); $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – тригидроксид железа или гидроксид железа(III).

1.3. НАЗВАНИЯ ИОНОВ

1.3.1. Катионы

Простые катионы обозначаются словом **катион** и русским названием соответствующего элемента.

Пример. Li^+ – катион лития; La^{3+} – катион лантана; Th^{4+} – катион тория; Be^{2+} – катион бериллия; NH_4^+ – катион аммония.

Если элемент образует катионы с разной степенью окисления, то она указывается римской цифрой после наименования элемента.

Пример. Ce^{3+} – катион церия(III); Ce^{4+} – катион церия(IV).

Если в состав катиона входит гидроксогруппа (одна или более), то перед названием катиона добавляется приставка, показывающая число соединенных с ним гидроксогрупп.

Пример. Катионы: AlOH^{2+} – гидроксоалюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ – ди-гидроксоалюминия, FeOH^+ – гидроксожелеза(II), FeOH^{2+} – гидроксожелеза(III).

Если гидроксокатионы дегидратированы (потеряли воду), то название катиона, содержащего атом кислорода, имеет приставку «оксо».

Пример. Катионы: TiO^{2+} – оксотитана (IV), UO_2^{2+} – диоксоурана (VI), VO^+ – оксованадия (III), VO^{2+} – оксованадия (IV).

1.3.2. Анионы

Названия элементарных анионов образуются из корней латинских названий соответствующих элементов с суффиксом «ид» и слова **ион**, соединенных дефисом.

Пример. F^- – фторид-ион; O^{2-} – оксид-ион; S^{2-} – сульфид-ион; H^- – гидрид-ион; O_2^{2-} – пероксид-ион; S_2^{2-} – пересульфид-ион.

Если в состав аниона входит атом водорода, то к названию иона добавляется приставка «гидро».

Пример. HS^- – гидросульфид-ион; HO_2^- – гидропероксид-ион; OH^- – гидроксид-ион (или гидроксил-ион).

Названия анионов оксокислот H_nXO_m составляются из латинского названия кислотообразующего элемента X с добавлением суффиксов «ат» (в случае высшей степени окисления элемента) и «ит» (в случае низшей степени окисления).

Пример. SO_4^{+6} – сульфат-ион; SO_3^{+4} – сульфит-ион.

Если анион содержит элемент X, который имеет более двух степеней окисления, то в названия дополнительно вводятся приставки. При трех и более степенях окисления X используют приставку «гипо» для самой низшей, при четырех степенях окисления – приставку «пер» для самой высшей.

Пример.

HClO^{+1} – хлорноватистая кислота, ClO^{-+1} – гипохлорит-ион;

HClO_2^{+3} – хлористая кислота, ClO_2^{-+3} – хлорит-ион;

HClO_3 – хлорноватая кислота, ClO_3^- – хлорат-ион;

HClO_4 – хлорная кислота, ClO_4^- – перхлорат-ион.

Для анионов мета- и ортокислот соответствующие приставки добавляются к названию иона.

Пример. PO_4^{3-} – ортофосфат-ион; PO_3^- – метафосфат-ион.

В названиях анионов кислых солей употребляется приставка «**гидро**», указывающая количество атомов водорода, содержащихся в ионе.

Пример. HPO_4^{2-} – гидрофосфат-ион; H_2PO_4^- – дигидрофосфат-ион.

1.3.3. Комплексные ионы

В комплексном катионе перед русским названием атома (иона) комплексообразователя ставятся приставки из греческих числительных, показывающие число лигандов и их название. В комплексном анионе после корня латинского названия атома комплексообразователя ставится суффикс «**ат**». Лиганды и их число в комплексном анионе также указываются перед названием комплексообразователя. В случае, когда лигандом является анион, его название дополняется гласной «**о**». Если в комплексный ион несколько разных лигандов, то вначале указываются ионные, затем нейтральные (в алфавитном порядке). После названия комплексообразователя в скобках римской цифрой указывается его степень окисления.

Пример. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – катион тетраамминмеди(II);

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – гексацианоферрат(III)-ион;

$[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{4-}$ – гексацианоферрат(II)-ион.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3-}$ – хлоропентаамминплатины (IV)

1.4. НАЗВАНИЯ СОЛЕЙ

Названия солей составляются из названия аниона и катиона, причем вначале указывается анион.

Примеры названий средних солей: $\text{Lu}_2(\text{CO}_3)_3$ – карбонат лютеция; $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат урана(IV); $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ – ортофосфат железа (II); FePO_4 – ортофосфат железа(III); CaC_2O_4 – оксалат кальция.

Примеры названий кислых солей: NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия; KHSO_3 – гидросульфит калия; K_2HPO_4 – гидроортофосфат калия; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидроортофосфат кальция.

Примеры названий основных солей: $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – карбонат гидроксомеди(II); AlOHSO_4 – сульфат гидроксоалюминия; FeOHBr – бромид гидроксожелеза(II); FeOHSO_4 – сульфат гидроксожелеза(III); $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – нитрат диоксоурана(VI); ZrOCl_2 – хлорид оксоциркония.

Примеры названия двойных солей: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат калия-хрома(III); $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат аммония-железа(II).

Пример названий смешанных солей: CaOCl_2 или $\text{CaOCl}(\text{Cl})$ – гипохлорит-хлорид кальция.

Примеры названий комплексных солей: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди(II); $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ – бромид тетраамминдигидроксоплатины(IV); $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексациано-феррат(II) калия.

УПРАЖНЕНИЯ В СОСТАВЛЕНИИ НАЗВАНИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для выполнения предлагается по одному варианту из каждого упражнения. В рабочую тетрадь столбиком слева на отдельных строках выписываются формулы веществ предложенного варианта, а справа четко записываются их названия.

Упражнение 1

Назовите следующие соединения по рациональной номенклатуре:

| Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 | Вариант 4 |
|-------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|
| Cu_2O | Y_2O_3 | UO_2 | WO_2 |
| CuO | V_2O_5 | UO_3 | WO_3 |
| Al_2S_3 | Al_4C_3 | Be_2C | ZnSe |
| LaF_3 | H_2Se | EuF_3 | LuF_3 |
| H_2S | NdF_3 | H_2Te | HI |

| | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Вариант 5 | Вариант 6 | Вариант 7 | Вариант 8 |
| BaO ₂ | Na ₂ O ₂ | Hg ₂ O | K ₂ O ₂ |
| Ca ₃ N ₂ | Mg ₃ As ₂ | Ba ₃ Sb ₂ | Mg ₃ P ₂ |
| YH ₃ | GdH ₃ | CaH ₂ | CeH ₃ |
| PCl ₃ | SiH ₄ | SbH ₃ | CH ₄ |
| OF ₂ | CCl ₄ | CH ₄ | SiF ₄ |

Упражнение 2

Назовите следующие кислоты и основания:

| | | | |
|---|--|--|---------------------------------|
| Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 | Вариант 4 |
| HNO ₃ | H ₂ SO ₄ | H ₂ SiO ₃ | H ₂ MnO ₄ |
| HNO ₂ | H ₂ SO ₃ | H ₄ SiO ₄ | HMnO ₄ |
| H ₂ SiO ₃ | HIO | HClO | HClO ₄ |
| H ₂ SeO ₄ | HIO ₃ | HClO ₂ | HClO ₃ |
| Ce(OH) ₃ | La(OH) ₃ | Nd(OH) ₃ | Y(OH) ₃ |
| Вариант 5 | Вариант 6 | Вариант 7 | Вариант 8 |
| H ₃ CrO ₃ | AlO ₂ | H ₃ PO ₄ | HFeO ₂ |
| HCrO ₂ | H ₃ AlO ₃ | HPO ₃ | H ₃ FeO ₃ |
| H ₂ Cr ₂ O ₇ | H ₂ U ₂ O ₇ | H ₄ P ₂ O ₇ | H ₂ SeO ₄ |
| U(OH) ₄ | Zr(OH) ₄ | Th(OH) ₄ | Hf(OH) ₄ |
| HNbO ₃ | HVO ₃ | HTaO ₃ | HBiO ₃ |

Упражнение 3

Назовите следующие ионы и соли:

| | | | |
|--|--|--|--|
| Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 | Вариант 4 |
| V ³⁺ | La ³⁺ | U ³⁺ | Th ⁴⁺ |
| Bi(OH) ₂ ⁺ | Zr(OH) ₂ ²⁺ | As(OH) ₂ ⁺ | Al(OH) ₂ ⁺ |
| [Cr(NH ₃) ₆] ³⁺ | [Co(NH ₃) ₆] ³⁺ | [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ | [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ |
| HCO ₃ ⁻ | HS ⁻ | HSO ₃ ⁻ | HCrO ₄ ⁻ |
| Bi(OH) ₂ Cl | Zr(OH) ₂ SO ₄ | As(OH) ₂ NO ₃ | Al(OH) ₂ Cl |

| Вариант 5 | Вариант 6 | Вариант 7 | Вариант 8 |
|--------------------------------------|---------------------------------|---|------------------------------|
| ThO^{2+} | UO_2^{2+} | ZrO^{2+} | AlO^+ |
| PO_4^{3-} | MnO_4^{2-} | ClO_4^- | WO_4^{2-} |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | $[\text{Th}(\text{CO}_3)_4]^{4-}$ | $[\text{AlF}_6]^{3-}$ |
| $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | MgHPO_4 | KHSO_3 | KHCrO_4 |
| $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{Na}_4[\text{Th}(\text{CO}_3)_4]$ | $\text{LiAl}(\text{SO}_4)_2$ |

Упражнение 4

По названию химического соединения напишите его формулу:

Вариант 1

Пентаоксид дитантала;
селеновая кислота;
ортофосфат неодима;
гидрокарбонат рубидия;
сульфат тетраамминмеди(II).

Вариант 3

Диоксид марганца;
молибденовая кислота;
дихромат калия;
бромид дигидроксоалюминия;
гексацианоферрат(II) калия.

Вариант 5

Тетрафторид циркония;
тригидроксид алюминия;
метаалюминат натрия;
гидроортофосфат кальция;
нитрат тетраамминцинка.

Вариант 2

Оксид хрома(III);
ванадиевая метаакислота;
ортофосфат лантана;
хлорид дигидроксоалюминия;
гексафтороцирконат калия.

Вариант 4

Диоксид серы;
ванадиевая кислота;
гидросульфит натрия;
хлорид дигидроксожелеза(III);
гексацианоферрат(III) натрия.

Вариант 6

Дигидрид кальция;
тетрагидроксид тория;
метахромит калия;
гидросульфид аммония;
тетрахлороплатинат(II) натрия.

Вариант 7

Гексафторид урана;
тетраборная кислота;
вольфрамат натрия;
сульфат оксоалюминия;
сульфат калия-хрома(III).

Вариант 8

Тригидрид иттрия;
дихромовая кислота;
молибдат натрия;
сульфат диоксоурана(VI);
сульфат аммония-железа(III).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В каком направлении читается формула химического вещества: слева направо или справа налево?

2. Какую роль играет электроотрицательность атома при составлении формул веществ и их названий?

3. В названиях каких веществ используются приставки «орто», «мета»? Что они означают? Используя приставки, уточните названия следующих веществ:

H_2TeO_4 – теллуровая кислота,

H_6TeO_6 – теллуровая кислота,

TeO_4^{2-} – теллулат-ион,

TeO_6^{6-} – теллулат-ион.

4. Какую роль играет степень окисления кислотообразующего элемента в образовании названий оксокислот и их солей? Назовите соединения:

HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ; KClO , KClO_2 , KClO_3 , KClO_4 .

ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель работы: ознакомление с различными типами химических реакций, освоение методики выполнения капельных реакций, составление химических уравнений в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Приборы и реактивы: аппарат Киппа, пластины для капельных реакций, фарфоровая чашка, воронка, держатель пробирок, шпатель. Гидроксид натрия (1 М), соляная кислота (1 М), серная кислота (0,1 М), хлорид аммония (1 М), нитрат свинца(II) (0,1 М), иодид калия (0,1 М), сульфат натрия (0,1 М), сульфат меди(II) (0,5 М), карбонат калия (0,5 М), сульфат железа(II) (0,5 М), гидроксид кальция (насыщенный раствор), пероксид водорода (5 %), перманганат калия (0,001 М), сульфат натрия (0,01 М), сульфат хрома(III) (0,1 М), сульфат меди(II) пятиводный, дихромат аммония, фенолфталеин, красная лакмусовая бумага.

Химические реакции классифицируют по различным признакам:

1. *Изменение степени окисления элементов:* реакции, протекающие без изменения степеней окисления элементов и окислительно-восстановительные реакции (ОВР – реакции, протекающие с изменением степеней окисления элементов).

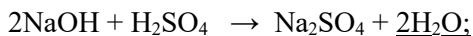
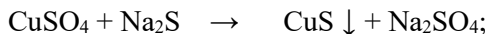
2. *Изменение числа исходных и конечных веществ и характер протекания реакций:* разложения, соединения, замещения и обмена.

3. *Обратимость реакций:* необратимые и обратимые. Реакции, протекающие в одном направлении и приводящие к практически полному превращению исходных веществ в продукты независимо от внешних условий, являются необратимыми.

К необратимым относятся реакции, протекающие в растворах, в результате которых образуются:

малорастворимые соединения;

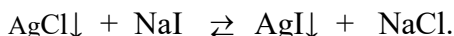
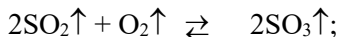
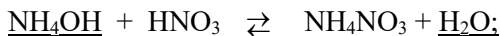
малодиссоциирующие вещества (слабые электролиты);
газообразные соединения.



Знаки \downarrow и \uparrow , стоящие при формуле вещества, означают, что это вещество удаляется из сферы реакции в виде осадка (\downarrow) или газа (\uparrow).

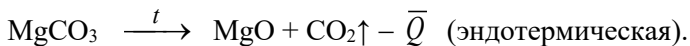
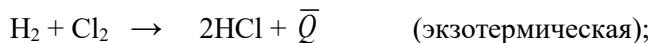
Обратимые реакции протекают в противоположных направлениях до равновесного состояния, в котором прямая и обратная реакции идут с равными скоростями (динамическое равновесие).

К обратимым относятся реакции, в которых участвуют слабые электролиты, газообразные вещества и малорастворимые соединения, присутствующие как в исходных веществах, так и продуктах.



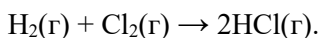
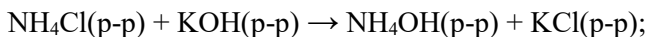
Равновесие обратимых реакций может смещаться (влево или вправо) в зависимости от внешних условий (температуры, давления, соотношения концентраций).

4. *Знак теплового эффекта.* Реакции, протекающие с выделением теплоты, называют экзотермическими, а с поглощением теплоты – эндотермическими:

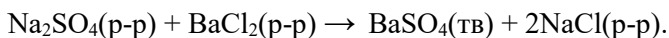
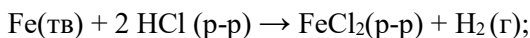


Для протекания реакций различных типов требуется определенная температура. Количество теплоты, выделенной или поглощенной в результате необратимого протекания реакции (при постоянных температуре и давлении), называют тепловым эффектом процесса.

5. По числу фаз различают гомогенные и гетерогенные реакции. Фаза химической или физической системы – это часть системы, однородная по составу и строению и отделенная от других частей системы (других фаз) границей раздела (межфазной границей). Гомогенные реакции протекают в однородной среде, не имеющей физических границ раздела между отдельными частями (т.е. в системах, состоящих из одной фазы):



Гетерогенные реакции протекают в неоднородной среде, разделенной на отдельные части физическими границами раздела (т. е. в системах, состоящих из нескольких фаз):



Химические реакции записываются с помощью молекулярных или ионно-молекулярных уравнений реакций, так как реакции в растворах электролитов, согласно теории электролитической диссоциации, являются реакциями между ионами.

При составлении ионно-молекулярных уравнений реакций следует помнить:

- 1) малорастворимые, малодиссоциирующие и газообразные вещества записывают в виде молекул;
- 2) растворимые сильные электролиты, как полностью диссоциированные, записывают в виде ионов;
- 3) сумма электрических зарядов ионов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

В водных растворах практически полностью распадаются на ионы следующие соединения:

1. Сильные кислоты: HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HClO_3 , HMnO_4 , H_2SO_4 .

2. Сильные основания, т.е. гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов: LiOH, KOH, NaOH, Ba(OH)₂ и т.д.

3. Все хорошо растворимые в воде соли (NaCl, KNO₃, Na₂SO₄, FeCl₃ и др.).

Кислые (KHCO₃, Na₂HPO₄, NaHS и др.) и основные (ZnOHCl, Al(OH)₂NO₃, CrOH₂SO₄ и др.) соли диссоциируют в водных растворах как сильные электролиты по первой ступени. В ионно-молекулярных уравнениях кислые и основные соли записываются в виде ионов, которые образуются в результате диссоциации по первой ступени.

Как слабые электролиты в водных растворах ведут себя следующие соединения:

1. Органические кислоты (CH₃COOH, H₂C₂O₄, HCOOH и др.), а также слабые неорганические кислоты (H₂S, H₂SO₃, HCN, H₂CO₃, HClO, HNO₂, H₂SiO₃, H₃BO₃ и другие).

2. Все малорастворимые в воде основания (Cu(OH)₂, Cr(OH)₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Al(OH)₃ и другие, а также NH₄OH).

Оксиды и H₂O в ионно-молекулярных уравнениях записываются в виде молекул.

Методика проведения реакций капельным методом

1. Капельные реакции выполняются на пластинах (планшетах) с углубленными ячейками.

2. Реакции проходят в результате простого совмещения капель используемых реагентов. Перемешивание растворов идет в течение одной или нескольких секунд при слиянии капель и не требует дополнительного механического воздействия.

3. В ячейку пластины наносят только по одной капле каждого из реагирующих веществ.

4. Последовательность нанесения капель реагентов далее указана в разделе «Выполнение опыта».

5. При нанесении капель капилляр пипетки не должен касаться ранее нанесенных капель для предотвращения загрязнения растворов.

ОПЫТ 2.1. РЕАКЦИИ ОБМЕНА

2.1.1. Реакции, протекающие с образованием осадков

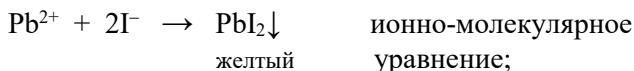
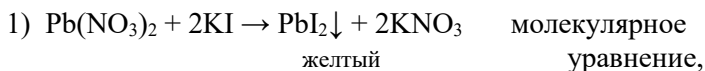
Выполнение опыта

Получите капельным методом малорастворимые соединения: иодид свинца(II) PbI_2 , сульфат свинца(II) $PbSO_4$ и гидроксид меди(II) $Cu(OH)_2$. *Полученный гидроксид $Cu(OH)_2$ сохраните для опыта 2.1.3.*

Оформление опыта

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярных формах, расставьте коэффициенты. Отметьте цвета выпавших осадков.

Запись реакции $Pb(NO_3)_2$ с KI, приведенную далее, используйте как образец оформления:



2.1.2. Реакции, протекающие с образованием неустойчивых соединений и газов

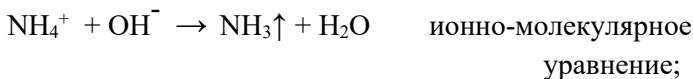
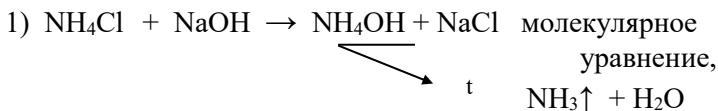
Выполнение опыта

Для проведения реакции (1) с образованием аммиака смочите лакмусовую бумагу дистиллированной водой. В ячейку пластины внесите 2-3 капли раствора хлорида аммония и добавьте 2-3 капли раствора гидроксида натрия. Выделяющийся газ определите по запаху и посинению красной лакмусовой бумаги (бумажку следует держать над ячейкой, не касаясь раствора, во избежание попадания на нее щелочи).

Реакцию карбоната калия K_2CO_3 с соляной кислотой HCl выполните капельным методом. Какой газообразный продукт образуется при вытеснении слабой неустойчивой угольной кислоты сильной кислотой?

Оформление опыта

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах, расставьте коэффициенты. Отметьте наблюдения. Какие газообразные продукты образуются в результате реакций?



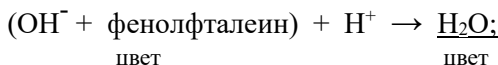
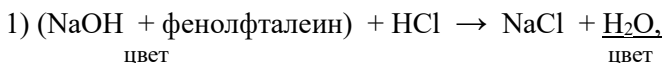
2.1.3. Реакции, протекающие с образованием малодиссоциирующих соединений

Выполнение опыта

Реакции гидроксида натрия $NaOH$ и гидроксида меди(II) $Cu(OH)_2$ с соляной кислотой HCl выполните капельным методом.

Оформление опыта

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярных формах. Отметьте наблюдения. Подчеркните малодиссоциирующие вещества.



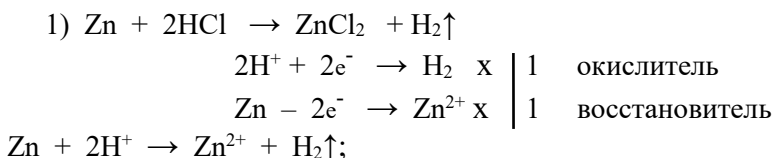
ОПЫТ 2.2. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Выполнение опыта

Гранулу металлического цинка положите в углубленную ячейку пластины и капните на нее соляной кислотой. Наблюдайте образование газообразного водорода. Кусочек железной проволоки положите в углубленную ячейку пластины и капните на него раствором сульфата меди(II) CuSO_4 . Наблюдайте выделение меди.

Оформление опыта

Напишите уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Составьте электронный баланс, расставьте коэффициенты. Отметьте наблюдения.



ОПЫТ 2.3. РЕАКЦИИ СОЕДИНЕНИЯ

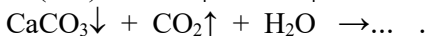
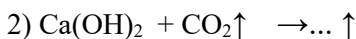
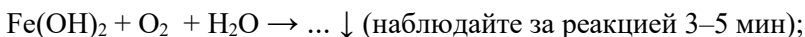
Выполнение опыта

Капельным методом получите гидроксид железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Отметьте цвет осадка. В процессе работы (3–5 мин) наблюдайте за изменением цвета в результате окисления кислородом воздуха гидроксида железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В пробирку налейте 1 мл раствора гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Пропустите через него диоксид углерода CO_2 , полученный в аппарате Киппа, до исчезновения первоначально выпавшего карбоната кальция в результате образования растворимого гидрокарбоната кальция.

Оформление опыта

Напишите уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Отметьте наблюдения, расставьте коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции, используя метод электронного баланса:



ОПЫТ 2.4. РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ

Выполнение опыта

В опыте проводится реакция термического разложения дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и кристаллогидрата сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

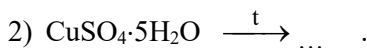
В фарфоровую чашку насыпьте небольшое количество (один микрошпатель $0,3 \div 0,5$ г) сухой соли дихромата аммония, подожгите с помощью спички и прикройте ее сверху стеклянной воронкой. Наблюдайте за изменением цвета соли в процессе горения и за конденсацией паров на стенках стеклянной воронки. Отметьте цвет образовавшегося оксида хрома(III).

В фарфоровую чашку также насыпьте небольшое количество ($0,3 \div 0,5$ г) сухой соли кристаллогидрата сульфата меди и поставьте на электрическую плитку. Время реакции разложения составляет примерно 1 час.

Наблюдайте за изменением цвета соли при нагревании. Что происходит при остывании соли?

Оформление опыта

Напишите уравнения реакций. Коэффициенты в первой реакции расставьте, используя метод электронного баланса. Отметьте наблюдения.



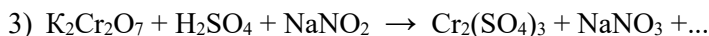
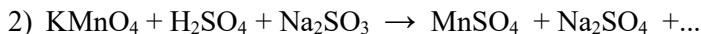
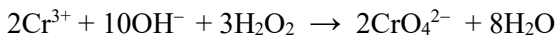
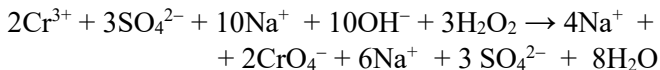
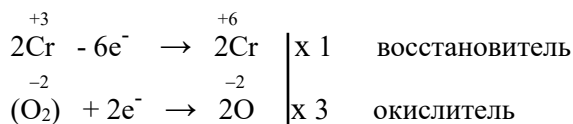
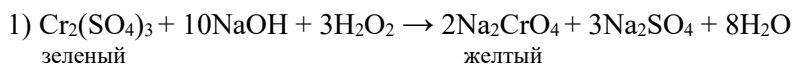
ОПЫТ 2.5. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Выполнение опыта

Проведите капельным методом реакции, перечисленные в разделе «Оформление опыта». Последовательность нанесения капель соответствует записи реагентов в реакциях. Наблюдайте за изменением цвета растворов.

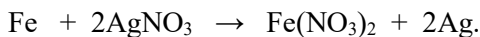
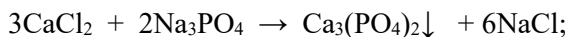
Оформление опыта

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций (ОВР) в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель. Отметьте наблюдения.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите определение и признаки химических превращений.
2. Перечислите типы химических превращений. Укажите, к какому из них относятся нижеприведенные химические реакции:



3. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
4. Что называется степенью окисления элементов?
5. Что такое фаза химической системы? Приведите примеры гомогенной и гетерогенной реакций из числа выполненных в работе.

ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

Цель работы: ознакомление с химическим методом качественного анализа неорганических веществ.

Приборы и реактивы: пластины для капельных реакций, капельницы, пробирки, штативы для пробирок. Гидроксид натрия (2 М), гидроксид аммония (5 М), соляная кислота (1 М), азотная кислота (1 М), хлорная кислота (12 %), пероксид водорода (3 %), хлориды натрия и калия (0,2 М), нитрат натрия (0,01 М), сульфат натрия (0,1 М), висмутат натрия, иодид калия (0,1 М), хромат калия (0,2 М), гексагидроксотибат (V) калия (0,05 М), гексацианоферрат (II) калия (0,1 М), карбонат аммония (0,5 М), оксалат аммония (0,2 М), сульфид аммония (0,1 М), хлориды кальция и бария (0,2 М), нитрат бария (0,2 М), сульфат марганца (II) (0,1 М), хлорид железа (III) (0,01 М), сульфат никеля (II) (0,01 М), нитрат церия (III) (0,01 М), нитрат тория (IV) (0,01 М), нитрат диоксиурана (VI) (0,02 М), нитрат серебра (0,1 М), нитрат свинца (II) (0,1 М), сульфат меди (0,1 М), диметилглиоксим, дифениламин (1 %) в концентрированной серной кислоте, торон.

Принципы и методы определения химического состава вещества изучает *аналитическая химия*, включающая качественный и количественный анализ. *Качественный анализ* позволяет установить, из каких элементов состоит вещество (или смесь веществ). При исследовании неизвестного образца качественный анализ предшествует *количественному*, целью которого является установление относительного содержания составных частей образца.

Качественный химический анализ основан на использовании реакций превращения анализируемых веществ в какие-либо новые вещества (в растворы, осадки, газы) с характерными свойствами (определенным цветом, кристаллической структурой, запахом и т.п.). Эти реакции называются *качественными реакциями*, а вещества, вызывающие соответствующие превращения, называются *качественными реактивами*.

Один и тот же качественный реактив может реагировать с несколькими ионами, и, вместе с тем, присутствие некоторых ионов может препятствовать качественной реакции открываемого иона. Наличие

таких «мешающих ионов» приводит к понижению чувствительности реакций и даже к ошибкам. Для предотвращения этого необходимо подавлять их влияние (другими словами, *маскировать мешающие ионы*), что значительно усложняет проведение анализа, особенно в случае образцов, содержащих большое количество компонентов. Учитывая подобное обстоятельство, к таким неорганическим образцам применяют *систематический анализ*. Он состоит в выделении из анализируемого образца групп ионов, называемых аналитическими группами, с последующим разделением групп на индивидуальные ионы и идентификацией ионов с помощью качественных реакций. Реакции, которые используют для выделения ионов в группу по признаку сходного отношения к действию какого-либо реагента, называются *групповыми реакциями*, а применяемые для этого реагенты называются *групповыми реактивами*. Поскольку предварительное разделение на группы облегчает маскировку мешающих ионов, применение систематического анализа значительно ускоряет установление состава образца.

В основу деления ионов на аналитические группы положена растворимость соединений в воде и в растворах различных веществ. Каждая аналитическая группа объединяет ионы, проявляющие общие свойства при взаимодействии с групповым реагентом. Растворимость зависит от многих характеристик ионов (от электронной структуры, радиуса, заряда). Все эти характеристики закономерно изменяются в зависимости от положения соответствующих элементов в периодической таблице. Однако суммарный эффект, который определяет величину растворимости, настолько сложно зависит от заряда ядра, использованного при построении периодической системы, что полной аналогии между аналитической группой и подгруппой таблицы Д.И. Менделеева нет.

Общепринятым в качественном анализе неорганических веществ является сероводородный метод, предполагающий разделение катионов на пять аналитических групп (табл. 3.1). Для анионов общепринятого деления на аналитические группы не существует. Достаточно распространенной является классификация анионов по признаку образования ими растворимых или нерастворимых солей бария (см. табл. 3.1).

Таблица 3.1

Аналитические группы катионов и анионов

| Аналитическая группа ионов | Ионы | Групповой реактив | Малорастворимые соединения, образующиеся при действии группового реактива | |
|---------------------------------|--|--|--|---|
| К А Т И О Н Ы | I | $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$ и др. | Отсутствует | – |
| | II | $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ra}^{2+}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | $\text{CaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{BaCO}_3, \text{RaCO}_3$ |
| | III | $\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Th}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}$ и др. | $(\text{NH}_4)_2\text{S}^1$ при pH $\approx 7-9$ | $\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{FeS}+\text{S}, \text{FeS}, \text{NiS}, \text{MnS}, \text{Ce}(\text{OH})_3, \text{Th}(\text{OH})_4, \text{UO}_2(\text{OH})_2 + \text{UO}_2\text{S}$ |
| | IV | Подгруппа серебра: $\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ | 1. H_2S при pH $\approx 0,5$ 2. HCl | $\text{Ag}_2\text{S}, \text{PbS}, \text{HgS} + \text{HgAgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ |
| | | Подгруппа меди: $\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ и др. | 1. H_2S при pH $\approx 0,5$ 2. Не осаждаются HCl | $\text{CuS}, \text{HgS}, \text{Bi}_2\text{S}_3$ |
| V | $\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ и др. | H_2S при pH $\approx 0,5$ с последующей обработкой смесью $(\text{NH}_4)_2\text{S} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ | $\text{As}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_5, \text{SnS}, \text{SnS}_2$, растворяющиеся в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ с образованием тиоарсената и тиостанната: $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ | |
| А Н И О Н Ы | I | $\text{S}^{2-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$ и др. | Отсутствует | – |
| | II | $\text{F}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{IO}_4^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и др. | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или BaCl_2 при pH ≥ 7 | $\text{BaF}_2, \text{BaCO}_3, \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2, \text{BaSO}_4, \text{BaC}_2\text{O}_4, \text{Ba}(\text{IO}_4)_2, \text{BaCrO}_4$ |

При открытии катионов учитывают, что $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ может осаждать катионы всех групп, начиная со второй, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

¹Следует использовать только свежеприготовленные растворы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Это необходимо, чтобы предотвратить соосаждение катионов II аналитической группы, которые выпадают в осадок в присутствии SO_4^{2-} -ионов, образующихся при длительном стоянии растворов сульфидов на воздухе: $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

(при $\text{pH} \approx 7 - 9$) – всех, начиная с третьей, H_2S – всех, начиная с четвертой, а HCl – только катионы IV группы подгруппы серебра. Поэтому разделение начинают, применяя HCl , а заканчивают – используя $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Если состав смеси примерно известен и количество компонентов в ней невелико, то нет необходимости прибегать к систематическому анализу, предполагающему разделение смеси ионов на группы. Однако и в этом случае целесообразно придерживаться определенной последовательности открытия ионов. Так, например, проверять наличие в растворе ионов Na^+ путем добавления $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ следует только после того, как будет установлено отсутствие ионов Ba^{2+} , Th^{4+} и других, с которыми $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ также дает осадки (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Результаты взаимодействия катионов с некоторыми реагентами

| | $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ | ClO_4^- | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (изб.) | CrO_4^{2-} | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | I^- | NH_4OH (изб.) |
|--------------------|------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------|----------------------------------|
| Na^+ | О | – | – | – | – | – | – |
| K^+ | – | O^1 | – | – | – | – | – |
| Ca^{2+} | – | – | О | – | O^1 | – | ? ² |
| Ba^{2+} | О | – | О | О | – | – | ? ² |
| Mn^{2+} | О | – | (кс) | О (ОВР) | О | – | О |
| Fe^{3+} | О | – | (кс) | О | О | цв (ОВР) | О |
| Ni^{2+} | O^1 | – | (кс) | O^1 | О | – | цв (кс) |
| Ce^{3+} | О | – | О | О | О | – | о |
| Th^{4+} | О | – | (кс) | О | О | – | О |
| UO_2^{2+} | О | – | (кс) | О | О | – | О |
| Pb^{2+} | О | – | О | О | О | о | О |
| Cu^{2+} | О | – | (кс) | О | О | О (ОВР) | цв (кс) |

ПРИМЕЧАНИЕ: «о» означает выпадение осадка; «цв» – изменение цвета раствора; изменения, связанные с реакциями комплексообразования или с окислительно-восстановительными реакциями, выделены особо с помощью обозначений «(кс)» или «(ОВР)» соответственно.

¹ Осадок выпадает только из концентрированных растворов.

² Раствор NH_4OH хорошо поглощает CO_2 из воздуха, присутствие которого вызывает выпадение осадка.

Если раствор содержит «мешающие» ионы, в чем можно убедиться, проведя соответствующие качественные реакции, их следует предварительно удалить (или связать в другое, не мешающее открытию конкретного иона соединение) и только после этого проводить качественную реакцию на Na^+ . Сведения о взаимодействии качественных реактивов с различными катионами, которые следует учитывать при их открытии, приведены в табл. 3.2.

В ходе анализа требуется тщательное соблюдение условий проведения реакций и особенно поддержание определенного значения водородного показателя (рН), сильно влияющего на растворимость многих веществ. В частности, это относится к сульфидам, растворимость которых в кислых средах возрастает благодаря образованию в присутствии ионов H^+ слабого электролита H_2S . Значения рН, при которых происходит выпадение тех или иных осадков, могут быть рассчитаны исходя из термодинамических данных.

Пример 3.1. Определите, возможно ли образование осадка FeS при действии на подкисленный раствор (рН = 0,5) 0,01 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ раствором Na_2S .

Решение

Выпадение осадка возможно, когда произведение концентраций ионов, образующихся при диссоциации труднорастворимого соединения, в степенях, равных коэффициентам при соответствующих ионах в таком уравнении, превышает величину произведения растворимости соединения. В частности, в случае FeS осадок образуется, если

$$C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{S}^{2-}} > \text{ПР}_{\text{FeS}} \quad (3.1)$$

Вместе с тем, следует учитывать, что в кислых растворах концентрация ионов S^{2-} невелика из-за протекания реакций:



и



приводящих к образованию H_2S , который выделяется в виде газа, когда его концентрация достигает определенной величины (в частности, если $p = 1$ атм и $t = 25$ °С – при $C_{\text{H}_2\text{S}} > 0,1$ М).

Поскольку реакции (3.2а) и (3.2б) являются обратимыми, то применительно к равновесным концентрациям веществ, участвующих в этих реакциях, справедливы соотношения:

$$\frac{C_{\text{HS}^-}}{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{S}^{2-}}} = \text{const} = (K_{\text{д2 H}_2\text{S}})^{-1} \quad (3.3)$$

и

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HS}^-}} = \text{const} = (K_{\text{д1 H}_2\text{S}})^{-1},$$

(3.4)

из которых следует, что

$$C_{\text{S}^{2-}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{д1 H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{д2 H}_2\text{S}}}{C_{\text{H}^+}^2}. \quad (3.5)$$

Подставляя (3.5) в (3.1), получим, что осадок FeS образуется, если

$$C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \frac{C_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{д1 H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{д2 H}_2\text{S}}}{C_{\text{H}^+}^2} > \text{ПР}_{\text{FeS}}. \quad (3.6)$$

Таким образом, возможность выпадения осадка определяется в том числе и концентрацией ионов H^+ , уменьшение которой способствует осаждению сульфида.

В нашем случае:

а) концентрация ионов Fe^{2+} за счет эффекта разбавления при смешивании растворов ниже его концентрации в исходном растворе соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. Так как эта соль является сильным электролитом и в растворе диссоциирует практически нацело:



то $C_{\text{Fe}^{2+}} < C_{\text{Fe}^{2+}, \text{исх}} = 0,01 \text{ М}$;

б) концентрация ионов H^+ при $\text{pH} = 0,5$ составляет $C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-0,5} \text{ М}$;

в) концентрация H_2S не превышает 0,1 М (см. выше).

Используя эти значения и справочные данные ($K_{д1 H_2S} = 1 \cdot 10^{-7}$; $K_{д2 H_2S} = 1 \cdot 10^{-14}$; $PP_{FeS} = 5,0 \cdot 10^{-18}$), получим, что

$$C_{Fe^{2+}} \frac{C_{H_2S} K_{д1 H_2S} K_{д2 H_2S}}{C_{H^+}^2} = 0,01 \frac{0,1 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-14}}{(10^{-0,5})^2} = 10^{-23} < PP_{FeS}.$$

Таким образом, в данном случае условие (3.6) не выполняется, и, следовательно, катионы Fe^{2+} не могут быть осаждены в виде FeS при $pH = 0,5$.

Расчеты, приведенные в примере 3.1, более точно выполняют, подставляя вместо концентраций активности компонентов и ионов.

ОПЫТ 3.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ ИОНОВ

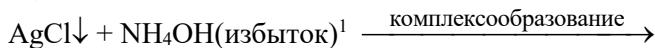
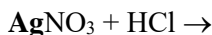
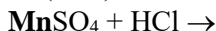
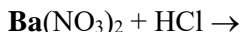
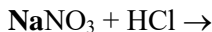
3.1.1. Изучение действия группового реактива HCl на катионы I–IV аналитических групп

Выполнение опыта

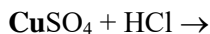
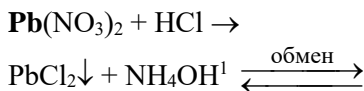
Используя капельный метод, подействуйте на $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $MnSO_4$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$ раствором HCl . При образовании осадков проверьте, растворятся ли они в избытке NH_4OH .

Оформление опыта

1. Продолжите уравнения реакций, которые действительно имели место. В остальных случаях перечеркните стрелки в уравнениях. Отметьте цвета осадков.



¹ Растворимость $AgCl$ в NH_4OH обусловлена склонностью серебра, как d-элемента, к образованию комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$.



- Отметьте, для какой аналитической группы и подгруппы катионов HCl является групповым реактивом (см. табл. 3.1), и какие из исследованных катионов относятся к этой подгруппе.
- Укажите, какое химическое свойство отличает осадок AgCl от осадка PbCl₂.

3.1.2. Изучение действия группового реактива (NH₄)₂S на катионы I – IV аналитических групп

ВНИМАНИЕ! Если не будет особого распоряжения преподавателя, этот опыт не проводите, а ограничьтесь его оформлением, используя в качестве справочного материала данные табл. 3.1.

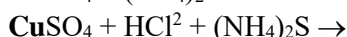
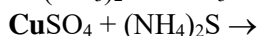
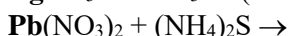
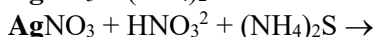
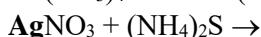
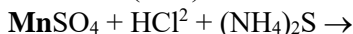
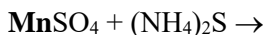
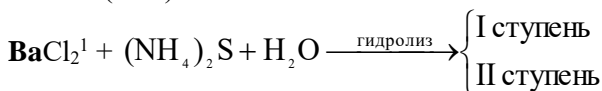
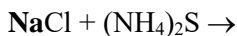
Выполнение опыта

Используя капельный метод и проводя опыт **в вытяжном шкафу**, подействуйте на растворы NaCl, BaCl₂, MnSO₄, Th(NO₃)₄, AgNO₃, Pb(NO₃)₂, CuSO₄ раствором (NH₄)₂S. При образовании осадков проверьте, будут ли они выпадать в том случае, если на раствор соли предварительно (до прибавления раствора (NH₄)₂S) подействовать раствором кислоты.

Оформление опыта

- Продолжите только те уравнения реакций с участием исследованных катионов, которые действительно имели место, обращая внимание на то, что продуктами реакции с (NH₄)₂S не обязательно являются сульфиды (см. табл. 3.1). В случаях, когда реакции не идут, перечеркните стрелки в уравнениях. Отметьте цвета осадков.

¹ В результате этой реакции получается малорастворимое соединение свинца Pb(OH)₂, т.е. PbCl₂ реагирует с NH₄OH, но не растворяется в нем.



- Отметьте, какие из исследованных катионов осаждаются раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в нейтральных средах, а какие – и в нейтральных, и в кислых. В случае появления осадка в реакции с BaCl_2 , укажите причину этого и приведите соответствующие реакции.
- Укажите, к каким аналитическим группам относятся соответствующие катионы (см. табл. 3.1).
- Для случаев действия на **подкисленные** растворы MnSO_4 и CuSO_4 раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ наблюдения (т.е. отсутствие осадка или его выпадение) подтвердите расчетом, считая, что $C_{\text{H}^+} \approx 0,3 \text{ M}$, $C_{\text{Mn}^{2+}} \approx 0,03 \text{ M}$, $C_{\text{Cu}^+} \approx 0,03 \text{ M}$. Условие образования осадка – см. пример 3.1, уравнение (3.6). $\text{IP}_{\text{MnS}} = 1,1 \cdot 10^{-15}$, $\text{IP}_{\text{CuS}} = 6,3 \cdot 10^{-36}$.

3.1.3. Изучение действия группового реактива $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на катионы I и II аналитических групп

¹ Если раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ не является свежеприготовленным, то при смешивании растворов BaCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ возможно появление осадка BaSO_4 , что обусловлено протеканием побочной реакции с участием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, образующегося при окислении $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ кислородом воздуха: $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Это обстоятельство может послужить причиной ошибок при проведении систематического анализа.

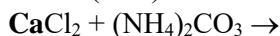
² Этот реагент вводят для увеличения кислотности среды, в реакции кислота не участвует и будет содержаться как в левой, так и в правой части уравнения.

Выполнение опыта

Используя капельный метод, подействуйте на растворы NaCl, KCl, CaCl₂, BaCl₂ раствором (NH₄)₂CO₃.

Оформление опыта

1. Продолжите уравнения реакций, которые действительно имели место. В остальных случаях перечеркните стрелки в уравнениях. Отметьте цвета осадков.



2. Укажите, для какой аналитической группы катионов (NH₄)₂CO₃ является групповым реактивом (см. табл. 3.1), и какие из исследованных катионов относятся к этой группе.

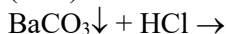
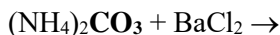
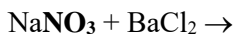
3.1.4. Изучение действия группового реактива BaCl₂ на некоторые анионы

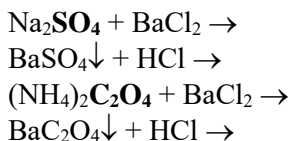
Выполнение опыта

Используя капельный метод, подействуйте на растворы NaNO₃, (NH₄)₂CO₃, Na₂SO₄, (NH₄)₂C₂O₄ раствором BaCl₂. При образовании осадков проверьте, растворяются ли они в растворе соляной кислоты HCl.

Оформление опыта

1. Продолжите уравнения реакций, которые действительно имели место. В остальных случаях перечеркните стрелки в уравнениях. Отметьте цвета осадков.



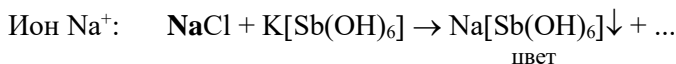


- Укажите, для какой аналитической группы анионов BaCl_2 является групповым реактивом (см. табл. 3.1), и какие из исследованных анионов относятся к этой группе.
- Какая из исследованных малорастворимых солей бария не растворяется в HCl ?

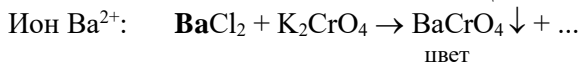
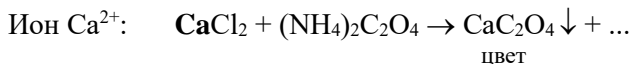
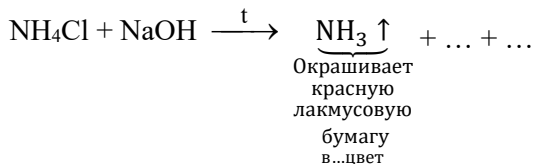
ОПЫТ 3.2. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ И АНИОНЫ

Выполнение опыта

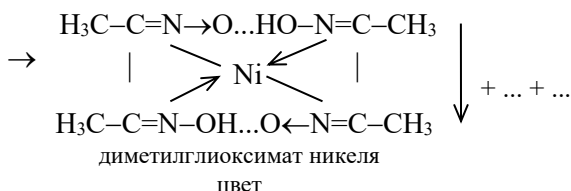
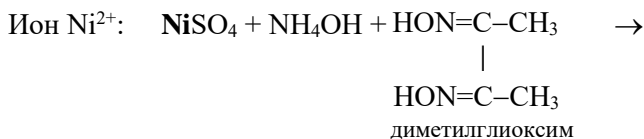
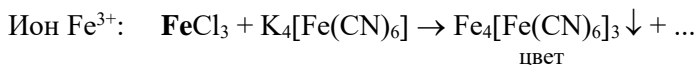
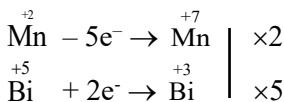
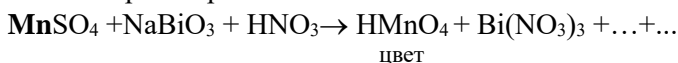
Проделайте качественные реакции на ионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} , Ce^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , используя во всех случаях капельный метод.



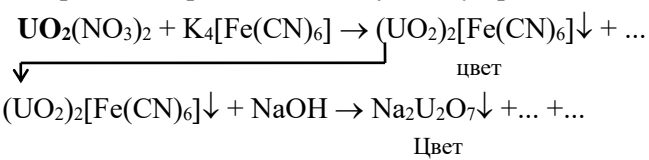
Ион NH_4^+ : **ВНИМАНИЕ!** Предварительно (до проведения реакции) смачивают дистиллированной водой красную лакмусовую бумагу, которую сразу после смешивания реактивов располагают над ячейкой с реактивами так, чтобы она **не касалась раствора**.



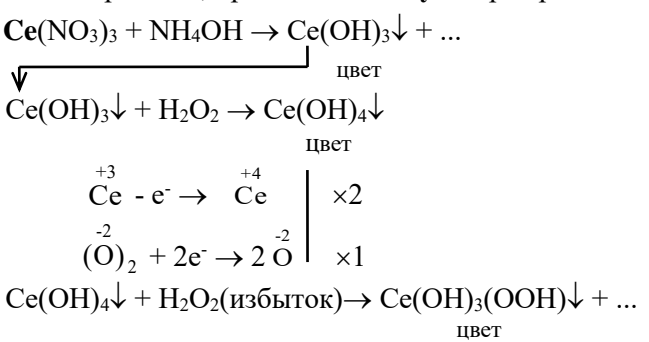
Ион Mn^{2+} : открывают следующим образом: к нескольким крупинкам $NaBiO_3$ добавляют 1-2 капли раствора HNO_3 и 1 каплю раствора $MnSO_4$:



Ион UO_2^{2+} : открывают, проводя **цепочку** из двух реакций:



Ион Ce^{3+} : открывают, проводя **цепочку** из трех реакций:

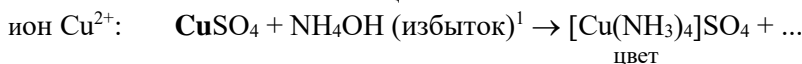
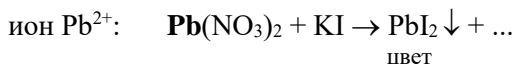
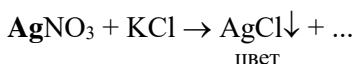


ион Th^{4+} : открывают, проводя **параллельно два опыта** (как с использованием, так и без использования соли Th^{4+}) и отмечают различие окрасок в этих случаях. Отмечают, какая окраска подтверждает наличие Th^{4+} :

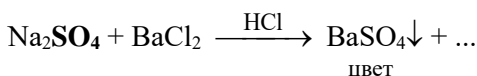


"нулевой" опыт

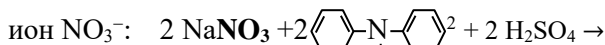
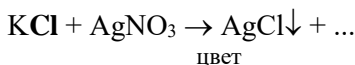
ион Ag^+ : открывают, проводя **цепочку** из двух реакций:



ион SO_4^{2-} : Качественную реакцию необходимо проводить **в кислой среде**, чтобы исключить образования осадка других солей анионов 2-ой аналитической группы (см. табл. 3.1).



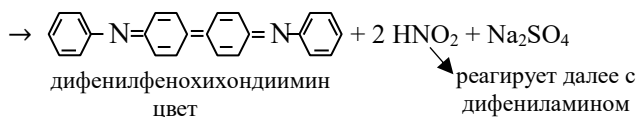
ион Cl^- : Реакцию **не проводите**, так как она совпадает с уже проделанной качественной реакцией на ион Ag^+ .



дифениламин в H_2SO_4 (конец)

¹ Раствор NH_4OH добавляют до полного растворения осадка.

² Дифениламин является редокс-индикатором ($E = 0,76 \text{ В}$). Он меняет цвет, если в пробе есть другой подходящий окислитель, например, NO_2^- , Fe^{3+} и др.



ВНИМАНИЕ!

1. Реакцию проводят *в вытяжном шкафу*.
2. **ИЗБЕГАЙТЕ** попадания раствора индикатора на кожу и одежду, так как он приготовлен *на концентрированной серной кислоте*.

Оформление опыта

1. Напишите уравнения качественных реакций, подчеркните символ открываемого иона и укажите аналитический сигнал.
2. Поясните, почему реакцию открытия аниона SO_4^{2-} необходимо проводить в кислой среде? С какими анионами можно перепутать SO_4^{2-} , если этого не сделать (см. табл. 3.1)?
3. Укажите, почему $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и NH_4OH являются качественными реактивами соответственно на катион Fe^{3+} и катион Cu^{2+} , хотя каждый из них реагирует и с другими ионами (см. табл. 3.2), образуя в том числе и окрашенные соединения.
4. Объясните, почему катионы UO_2^{2+} и Ag^+ открывают, проводя цепочку реакций. С какими ионами их можно перепутать, если ограничиваться только первой реакцией в цепочке?

ОПЫТ 3.3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОЛИ

Выполнение опыта

1. Получите у преподавателя раствор соли для анализа (пробу), которая содержит один из следующих катионов: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и один из следующих анионов: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- .
2. Отметьте цвет полученного раствора соли. Если раствор окрашен, проведите реакции открытия катиона из ряда Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , UO_2^{2+} , если нет – то из ряда Th^{4+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ . При проведении анализа следует **СТРОГО**

ПРИДЕРЖИВАТЬСЯ указанной **ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ** открытия ионов.

3. Для открытия ионов используйте качественные реакции, приведенные в разделе 3.2. При проведении анализа на какой-либо ион вместо капли вещества, содержащего этот ион и записанного в качественной реакции на первом месте, используйте 1 каплю **раствора из пробирки, выданной преподавателем**, к которой добавьте по капле всех остальных **исходных** веществ качественной реакции. Сопоставьте полученный результат с результатом, отмеченным для открываемого иона при выполнении опыта 3.2, обращая внимание не только на наличие или отсутствие осадков, но и на **совпадение** цветов осадков или растворов в соответствующих случаях. Если результаты совпадают, то открываемый ион в пробе присутствует, и реакции открытия остальных ионов в этом ряду проводить не надо. Если это не так – приступите к открытию следующего иона из этого.
4. После открытия катиона точно так же проведите реакции открытия анионов в таком порядке: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- . При этом, проводя качественные реакции на анионы SO_4^{2-} и NO_3^- , учтите возможность мешающего влияния других веществ в пробе¹.

Оформление опыта

1. Запишите номер пробирки с раствором соли (номер пробы).
2. Укажите цвет раствора.
3. Заполните табл. 3.3, перечислив все использованные качественные реактивы в последовательности, оговоренной выше в разделе «*Выполнение опыта*» (пп. 3, 4, 5).

ПРИМЕЧАНИЕ: при заполнении столбца IV используйте данные, полученные в опыте 3.2.

4. Запишите вывод: в пробе №... обнаружена соль ... (приведите химическую формулу и название соли).

¹ Так как реактивы могут быть загрязнены примесями карбоната, некорректное проведение качественной реакции на сульфат-ион (отсутствие подкисления пробы) может привести к ошибке в анализе.

Если в пробе есть катионы-окислители, то они дадут такой же аналитический сигнал в реакции с дифениламиноом, как и нитрат-ионы. Вывод о наличии NO_3^- , можно делать только после того, как исключено присутствие Cl^- и SO_4^{2-} .

ВНИМАНИЕ! Поскольку проба представляла собой раствор, удостоверьтесь (по таблице растворимости), что предложенная формула соответствует растворимой соли. Если это не так, найдите и исправьте свою ошибку.

5. Проверьте правильность своего вывода у преподавателя.

Таблица 3.3

Результаты качественного анализа соли

| № п/п | Откры- ваемый ион | Качест- венный реактив | Аналитический сигнал (цвет и/или свойства осадка, раствора) | | Наличие открывае- мого иона в пробе (да или нет) |
|---------------------------|-------------------------|------------------------------|---|--|---|
| | | | В качествен- ной реакции на открывае- мый ион | В реакции с анализируемым раствором (пробой) | |
| I | II | III | IV | V | VI |
| Анализ на наличие катиона | | | | | |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| ... | | | | | |
| Анализ на наличие аниона | | | | | |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| ... | | | | | |

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется, качественным анализом?
2. Какова цель разделения ионов на аналитические группы при проведении качественного анализа?
3. Какие реакции называются качественными?
4. Какие реакции называются групповыми?
5. Перечислите групповые реактивы, используемые при сероводородном методе систематического анализа.
6. Какой реактив является групповым, а какой можно использовать как качественный при открытии катионов Cu^{2+} в ходе систематического анализа сероводородным методом?

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. ТИТРИМЕТРИЯ

Цель работы: ознакомление с основными понятиями титриметрического анализа; приобретение навыков приготовления растворов и определения их концентрации методами объемного анализа.

Приборы и реактивы: штативы лабораторные, конические колбы на 100 мл, мерные колбы на 100 мл, бюретки на 25 мл, пипетки на 10 мл, резиновые груши, стеклянные воронки. Соляная кислота (0,1 М; 20,4 %), гидроксид натрия (0,1 М; 0,5 М), тиосульфат натрия (0,05 М), щавелевая кислота (0,0005 М), серная кислота (1 М), перманганат калия (0,02 М; 0,05 М), карбонат натрия (0,5 М), сульфат меди (1 М), сульфат железа (0,5 М), растворы йода (0,01 М), индикаторов (фенолфталеин, метилоранж, крахмал).

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Количественный анализ – это определение содержания (массы, количества вещества, концентрации и т.п.) или количественных соотношений компонентов в анализируемом образце. Определяемыми компонентами могут быть атомы, молекулы, изотопы, фазы и т. п.

Пробой называют представительную часть исследуемого образца. Проба считается представительной, если содержание в ней определяемого компонента полностью соответствует содержанию его во всем образце.

В практике аналитической химии широко применяют титриметрию, т. е. определение содержания какого-либо вещества на основе измерения объемов растворов двух реагирующих веществ.

Титрованием называют постепенное (небольшими порциями) добавление раствора реагента известной концентрации (титранта – Т) к известному объему определяемого вещества (В).

Титрант Т химически взаимодействует с веществом В. Добавление каждой порции титранта приводит к последовательному уменьше-

нию концентрации определяемого вещества в растворе и росту концентрации продуктов реакции. В конце концов достигается точка стехиометричности (эквивалентности). **Точка стехиометричности (эквивалентности) – это такой момент в титровании, когда все исходные вещества полностью (без остатка) прореагировали друг с другом, причем в таком соотношении, как это задано стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции.** Другими словами, точка стехиометричности (эквивалентности) – это конец реакции: исходных веществ уже нет, а есть только продукты реакции. Точке стехиометричности (эквивалентности) отвечает объем титранта (V_T), содержащего такое количество реагента, которое соответствует стехиометрическому соотношению между ними в реакции.

Для определения концентрации методом титриметрии применяют кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции, реакции осаждения и др. Эти реакции, как правило, протекают быстро, до конца и описываются строго определенными уравнениями. И что немаловажно, конец этих реакций, т.е. точка стехиометричности, может быть легко зафиксирован. Известно, что **количества химических веществ, вступающих в реакцию (n_i), и образующихся в результате реакции пропорциональны количествам веществ, заданных их стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции (ν_i) (закон стехиометрии).**

Таким образом, для реакции общего вида:



соотношение количеств веществ, вступающих и образующихся в результате реакции, можно записать как:

$$n_A : n_B : n_C : n_D = \nu_A : \nu_B : \nu_C : \nu_D,$$

где А, В, С, D – вещества; ν_A , ν_B , ν_C , ν_D – стехиометрические коэффициенты; n_A , n_B , n_C , n_D – количества веществ, моль.

В процессе реакции при добавлении ν_B моль вещества В к ν_A моль вещества А достигается точка стехиометричности, которая может быть установлена различными физико-химическими методами (измерением рН раствора, электропроводимости, изменением цвета индикаторов и т. д.). При условии стехиометричности отношение количеств прореагировавших веществ прямо пропорционально соотношению их стехиометрических коэффициентов:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{V_A}{V_B}. \quad (4.2)$$

В то же время количество моль вещества n_B в объеме раствора V_B определяется из выражения:

$$n_B = C_B \cdot V_B, \quad (4.3)$$

где C_B – молярная концентрация вещества В в растворе, моль/л; V_B – объем раствора, л.

Тогда для уравнения реакции (4.1) запишем:

$$\frac{C_A \cdot V_A}{C_B \cdot V_B} = \frac{v_A}{v_B} \quad \text{или} \quad v_B \cdot C_A \cdot V_A = v_A \cdot C_B \cdot V_B. \quad (4.4)$$

Данное соотношение (4.4) лежит в основе расчетов для всех объемных методов, в том числе кислотно-основного титрования, окислительно-восстановительного титрования, методов осаждения.

Кислотно-основное титрование. Кислотно-основное титрование основано на реакции нейтрализации:



Так как признаком кислоты является ион водорода, то для определения концентрации кислоты необходимо определить содержание в растворе иона водорода H^+ . Например, в реакции



при добавлении к раствору соляной кислоты (среда кислая, $\text{pH} < 7$) раствора щелочи (среда щелочная, $\text{pH} > 7$) происходит нейтрализация кислоты. При полной нейтрализации $\text{pH} = 7$ – это точка *стехиометричности*, при которой на один моль соляной кислоты (36,5 г) израсходован один моль гидроксида натрия (40 г).

Для определения концентрации соляной кислоты C_{HCl} в исследуемом растворе отбирают произвольный, но точно измеренный объем этого раствора V_{HCl} и добавляют по каплям раствор гидроксида натрия известной концентрации C_{NaOH} до достижения точки стехиометричности, т.е. до $\text{pH} = 7$. Водородный показатель pH измеряют на специальном приборе pH -метре. В точке стехиометричности ($\text{pH} = 7$) фиксируют объем добавленного гидроксида натрия V_{NaOH} . Так как

стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции (4.5) равны единице, то можно записать:

$$C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}, \quad (4.6)$$

где C_{HCl} – молярная концентрация соляной кислоты (неизвестная величина).

В уравнении (4.6) из четырех величин неизвестна одна, и ее можно вычислить простым арифметическим действием. **Например**, если отобрали 50 мл раствора соляной кислоты неизвестной концентрации, а на титрование пошло 60 мл гидроксида натрия концентрацией 0,2 моль/л, то концентрация соляной кислоты

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,2 \cdot 60}{50} = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Если отсутствует рН-метр, то для фиксации точки стехиометричности можно пользоваться кислотно-основными индикаторами, изменяющими окраску при определенном значении рН. В идеальном случае хорошо иметь индикаторы, изменяющие окраску точно при рН = 7. Однако индикаторы – это органические соединения, и изменение окраски связано с внутримолекулярным изменением структуры и строго специфично для каждого индикатора. Одни из них изменяют окраску при рН = 2–3, другие при рН = 8–9 и т.д. (табл. 4.1).

Таблица 4.1

| Название индикатора | Интервал рН изменения окраски индикатора | Цвет индикатора | |
|----------------------|--|-----------------------|-----------------------|
| | | При рН ниже интервала | При рН выше интервала |
| Тимоловый синий | 1,2–2,8 | Красный | Желтый |
| Метилловый оранжевый | 3,1–4,4 | Красный | Желтый |
| Метилловый красный | 4,2–6,3 | Красный | Желтый |
| Феноловый красный | 6,8–8,4 | Желтый | Красный |
| Фенолфталеин | 8,3–10,5 | Бесцветный | Красный |

Для кислотно-основного титрования подбирают индикатор, интервал перехода окраски которого находится в области скачка рН на кри-

вой титрования (рис. 4.1). Скачок рН в конце титрования сильной кислоты щелочью (т.е. вблизи от точки стехиометричности) находится в интервале от 4 до 10. Это можно проиллюстрировать с помощью следующего примера.

Пример 4.1. Определите изменение рН при добавлении 2 капель 0,1 М раствора гидроксида натрия к 20 мл раствора HCl с рН = 4. Объем 1 капли равен 0,03 мл.

Решение. По значению рН определим концентрацию, а затем и количество соляной кислоты в исходном растворе. Так как рН = 4, то $C_{H^+} = 10^{-рН} = 10^{-4}$ моль/л, а поскольку соляная кислота одноосновная, следовательно,

$$C_{H^+} = C_{HCl_{исх}} = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$n_{HCl} = C_{HCl_{исх}} \cdot V_{HCl_{исх}} = 0,0001 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Определим количество гидроксида натрия, содержащегося в 2 каплях 0,1 М раствора NaOH:

$$n_{NaOH} = C_{NaOH_{исх}} \cdot V_{NaOH_{исх}} = 0,1 \cdot 2 \cdot 0,03 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Так как кислота и щелочь при взаимодействии нейтрализуют друг друга, то, в соответствии со стехиометрией реакции, $2 \cdot 10^{-6}$ моль HCl прореагируют с таким же количеством NaOH, а в растворе останется избыток гидроксида натрия, равный $4 \cdot 10^{-6}$ моль. При этом $pOH = -\lg 4 \cdot 10^{-6} = 5,4$. Значение водородного показателя для этого же раствора $pH = 14 - pOH = 8,6$.

Таким образом, при добавлении незначительного количества щелочи рН изменился очень резко (от 4 до 8,6). В этой области находятся интервалы перехода окраски всех индикаторов, приведенных в табл. 4.1, кроме тимолового синего. Следовательно, эти индикаторы можно использовать для индикации точки стехиометричности при кислотно-основном титровании.



Рис. 4.1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Ошибка эксперимента будет зависеть от выбора индикатора, т.е. от величины отклонения области рН, в которой происходит изменение окраски индикатора, от значения рН = 7.

Оценим ошибку для ранее рассмотренного титрования соляной кислоты щелочью с индикатором метиловым оранжевым (см. пример). При рН = 4 цвет раствора меняется с красного на желтый, следовательно, точка стехиометричности фиксируется не при рН = 7, а при рН = 4. Это означает, что титрование уже закончится, но в растворе еще останутся ионы водорода с концентрацией 10^{-4} моль/л, так как $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = 4$. Сравним определяемую величину 0,24 моль/л с количеством недотитрованной кислоты 10^{-4} моль/л. Ошибка такого метода определения концентрации составит $10^{-4} \cdot 100 / 0,24 = 0,055 \%$. Эта незначительная погрешность демонстрирует высокую точность метода титриметрии.

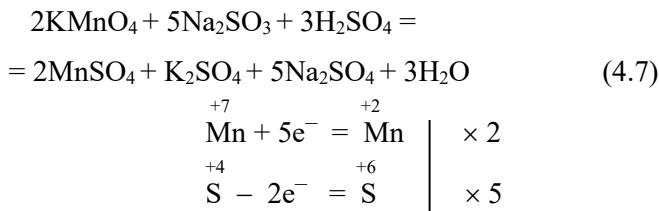
Если использовать фенолфталеин, то точку стехиометричности зафиксируем при рН=9 (см. табл. 4.1). В этом случае при титровании будет добавлено избыточное количество гидроксида натрия, равное 10^{-5} моль/л. При рН = 9 концентрация ионов OH^- равна 10^{-5} моль/л, так как $\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = 14 - \text{pH} = 5$.

Следовательно, при титровании по фенолфталеину абсолютная погрешность определения концентрации кислоты составит 10^{-5} моль/л. По сравнению с определяемой величиной 0,24 моль/л эта ошибка незначительна.

Таким образом, если индикатор изменяет окраску в области рН = 3–9, то ошибками при титровании сравнительно концентрированных растворов можно пренебречь, но если индикатор изменяет окраску в области рН = 1,5–2,0 и растворы разбавленные, то следует учитывать ошибку определения. Так при титровании кислоты с концентрацией 0,1 моль/л по индикатору, изменяющему окраску при рН = 2, ошибка определения составит $0,01 \cdot 100 / 0,1 = 10 \%$.

Кислотно-основное титрование используют для количественного определения кислот, оснований, а также солей, гидролизующихся в растворах с образованием кислой или щелочной среды.

Окислительно-восстановительное титрование. Для аналитических целей находят применение не только реакции нейтрализации, но и окислительно-восстановительные реакции, например:



Согласно уравнению (4.4), количества молей окислителя и восстановителя, вступивших в реакцию, будут пропорциональны их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:

$$\frac{n_{\text{ок}}}{n_{\text{вос}}} = \frac{v_{\text{ок}}}{v_{\text{вос}}} \quad \text{или} \quad \frac{C_{\text{ок}} \cdot V_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}} \cdot V_{\text{вос}}} = \frac{v_{\text{ок}}}{v_{\text{вос}}} \quad (4.8)$$

Для правильного составления стехиометрических соотношений коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции подбирают с обязательным использованием электронного или электронно-ионного баланса. Например, для уравнения реакции (4.7), т.е. для взаимодействия KMnO_4 и Na_2SO_3 , стехиометрическое соотношение запишется следующим образом:

$$\frac{n_{\text{KMnO}_4}}{n_{\text{Na}_2\text{SO}_3}} = \frac{v_{\text{KMnO}_4}}{v_{\text{Na}_2\text{SO}_3}} \quad \text{или} \quad \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_3}} = \frac{v_{\text{KMnO}_4}}{v_{\text{Na}_2\text{SO}_3}} = \frac{2}{5}$$

Таким образом, зная объемы взятых на титрование растворов окислителя и восстановителя, а также концентрацию одного из них (титранта), можно определить концентрацию другого вещества в исследуемом растворе.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление раствора заданной концентрации

Приготовление раствора из сухого вещества. Рассчитывают массу сухого вещества (навески), необходимую для приготовления определенного объема раствора заданной концентрации:

$$m_B = C_B V_B M_B,$$

где C_B – молярная концентрация, моль/л; V_B – объем раствора, л;

M_B – молярная масса вещества, г/моль.

Навеску вещества взвешивают на аналитических весах (рис 4.2).



Рис. 4.2. Аналитические весы. 1- сенсорный дисплей с кнопками управления, 2- боковая дверца, 3- бюкс для взятия навески.

Аналитические весы имеют дисплей, на котором видно значение измеряемой величины, и сенсорные кнопки для управления весами.

On • Включение весов, если они выключены. • Установка на нуль, если весы включены.

→O/T← • Выбор единицы массы.

Взвешивание.

1. Включите весы, нажатием кнопки On. На экране появится надпись 0.0000 и будут указаны единицы измерения (g – граммы).

2. Откройте боковую дверцу 2 и поместите взвешиваемый предмет на чашу весов. Закройте дверцу и посмотрите на экране результат измерения.

3. Для взвешивания навески вещества предварительно взвешивают тару (химический стакан, бюкс). Его вес обнуляют нажатием кнопки Оп. Затем взвешивают стакан или бюкс с насыпанным веществом и постепенно добавляя вещество доводят вес навески до нужной массы.

4. После взятия навески весы выключают длительным нажатием кнопки Off.

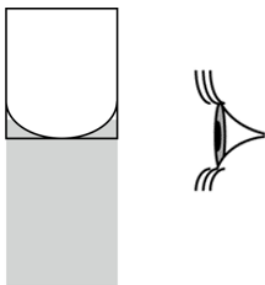


Рис. 4.3. Правильное положение глаза при измерении объема прозрачных жидкостей

Навеску вещества переносят с помощью воронки из стаканчика в чистую мерную колбу (см. рис. 4.4). Остатки вещества со стенок воронки и стаканчика смывают дистиллированной водой в мерную колбу и далее наливают воду до $1/4 - 1/3$ объема. Вещество растворяют, перемешивая содержимое колбы вращательными движениями руки, затем доводят объем раствора почти до метки, а последние капли воды до самой метки приливают из бюретки. Раствор считается приготовленным правильно, если **нижний край прозрачной жидкости (нижний край мениска жидкости)** касается

метки сверху (при проверке метку мерной колбы располагают на уровне глаз, рис. 4.3). Колбу закрывают пробкой. Раствор перемешивают, переворачивая колбу 8–10 раз.

Приготовление раствора из более концентрированного раствора. Рассчитывают объем концентрированного раствора известной концентрации, необходимый для приготовления раствора заданной концентрации. Рассчитанный объем концентрированного раствора наливают из бюретки в чистую мерную колбу, затем водой доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Расчет выполняют, исходя из условия, что количество вещества при разбавлении раствора не меняется:

$$n_{\text{В конц}} = n_{\text{В разб}} \cdot \quad (4.9)$$

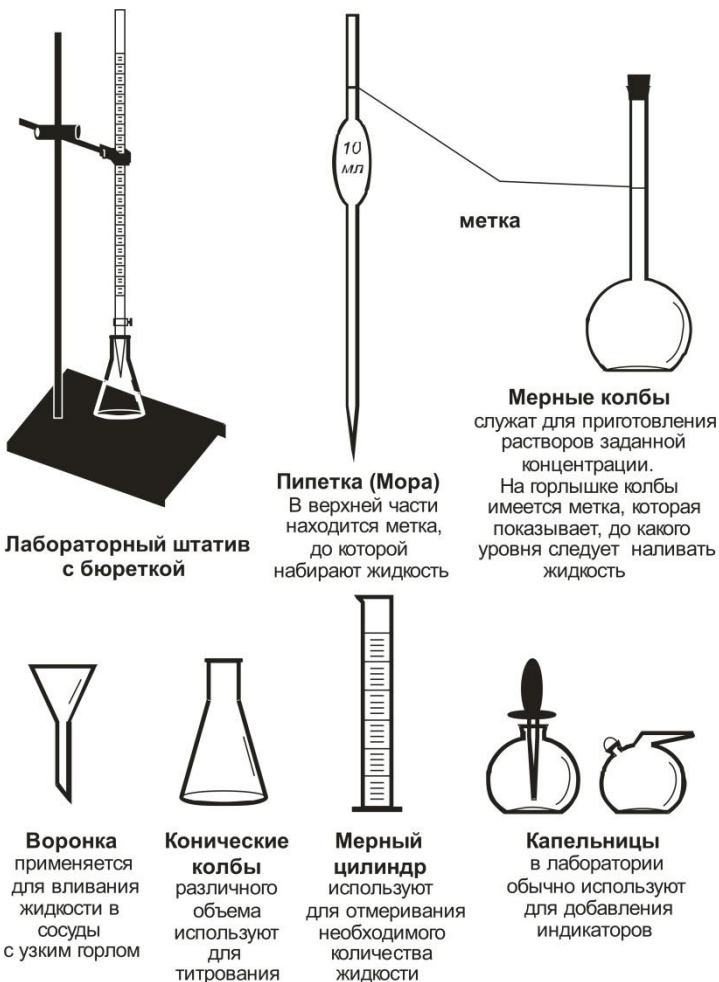


Рис. 4.4. Лабораторное оборудование и посуда для объемного анализа

Если для исходного концентрированного раствора задана молярная концентрация $C_{\text{Вконц}}$, то:

$$C_{\text{Вконц}} V_{\text{Вконц}} = C_{\text{Вразб}} V_{\text{Вразб}} \quad (4.10)$$

$$\text{или} \quad V_{\text{Вконц}} = \frac{C_{\text{Вразб}} V_{\text{Вразб}}}{C_{\text{Вконц}}}$$

Если для исходного концентрированного раствора задана массовая доля ω_B и плотность раствора ρ_B , то

$$n_{\text{Вконц}} = \frac{\omega_{\text{Вконц}} \cdot V_{\text{Вконц}} \cdot \rho_{\text{Вконц}}}{M_B} = n_{\text{Вразб}} \cdot \quad (4.11)$$

Из уравнений (4.10) и (4.11) следует:

$$V_{\text{Вконц}} = \frac{C_{\text{Вконц}} \cdot V_{\text{Вразб}} \cdot M_B}{\omega_{\text{Вразб}} \cdot \rho_{\text{Вконц}} \cdot 1000},$$

где $V_{\text{Вконц}}$, $V_{\text{Вразб}}$ – объемы концентрированного и разбавленного растворов, л; $C_{\text{Вразб}}$ – концентрация разбавленного раствора, моль/л; M_B – молярная масса, г/моль; $\omega_{\text{Вконц}}$ – массовая доля вещества в концентрированном растворе (в долях единицы); $\rho_{\text{Вконц}}$ – плотность концентрированного раствора, г/мл или г/см³.

Отбор пробы раствора для титрования

Для отбора порции раствора определенного вещества (пробы) используют пипетки (см. рис. 4.4). На пипетке указан объем помещающейся в ней жидкости. В пипетку с помощью резиновой груши засасывают немного исследуемого раствора, ополаскивают им пипетку и дают вытечь в другой сосуд. Далее набирают в пипетку раствор немного выше метки и закрывают указательным пальцем верхнее отверстие. Отпуская палец, доводят объем раствора до метки (нижний край жидкости должен касаться метки сверху (см. рис. 4.3)). Раствор переносят в коническую колбу для титрования (см. рис. 4.4), держа пипетку вертикально. Небольшое количество раствора, которое остается в «носике» пипетки, не учитывается.

Титрование

Титрование проводят с помощью бюретки – градуированной цилиндрической стеклянной трубки, на нижней части которой имеется кран или резиновая трубка с зажимом (см. рис. 4.4). Градуировка бюретки показывает объем жидкости обычно с точностью до 0,1 мл. Нулевое деление расположено вверху бюретки. Бюретку заполняют раствором титранта через воронку выше нулевой метки. Затем воронку

снимают. Доводят объем раствора до нулевого деления, сливая избыток жидкости в стаканчик. При заполнении бюретки необходимо следить за тем, чтобы раствор полностью вытеснил из нее пузырьки воздуха (рис. 4.5).

В процессе титрования титрант из бюретки через кран или зажим приливают к пробе раствора определяемого вещества, содержащейся в конической колбе. Скорость слива титранта регулируют таким образом, чтобы зарегистрировать точку стехиометричности, о приближении которой обычно можно



Рис. 4.5. Вытеснение раствором пузырьков воздуха из носика бюретки

узнать по непродолжительным изменениям окраски индикатора при добавлении очередной порции титранта. В этой области концентраций титрант рекомендуется добавлять по каплям. Устойчивое изменение окраски индикатора

при добавлении 1–2 капель титранта указывает на достижение точки стехиометричности. В этой точке по нижнему краю мениска титранта (если раствор титранта прозрачен) определяют его объем, пошедший на титрование. Обычно для определения концентрации титруют не менее трех одинаковых проб исследуемого раствора. При правильном титровании результаты параллельных проб не должны различаться более чем на 0,1 мл.

ОПЫТ 4.1. ТИТРОВАНИЕ КИСЛОТЫ ЩЕЛОЧЬЮ

Определение концентрации соляной кислоты

Выполнение опыта

Приготовление разбавленного раствора HCl. В коническую колбу налейте из бюретки (см. рис. 4.4) 5 мл исходного раствора соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л. Затем добавьте туда же указанное преподавателем количество воды (от 1 до 10 мл) и перемешайте. Определите концентрацию двумя способами, результат сравните.

Титриметрический метод определения концентрации HCl в растворе. В коническую колбу с полученным раствором соляной кислоты добавьте 1–2 капли индикатора метилового оранжевого. По табл. 4.1 проверьте, лежит ли область изменения окраски индикатора в интервале pH от 4 до 10. В кислой среде при pH 3,1–4,4 окраска индикатора красная.

Налейте в бюретку стандартный раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/л (титрант).

Оттитруйте раствор соляной кислоты стандартным раствором гидроксида натрия. В точке стехиометричности окраска индикатора должна быть слабо оранжевой. Если раствор перетитрован, т.е. прилит избыток гидроксида натрия, то среда раствора становится щелочной, а окраска индикатора – желтой. В этом случае титрование повторите.

Запишите объем гидроксида натрия, пошедший на титрование. Экспериментальную концентрацию соляной кислоты C_{HCl} определите в соответствии с законом стехиометрии по уравнению (4.4).

Расчетный метод определения концентрации соляной кислоты. Так как раствор соляной кислоты получен разбавлением исходного раствора HCl ($C_{\text{HCl}_{\text{исх}}} = 0,1$ моль / л), то расчет концентрации следует выполнять, исходя из условия, что количество вещества при разбавлении раствора не меняется:

$$C_{\text{HCl}_{\text{исх}}} \cdot V_{\text{HCl}_{\text{исх}}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}, \quad (4.12)$$

где C_{HCl} – искомая концентрация разбавленного раствора HCl; $V_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}_{\text{исх}}} + V_{\text{H}_2\text{O}}$.

Оформление опыта

Приготовление разбавленного раствора HCl

Раствор соляной кислоты приготовлен разбавлением исходной соляной кислоты дистиллированной водой:

$$C_{\text{HCl}_{\text{исх}}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{HCl}_{\text{исх}}} = 5,0 \text{ мл}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \dots \text{мл}$$

$$V_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}_{\text{исх}}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = \dots \text{мл}$$

Титриметрическое определение концентрации HCl

Реакция нейтрализации: $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Индикатор – метиловый оранжевый; интервал pH изменения окраски индикатора 3,1-4,4; в «кислой» среде – красный цвет, в «щелочной» – желтый цвет.

| | |
|---|--|
| <i>Определяемое вещество</i> – HCl: | <i>Титрант</i> – раствор NaOH |
| $V_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}_{\text{исх}}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = \dots \text{мл}$ | $C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ моль/л}$ |
| $C_{\text{HCl}_{\text{эксп}}} = ?$ | $V_{\text{NaOH}} = \dots \text{мл}$ |

$$C_{\text{HCl}_{\text{эксп}}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$C_{\text{HCl}_{\text{эксп}}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \dots \text{моль/л}$$

Расчетный метод определения концентрации HCl

Так как раствор соляной кислоты получен разбавлением 5 мл 0,1 М раствора HCl водой, то количество вещества HCl в растворе не изменилось. Расчет выполните, используя формулу (4.12):

$$C_{\text{HCl}_{\text{расч}}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}_{\text{исх}}} \cdot V_{\text{HCl}_{\text{исх}}}$$

или
$$C_{\text{HCl}_{\text{расч}}} = \frac{C_{\text{HCl}_{\text{исх}}} \cdot V_{\text{HCl}_{\text{исх}}}}{V_{\text{HCl}}}$$

где $C_{\text{HCl}_{\text{исх}}} = 0,1 \text{ моль/л}$; $V_{\text{HCl}_{\text{исх}}} = 5,0 \text{ мл}$;

$V_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}_{\text{исх}}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = \dots \text{мл}$.

Сравнение результатов титриметрического и расчетного методов

| | |
|---|--|
| $C_{\text{HCl}_{\text{эксп}}} = \dots \text{ моль/л}$ | Относительное отклонение, % $\Delta = \frac{ C_{\text{HCl}_{\text{эксп}}} - C_{\text{HCl}_{\text{расч}}} }{C_{\text{HCl}_{\text{средн}}}} \cdot 100 \%$ |
| $C_{\text{HCl}_{\text{расч}}} = \dots \text{ моль/л}$ | |
| $C_{\text{HCl}_{\text{средн}}} = \frac{C_{\text{HCl}_{\text{эксп}}} + C_{\text{HCl}_{\text{расч}}}}{2}$ | |

Титриметрическое определение массы серной кислоты в растворе

Выполнение опыта

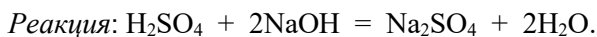
Получите у преподавателя колбу с контрольным раствором H_2SO_4 , массу которой следует определить. Для этого в мерную колбу с контрольным раствором налейте воды до определенного объема по метке и перемешайте.

Отберите пипеткой Мора 10 мл раствора в коническую колбу, добавьте туда же 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и оттитруйте стандартным раствором гидроксида натрия известной концентрации.

Титрование повторите три раза, причем полученные значения объемов не должны различаться более чем на 0,1 мл. По результатам хорошо сходящихся опытов определите среднее значение пошедшей на титрование щелочи. Рассчитайте концентрацию серной кислоты, воспользовавшись формулой (4.4). Зная объем, до которого вы разбавили исходную контрольную пробу, рассчитайте массу (в граммах) серной кислоты в вашей контрольной пробе. Сравните полученный результат с контрольным значением массы H_2SO_4 ($m_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{контр.}}$ получите у преподавателя). Рассчитайте относительную погрешность.

Оформление опыта

Запишите значения объемов израсходованного гидроксида натрия на каждую пробу и определите средний результат. Рассчитайте концентрацию раствора $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и массу $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в контрольном растворе. Определите относительную погрешность опыта [15]. При оформлении опыта придерживайтесь следующих рекомендаций.



Индикатор – метиловый оранжевый; интервал pH изменения окраски индикатора 3,1–3,4; в «кислой» среде – красный цвет, в «щелочной» – желтый цвет.

Точка стехиометричности (эквивалентности) – момент изменения окраски индикатора с красной на оранжевую.

Стехиометрическое (эквивалентное) соотношение количеств веществ –

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{NaOH}}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}} = \frac{1}{2}.$$

Исследуемое вещество – H_2SO_4 , $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = ?$

Объем колбы с исследуемым раствором – ... мл.

Объем пробы исследуемого вещества, $V_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{пробы}} = 10$ мл.

Титрант – раствор NaOH , $C_{\text{NaOH}} = 0,1$ моль/л.

Результаты титрования

кислоты щелочью

$$V_{1\text{NaOH}} = \dots \text{мл}$$

$$V_{2\text{NaOH}} = \dots \text{мл}$$

$$V_{3\text{NaOH}} = \dots \text{мл}$$

$$V_{\text{NaOHср}} = \dots \text{мл}$$

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = ?$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = ?$$

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{2V_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{пробы}}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{колбы}} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

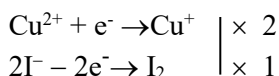
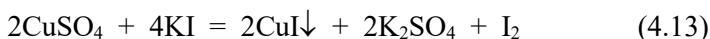
$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{контр}} = \dots \text{г}$$

Относительная погрешность Δ , %

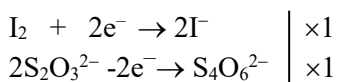
$$\Delta = \frac{|m_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{контр.}} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4}|}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{контр.}}} \cdot 100 \%$$

ОПЫТ 4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И МАССЫ СУЛЬФАТА МЕДИ В КОНТРОЛЬНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ИОДОМЕТРИИ

Метод основывается на окислительно-восстановительной реакции сульфата меди(II) CuSO_4 с иодидом калия KI:



Выделившийся по реакции (4.13) иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия (титрант):



Для индикации точки стехиометричности применяют крахмал, который образует с иодом неустойчивый комплекс синего цвета. Для всех веществ, участвовавших в реакциях (4.14) и (4.13), справедлив закон стехиометрии.

Для реакции (4.13), принимая во внимание формулу (4.4), получим:

$$C_{\text{CuSO}_4} \cdot V_{\text{CuSO}_4} = 2C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} .$$

Для реакции (4.14):

$$2C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} .$$

Отсюда справедливо соотношение:

$$C_{\text{CuSO}_4} \cdot V_{\text{CuSO}_4} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} , \quad (4.15)$$

которое позволяет определить концентрацию контрольного раствора сульфата меди.

Выполнение опыта

Получите у преподавателя мерную колбу с контрольным раствором и доведите объем раствора до метки.

Определите молярную концентрацию и массу сульфата меди CuSO_4 в полученном растворе. Для этого отберите в конические колбы (см. рис. 4.3) две пробы данного раствора. Объем пробы $V_{\text{CuSO}_4} = 10$ мл. Добавьте к каждой пробе 3 мл 1 М раствора серной кислоты и 1 г иодида калия. Навеску иодида калия возьмите на технических весах.

После пятиминутной выдержки выделившийся йод оттитруйте 0,05 моль/л стандартным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сначала без индикатора до слабожелтой окраски раствора, затем прилейте 0,5 – 1,0 мл раствора крахмала и продолжайте титрование до тех пор, пока от одной избыточной капли титруемый раствор не обесцветится. Если результаты параллельных проб различаются более чем на 0,1 мл, титрование повторите.

ВНИМАНИЕ! Так как в результате реакции при данном количестве KI (навеска 1 г KI) образуется осадок CuI , то точку стехиометричности следует фиксировать в тот момент, когда цвет осадка из желтого станет белым.

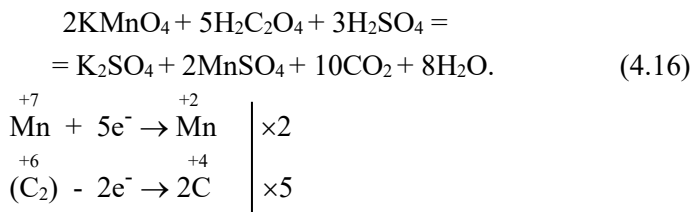
Оформление опыта

Запишите значения израсходованного тиосульфата натрия на каждую пробу и определите средний результат. Рассчитайте молярную концентрацию раствора сульфата меди C_{CuSO_4} , используя формулу (4.15). Определите массу сульфата меди m_{CuSO_4} в контрольной пробе и относительную погрешность опыта. Значение $m_{\text{CuSO}_4\text{контр}}$ получите у преподавателя.

Результаты оформите в соответствии с рекомендациями, приведенными для опыта 4.1.

ОПЫТ 4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И МАССЫ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ В КОНТРОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

Метод основывается на окислительно-восстановительной реакции перманганата калия с щавелевой кислотой. Титруют стандартный раствор щавелевой кислоты раствором перманганата:



Точку стехиометричности реакции определяют по появлению розового окрашивания раствора, обусловленного присутствием ионов MnO_4^- , появляющихся при первой избыточной капле KMnO_4 .

Концентрацию рассчитывают на основании стехиометрического соотношения, вытекающего из уравнения реакции (4.16):

$$5C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = 2C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}. \quad (4.17)$$

Выполнение опыта

Получите у преподавателя контрольный раствор KMnO_4 , объем раствора в колбе доведите дистиллированной водой до метки.

В три конические колбы для титрования (см. рис. 4.3) налейте с помощью пипетки по 10 мл 0,0005 моль/л стандартного раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Прилейте в каждую колбу по 6 мл 1,0 моль/л раствора H_2SO_4 .

Нагрейте колбы с растворами щавелевой кислоты до 70–80 °С (до появления паров над растворами).

Заполните контрольным раствором перманганата калия бюретку. Оттитруйте стандартный раствор щавелевой кислоты определяемым раствором перманганата калия до появления устойчивой бледно-розовой окраски.

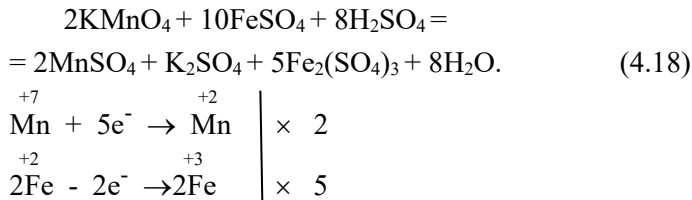
Оформление опыта

Запишите значения объемов перманганата калия KMnO_4 и определите средний результат. Рассчитайте концентрацию раствора KMnO_4 , используя формулу (4.17). Определите массу перманганата калия m_{KMnO_4} в контрольной пробе и относительную погрешность опыта. Значение $m_{\text{KMnO}_4\text{контр.}}$ получите у преподавателя.

Результаты оформите в соответствии с рекомендациями (см. оформление опыта 4.1).

ОПЫТ 4.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И МАССЫ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II) В КОНТРОЛЬНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ПЕРМАНГНАТОМЕТРИИ

Метод основывается на окислительно-восстановительной реакции сульфата железа(II) FeSO_4 с перманганатом калия KMnO_4 :



Точку стехиометричности определяют по появлению розового окрашивания, обусловленного присутствием избыточных ионов MnO_4^- . Расчет выполняют на основании стехиометрического соотношения количеств веществ, вступающих в реакцию (4.18):

$$5C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = C_{\text{FeSO}_4} \cdot V_{\text{FeSO}_4}. \quad (4.19)$$

Выполнение опыта

Получите у преподавателя мерную колбу с контрольным раствором сульфата железа(II) FeSO_4 и доведите водой объем раствора до метки.

Отберите для титрования три пробы раствора сульфата железа объемом $V_{\text{FeSO}_4} = 10$ мл. Добавьте в каждую пробу по 6 мл 1 М раствора серной кислоты H_2SO_4 .

Заполните бюретку стандартным раствором перманганата калия (0,02 моль/л). Оттитруйте пробы контрольного раствора FeSO_4 стандартным раствором KMnO_4 до возникновения устойчивой бледно-розовой окраски, обусловленной присутствием ионов MnO_4^- , появляющихся при первой избыточной капле KMnO_4 .

Оформление опыта

Запишите значения объемов перманганата калия KMnO_4 и определите средний результат. Рассчитайте концентрацию раствора сульфата железа, используя формулу (4.19). Определите массу сульфата железа m_{FeSO_4} в контрольной пробе и относительную погрешность опыта.

Значение $m_{\text{FeSO}_4 \text{ контр.}}$ получите у преподавателя. Опыт оформите в соответствии с рекомендациями (см. опыт 4.1).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие способы выражения концентрации вы знаете?
2. Запишите закон стехиометрии. Дайте определение точки стехиометричности (эквивалентности).
3. Какие методы титриметрии вы знаете? Какие реакции лежат в их основе?
4. Что такое проба? Приведите возможные причины неправильного отбора пробы исследуемого раствора.

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Цель работы: ознакомление с некоторыми физико-химическими методами определения концентрации вещества. Определение концентрации и массы вещества в контрольном растворе двумя методами: фотоколориметрией и титриметрией или потенциометрией и титриметрией.

Приборы и реактивы: колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2, рН-метр-милливольтметр рН-150МИ, магнитная мешалка ММ-3, весы лабораторные ВЛТК-500, электроды (хлорсеребряный ЭВЛ-1193, электрод стеклянный комбинированный ЭСК-10603, платиновый), бюретки на 25 мл, пипетки на 10 мл, мерные колбы на 50-100 мл, стеклянные стаканчики на 50 мл и 250 мл, штативы железные.

Исходные растворы для фотоколориметрии: перманганат калия (0,001 М раствор в 0,025 М серной кислоте), сульфат меди (0,1 М раствор в 0,025 М серной кислоте), йод (0,001 М раствор I_2 , содержащий 30 г/л иодида калия), растворы титрантов: тиосульфат натрия (0,1 М), соляная кислота (0,1 М), перманганат калия (0,02 М).

Контрольные растворы: сульфат меди (1 М в 0,25 М серной кислоте), перманганат калия (0,05 М раствор в 0,25 М серной кислоте), сульфат железа(II) (0,5 М), раствор иода (0,01 М, содержащий 30 г/л KI).

ОПЫТ 5.1. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ

При прохождении света через слой вещества интенсивность светового потока J_0 уменьшается до значения J вследствие поглощения (в случае истинных растворов при относительном измерении поглощения отражением и рассеиванием можно пренебречь). Зависимость ин-

тенсивности светового потока, прошедшего через слой растворенного вещества (J), от интенсивности падающего потока света (J_0), концентрации окрашенного вещества (C , моль/л) и толщины слоя раствора (l , см) определяется *законом Бугера–Ламберта–Бера*, который называется *основным законом светопоглощения* и лежит в основе большинства фотометрических методов анализа: $J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l}$.

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора D прямо пропорциональна молярному коэффициенту светопоглощения ϵ_{λ} , концентрации поглощающего вещества C и толщине слоя раствора l :

$$D = \lg(J_0 / J) = \epsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l,$$

где ϵ_{λ} – молярный коэффициент светопоглощения для монохроматического излучения с длиной волны λ (при использовании спектрофотометра). Для полихроматического света (при использовании фотокolorиметра) вместо ϵ_{λ} берут среднее значение молярного коэффициента светопоглощения $\bar{\epsilon}$ для данного светофильтра (для данной длины волны λ).

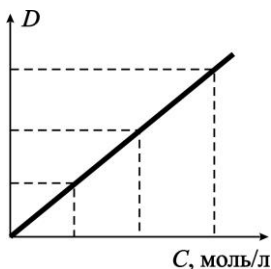


Рис. 5.1. Зависимость оптической плотности от концентрации раствора (градуировочный график)

При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации (при постоянном значении l) получается прямая линия. Эта прямая проходит через начало координат, если отсутствуют поглощение света растворителем и систематические погрешности (рис. 5.1).

Фотометрические методы определения концентрации растворов основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартными и исследуемыми растворами. Стандартный раствор – раствор с известной концентрацией определяемого вещества. Степень поглощения света измеряют с помощью фотокolorиметров или спектрофотометров. Из-

мерение оптической плотности D стандартного и исследуемого окрашенных растворов всегда проводят по отношению к раствору сравнения, оптическую плотность которого принимают равной нулю («нулевой» раствор). В качестве «нулевого» раствора обычно используют растворитель или раствор, содержащий все компоненты стандартного раствора, кроме окрашенного вещества, концентрация которого определяется. Если все компоненты раствора сравнения, кроме определяемого, бесцветны, то в качестве «нулевого» раствора можно использовать дистиллированную воду.

При фотометрическом определении концентрации вещества часто используют метод градуировочного графика. По результатам фотометрирования стандартных растворов окрашенных веществ по отношению к «нулевому» раствору строят линейный градуировочный график $D = f(C)$ (рис. 5.1), а затем по значению оптической плотности исследуемого раствора определяют его концентрацию.

Выполнение опыта

1. Внимательно ознакомьтесь с принципом действия фотоколориметра КФК-2 и правилами работы на нем. Принципиальная оптическая блок-схема однолучевого фотоколориметра КФК-2 представлена на рис. 5.2.

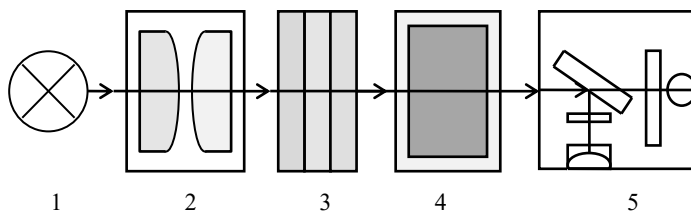


Рис. 5.2. Принципиальная оптическая блок-схема КФК:

- 1 – источник света; 2 – система линз; 3 – система светофильтров;
4 – кювета с раствором; 5 – система фотоприемников

1. Изучите положение и назначение ручек прибора (рис. 5.3). Ознакомьтесь со шкалой регистрирующего прибора КФК-2. Шкала оцифрована в делениях пропускания света ($T = J/J_0$; 0–100 %) и оптической плотности (D , 0–1,3). Допускаемое значение абсолютной погрешности КФК-2 – 1 %.

2. Приготовьте прибор к работе: включите прибор тумблером «Сеть», прогрейте прибор 15 мин, установите ручку прибора в положение, необходимое для измерения оптической плотности данного исследуемого раствора (табл. 5.1).

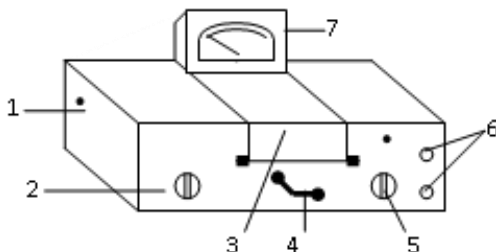


Рис. 5.3. Общий вид прибора КФК-2:

1 – тумблер «Сеть», 2 – рукоятка ввода цветных светофильтров, 3 – кюветное отделение (на две кюветы), 4 – рукоятка перемещения кювет с растворами (стандартным, исследуемым или нулевым), 5 – рукоятка «чувствительность» (ввод фотоприемников в световой поток), 6 – рукоятки («Грубо», «Точно») настройки прибора на 100 %-е пропускание (оптическая плотность «0»), 7 – микроамперметр

Таблица 5. 1

| Исследуемый раствор | Раствор перманганата калия | Раствор сульфата меди | Раствор иода |
|---|---|---|------------------|
| «Нулевой» раствор | 0,025 М H ₂ SO ₄ | 0,025 М H ₂ SO ₄ | KI (30 г/л) |
| Длина волны цветного светофильтра, нм | 540 | 750 | 400 |
| «Чувствительность» | 1 | 2 | 2 |
| Рабочая длина кюветы <i>l</i> , см | 1 | 1 | 1 |
| Концентрация исходного раствора для приготовления стандартных растворов, моль/л | 10 ⁻³ | 10 ⁻¹ | 10 ⁻³ |

3. Приготовьте серию стандартных окрашенных растворов (не менее четырех) с различной концентрацией определяемого вещества.

Для этого в стеклянные стаканчики отмерьте из бюреток соответствующие объемы исходного раствора и растворителя («нулевого» раствора) – табл. 5.2.

Таблица 5.2

| Номер стаканчиков | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Объем исходного раствора, мл | – | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Объем растворителя («нулевого» раствора), мл | 10 | 9 | 8 | 6 | 4 | 2 | 0 |
| Концентрация стандартного раствора, моль/л: | | | | | | | |
| а) KMnO_4 , I_2 ; | – | $1 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-4}$ | $8 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| б) CuSO_4 | – | $1 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $4 \cdot 10^{-2}$ | $6 \cdot 10^{-2}$ | – | – |

4. Измерьте оптическую плотность стандартных растворов. В одно из гнезд кюветодержателя установите кювету с «нулевым» раствором, а в другое гнездо – кювету с окрашенным анализируемым раствором. Рукояткой перемещения кювет 4 установите на пути светового потока кювету с «нулевым» раствором. Закройте крышку кюветного отделения, проверьте положение ручек прибора («светофильтр», «чувствительность») и рукояткой 6 (установка «100»; «Грубо»; «Точно») установите стрелку амперметра по шкале оптической плотности (D) на «0». Затем рукояткой 4 на пути светового потока поместите кювету со стандартным или исследуемым раствором и снимите показания прибора (при закрытой крышке кюветного отделения). По аналогии измерьте оптическую плотность всех растворов. *В процессе измерения постоянно проверяйте положение «0» по «нулевому» раствору.* Результаты занесите в табл. 5.3.

5. Получите у преподавателя задание (исследуемый раствор, концентрацию которого нужно определить). Доведите водой объем исследуемого раствора до метки, перемешайте и определите его оптическую плотность.

Для исключения случайных ошибок и получения достоверных данных рекомендуется не ограничиваться единичным измерением и соблюдать следующие правила:

- стенки кювет должны быть чистыми и сухими (при необходимости протрите стенки фильтровальной бумагой);
- держать кювету можно только за боковые грани или ребра;
- перед заполнением кюветы раствором ополосните ее этим же раствором;
- уровень раствора в кювете должен быть не ниже специальной риски на стенке кюветы;
- крышка кюветного отделения должна быть плотно закрыта.

6. Постройте график зависимости оптической плотности стандартных растворов от концентрации ($D=f(C)$). По градуировочному графику определите концентрацию (C , моль/л) исследуемого раствора.

7. Для сравнения определите концентрацию исследуемого раствора методом титриметрии. Выполнение этой части работы проведите в соответствии с рекомендациями к работе 4 (опыты 4.2– 4.4).

Оформление опыта

Фотоколометрическое определение концентрации раствора

Исследуемый раствор –
 «Нулевой» раствор (растворитель) –
 Длина волны цветного светофильтра λ , нм –
 «Чувствительность» –

1. Результаты фотометрирования стандартных растворов.

Таблица 5.3

| Номера проб | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация стандартных окрашенных растворов, моль/л | | | | | | |
| Оптическая плотность стандартных растворов, D | | | | | | |

2. Постройте градуировочный график и определите концентрацию исследуемого раствора:

оптическая плотность исследуемого раствора –

концентрация исследуемого раствора

(по градуировочному графику), моль/л –

3. Приведите результаты титриметрического определения концентрации исследуемого соединения. При выполнении этой части работы воспользуйтесь рекомендациями к работе 4 (опыты 4.2 – 4.4), а при оформлении – следующей схемой:

3.1. напишите уравнение взаимодействия определяемого вещества (В) и титранта (Т). Расставьте коэффициенты и запишите уравнение стехиометрических соотношений;

3.2. запишите результаты титрования:

объем раствора пробы В, взятой на титрование –,

объем титранта Т, пошедший на титрование –

3.3. рассчитайте молярную концентрацию раствора В, пользуясь законом стехиометрии:

$$v_T \cdot C_B \cdot V_B = v_B \cdot C_T \cdot V_T.$$

4. Рассчитайте массу вещества в контрольной пробе и относительную погрешность определения массы (Δ , %) методом фотоколориметрии и титриметрии. Контрольное значение массы вещества в исследуемом растворе узнайте у преподавателя.

ОПЫТ 5.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Потенциометрическое титрование – вариант титриметрического анализа, в котором точку стехиометричности устанавливают по изменению потенциала индикаторного электрода. Вблизи точки стехиометричности происходит резкое изменение потенциала индикаторного электрода.

В исследуемый раствор помещают индикаторный электрод и электрод сравнения. *Потенциал индикаторного электрода меняется в зависимости от изменения концентрации определяемых ионов.* Потенциал электрода сравнения имеет постоянное значение. В процессе определения измеряют электродвижущую силу (ЭДС) полученной

гальванической системы. В качестве электрода сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод $\text{Ag} | \text{AgCl}_{\text{тв}} | \text{KCl}_{\text{нас}}$. Его контактный полуэлемент представляет собой серебряную проволоку с нанесенным на нее слоем хлорида серебра, опущенную в насыщенный раствор KCl. Потенциал полуэлемента согласно уравнению Нерста:

$$E_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}} = E^0_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}} - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-).$$

Отсюда видно, что потенциал электрода сравнения имеет постоянное значение, так как концентрация ионов хлора Cl^- в насыщенном растворе является постоянной величиной (при постоянной температуре).

Электроды подключают к рН – метру-милливольтметру.

В процессе титрования сначала постепенно изменяется ЭДС системы. Наступление момента стехиометричности характеризуется резким изменением потенциала (скачок потенциала).

Потенциометрическое титрование делят на следующие виды:

1) кислотно-основное; 2) окислительно-восстановительное; 3) с образованием малорастворимых соединений; 4) с образованием комплексных соединений. Индикаторный электрод выбирают в зависимости от реакции, протекающей при титровании.

В кислотно-основном титровании обычно используют стеклянный комбинированный электрод в качестве индикаторного. При погружении электрода в анализируемый раствор на поверхности стекла происходит обмен ионами. Ионы, входящие в состав стекла (K^+ , Na^+ , Li^+), обмениваются с катионами H^+ раствора. В результате установившегося равновесия на границе электрода с раствором возникает скачок потенциала, величина которого зависит от активности ионов водорода.

При титровании по методу окисления – восстановления применяют платиновый электрод. В растворе, содержащем окисленную и восстановленную формы вещества, на платиновом электроде возникает потенциал данной окислительно-восстановительной пары.

Величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм вещества, которые в свою очередь меняются в процессе титрования.

Для установления конечной точки титрования строят кривую титрования – зависимость ЭДС (E, B) от объема титранта (рис. 5.4). Находят точку перегиба кривой титрования (точку стехиометричности). Ордината точки перегиба соответствует потенциалу индикаторного электрода в конце титрования, абсцисса – объему титранта $V_{\text{экв}}$ в точке стехиометричности.

В кислотно-основном титровании кривую потенциометрического титрования строят, как правило, в координатах рН – объем прибавленного титранта V_T . Данная кривая имеет явно выраженный перелом в точке стехиометричности, так как в этом случае при добавлении незначительного избытка кислоты или основания резко меняется значение рН раствора (см. работу 4, пример 4.1).

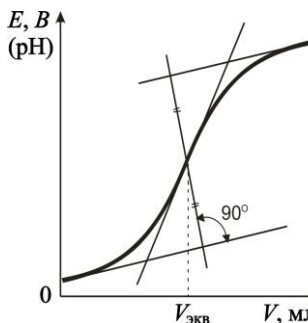


Рис. 5.4. Кривая потенциометрического титрования

Техника эксперимента и правила работы на рН-метре-милливольтметре

Прибор *рН-метр-милливольтметр* предназначен для определения водородного показателя среды (рН) и окислительно-восстановительного потенциала электрода. Действие прибора основано на измерении разности потенциалов (ЭДС) гальванического элемента, состоящего из двух электродов – индикаторного и электрода сравнения, помещенных в исследуемый раствор. Электрод сравнения – это электрод с постоянным значением потенциала, например, **хлорсеребряный**, по отношению к которому измеряется потенциал индикаторного электрода. В качестве индикаторного электрода при измерении рН раствора используют комбинированный стеклянный электрод, при измерении ЭДС – платиновый электрод.

В данной работе для измерения рН и ЭДС использовали высокоомный рН-метр (рН-150МИ) и комбинированный стеклянный электрод, который встроен электрод хлорсеребряный электрод сравнения (рис. 5.5).

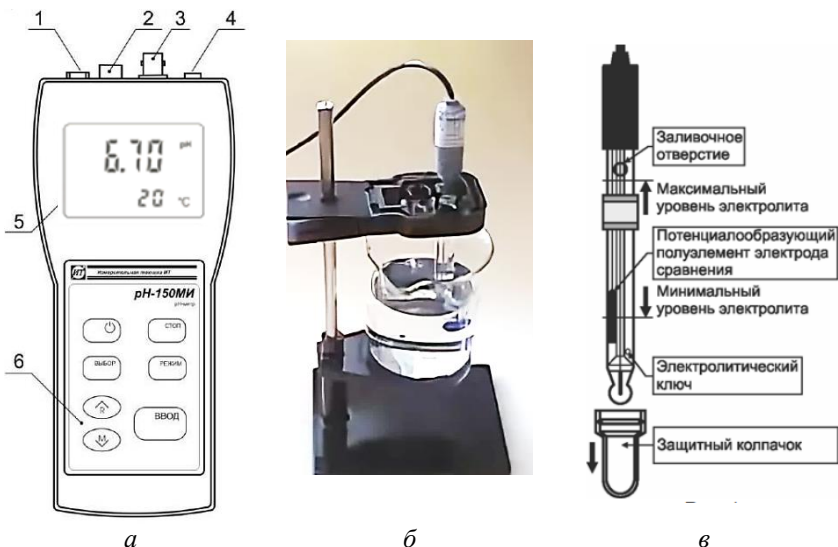


Рис. 5.5. Схема установки: а – рН метр (рН 150 ми); б – поворотный столик с измерительной ячейкой; в – комбинированный электрод для измерения рН.

Выполнение опыта

- Изучите положение и назначение ручек рН-метра (подробно по инструкции: <https://it.nt-rt.ru/images/manuals/pH-150MI.pdf> (пункты 1-5)):
 - Гнездо для подключения блока сетевого питания (6-14 V);
 - Разъем «сравн.» – для подключения электрода сравнения;
 - Разъем «изм.» – для подключения комбинированного или измерительного электрода;
 - Разъем «ТД» – для подключения датчика температуры;
 - Жидкокристаллический дисплей.
 - Панель управления.
- Включите прибор.
- Прогрейте прибор в течение 15 мин.

4. Проверьте положение ручки переключателя рода работ: положение» рН» или «Е». (табл. 5.4).

Таблица 5.4

| Исследуемый (контрольный) раствор | Раствор гидроксида натрия | Раствор сульфата меди | Раствор сульфата железа(II) |
|--|---------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Род работ | рН | ЭДС | ЭДС |
| Диапазон измерения: начало / окончание | $9 \div 14$ / $-1 \div 4$ | $-1 \div 4$ | $4 \div 9$ / $9 \div 14$ |

5. Бюретку заполните титрантом до нулевой отметки.

6. Получите мерную колбу вместимостью 50 или 100 мл с исследуемым раствором. Доведите объем раствора дистиллированной водой до метки. Перенесите пипеткой 10 мл раствора в стакан для титрования. Добавьте столько дистиллированной воды, чтобы полностью покрыть рабочую поверхность электрода. Опустите электрод в исследуемый раствор. Убедитесь, что прокол, который является электролитическим ключом в комбинированном электроде и осуществляет электрический контакт внутреннего и внешнего исследуемого растворов, погружен в раствор не менее чем на 16 мм. Включите магнитную мешалку.

7. Проведите ориентировочное титрование исследуемого раствора. Из бюретки по 0,5–1,0 мл прилейте раствор титранта в стакан с исследуемым раствором, измерьте значения рН (ЭДС) после прибавления каждой порции титранта. Результаты измерений запишите в таблицу. В точке стехиометричности наблюдается резкое изменение рН или ЭДС (скачок). *Титрование продолжайте и после скачка, прибавляя 3 – 4 порции по 0,5÷1,0 мл титранта.*

По ориентировочному титрованию установите область, в пределах которой находится точка стехиометричности.

8. Проведите точное титрование в границах области стехиометрии, установленной при ориентировочном титровании. Приготовьте новую пробу исследуемого раствора. Промытые дистиллированной водой электроды опустите в стакан с исследуемым раствором. Измерьте рН (ЭДС) при нулевом объеме титранта (сравните с предыдущим зна-

чением). Прилейте из бюретки такой объем титранта, чтобы примерно на 1 мл не достичь границы области, в которой находится точка стехиометричности (скачок рН или ЭДС).

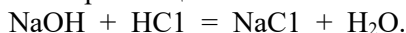
В области скачка титрант приливайте по 0,1 мл. После скачка рН (ЭДС) добавьте не менее 1 мл титранта по 0,1 мл. Показания снимайте при установившемся значении рН (ЭДС) прибора.

9. Результаты титрования запишите в таблицы. Постройте кривую титрования $pH = f(V_{HCl})$. Определите точку стехиометричности и соответствующий ей объем титранта V_T .

10. Для сравнения определите концентрацию исследуемого раствора обычным титриметрическим методом, фиксируя точку стехиометричности соответствующими индикаторами. При выполнении этой части работы и оформлении опытов руководствуйтесь рекомендациями к работе 4 (опыты 4.1–4.4).

Определение содержания гидроксида натрия в растворе

Опыт основывается на реакции соляной кислоты HCl с гидроксидом натрия NaOH. На кривые титрования есть одна точка стехиометричности в реакции нейтрализации:



Вблизи точки стехиометричности наблюдается резкое изменение величины рН, которое позволяет определить объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование гидроксида натрия.

Выполнение опыта

Заполните бюретку раствором титранта – стандартным раствором соляной кислоты (0,1 моль/л).

Получите у преподавателя колбу с контрольным раствором гидроксида натрия и доведите объем раствора до метки. Отберите пипеткой 10 мл раствора и перенесите в стакан для титрования (объем стакана 250 мл). Добавьте в стакан дистиллированной воды до метки.

Титрование (ориентировочное и точное) проведите в узком диапазоне шкалы: сначала $9 \div 14$, а затем $4 \div 9$ и $-1 \div 4$.

Результаты титрования запишите в таблицы. Постройте кривую титрования $pH = f(V_{HCl})$.

Определите точку стехиометричности и соответствующий ей объем титранта V_{HCl} .

Рассчитайте концентрацию и массу гидроксида натрия в контрольном растворе, используя следующие формулы:

$$C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = C_{HCl} \cdot V_{HCl} ,$$

$$m_{NaOH_{\text{эксп}}} = C_{NaOH} \cdot V_{\text{колбы}} \cdot M_{NaOH} .$$

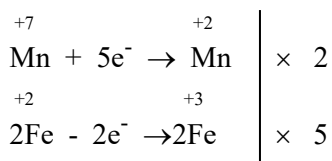
Определите концентрацию исследуемого раствора обычным титриметрическим методом, фиксируя точку стехиометричности по индикатору метиловому оранжевому. При выполнении этой части работы руководствуйтесь рекомендациями к работе 4 (опыт 4.1).

Рассчитайте относительную погрешность определения массы гидроксида натрия (Δ , %) методом потенциометрии и титриметрии (см. работу 4). Контрольное значение массы NaOH в исследуемом растворе узнайте у преподавателя.

Опыт оформите в соответствии с рекомендациями, приведенными ниже.

Определение содержания сульфата железа(II) в растворе

Опыт основывается на окислительно-восстановительной реакции сульфата железа(II) $FeSO_4$ с перманганатом калия $KMnO_4$:



Электрод сравнения – хлорсеребряный, заполненный насыщенным раствором хлорида калия. Индикаторный электрод – платиновый. ЭДС гальванической цепи, состоящей из двух электродов, равна разности потенциалов этих двух электродов.

До точки стехиометричности работает гальванический элемент



а после точки стехиометричности –



Выполнение опыта

Получите колбу с раствором сульфата железа(II). Доведите дистиллированной водой объем раствора в колбе до метки и тщательно перемешайте.

В стакан отберите пипеткой 10 мл исследуемого раствора, добавьте 5 мл 2 М серной кислоты, прилейте дистиллированную воду до метки.

В качестве титранта используйте стандартный 0,02 М раствор перманганата калия KMnO_4 .

Измерения проведите по шкале «+мВ» в интервале 4÷9, а далее в интервале 9÷14.

В точке стехиометричности происходит резкое изменение ЭДС, меняется окраска раствора.

Постройте график $E = f(V_{\text{KMnO}_4})$, определите точку стехиометричности и соответствующий ей объем титранта V_{KMnO_4} .

Определите концентрацию сульфата железа в растворе и массу сульфата железа в контрольной пробе, используя уравнения:

$$\begin{aligned} 5C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} &= C_{\text{FeSO}_4} \cdot V_{\text{FeSO}_4} \text{ ,} \\ m_{\text{FeSO}_4\text{эксп}} &= C_{\text{FeSO}_4} \cdot V_{\text{колбы}} \cdot M_{\text{FeSO}_4} \text{ .} \end{aligned}$$

Оформление опыта

Потенциометрическое определение содержания NaOH (или FeSO_4) в контрольном растворе

1. Укажите метод потенциометрического титрования, используемый в данном опыте. Приведите уравнение реакции.
2. Укажите определяемое вещество (В).

3. Укажите титрант (Т) и его концентрацию.
4. Укажите объем колбы с контрольным раствором и объем пробы контрольного раствора, взятый на титрование.
5. Запишите результаты титрования в виде таблиц для ориентировочного и точного титрования.

| | |
|-------------------------|--|
| Объем титранта V , мл | |
| E , мВ или рН | |

6. По экспериментальным данным постройте кривые титрования $\text{pH} = f(V)$ или $E = f(V)$. По кривой титрования найдите точку перегиба, т.е. точку стехиометричности и соответствующий ей объем титранта V_T .

7. Определите концентрацию вещества C_B и его массу в контрольном растворе m_B , используя формулы, указанные в разделе «Выполнение опыта».

8. Приведите результаты титриметрического определения концентрации исследуемого раствора и массы вещества по схеме, указанной в разделе «Опыт 4.2. Оформление опыта».

9. Сравните результаты определения массы вещества в растворе двумя методами, рассчитайте относительную погрешность (Δ , %). Контрольное значение массы вещества $m(B)_{\text{конт.}}$ в исследуемом растворе узнайте у преподавателя.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите примеры зависимости физических свойств от химического состава веществ, которые могут быть использованы в качестве аналитического сигнала.
2. Приведите закон Бугера–Ламберта–Бера.
3. Приведите примеры систематических и случайных источников ошибок фотоколориметрического и потенциометрического методов анализа.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: изучение влияния различных факторов на химическое равновесие в водных растворах и расчет констант равновесия по экспериментальным данным.

Приборы и реактивы: рН-метр-милливольтметр рН-150МИ, электрод стеклянный комбинированный ЭСК-10603, бюретки на 25 мл, пипетки на 10 мл, мерный цилиндр на 10 мл, стаканчики на 50 мл, пробирки, электроплитка, термостат.

Адипиновая кислота (0,08; 0,025; 0,008 М), уксусная кислота (0,01; 0,025; 0,05 М), дихромат калия (0,1 М), серная кислота (1,0 М), гидроксид натрия (0,5 М), нитрат свинца (0,1 М), тиоцианат калия (0,01 и 0,2 М), ортофосфат натрия (0,1 М), иодид калия (0,2 М), хлорид железа(III) (концентрированный раствор), карбонат натрия (0,1 М), сульфат натрия (0,1 М), силикат натрия (0,1 М), хлорид алюминия (0,1 М), сульфат цинка (0,1 М).

Химическое равновесие – состояние динамического равновесия обратимых реакций. В состоянии химического равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции:



где v_i – стехиометрические коэффициенты компонентов реакции.

Химическое равновесие характеризуется законом действующих масс (ЗДМ), который выражается константой равновесия. Констант

равновесия (закон действующих масс) может быть записана через активные активности (a_i), равновесные концентрации (C_i)¹, равновесные парциальные давления (p_i) и т.д. Например, для реакции (6.1):

$$K_a = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} = \text{const} \quad (6.2)$$

$$K_C = \frac{C_C^{v_C} \cdot C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}} = \text{const} \quad (6.3)$$

$$K_p = \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} = \text{const}$$

Как правило, для разбавленных растворов используют константу, выраженную через концентрации (K_C), а для газовых реакций – через парциальные давления (K_p). Константы, выраженные разными способами, не равны друг другу ($K_a \neq K_C \neq K_p$). Величина константы зависит от химической природы компонентов системы и от температуры и может быть как больше «1» (равновесие смещено в сторону продуктов), так и меньше «1» (равновесие смещено в сторону исходных веществ). ***Под действием внешних факторов равновесные активности (концентрации, давления) компонентов системы могут меняться, однако их соотношение, т.е. константа равновесия, всегда остается постоянной при постоянной температуре.***

Константу равновесия можно рассчитать не только по равновесному составу, но и по термодинамическим данным. Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса данной реакции ($\Delta_r G_T^0$) соотношением

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K \quad (\text{уравнение изотермы химической реакции}),$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;
 T – абсолютная температура, K .

¹ Равновесные концентрации в литературе для большей однозначности вместо C_A , C_B и т.п. могут обозначаться $[A]$, $[B]$, ..., \tilde{C}_A , \tilde{C}_B ...

По величине константы равновесия обратимого процесса судят о направлении реакции, соотношении концентраций продуктов и исходных веществ, о степени превращения исходных веществ в продукты.

Химическое равновесие зависит от условий протекания реакции. Знание данных закономерностей необходимо при выборе условий смещения процесса в заданном направлении. Смещение равновесия подчиняется принципу Ле Шателье. **Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие (изменить концентрацию, давление, температуру), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая противодействует этому воздействию.**

ОПЫТ 6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ И КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

При диссоциации слабого электролита (слабой кислоты или слабого основания) в растворе устанавливается химическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. **Это равновесие** подчиняется закону действующих масс и **характеризуется** константой равновесия, называемой **константой диссоциации**.

Потенциометрический метод измерения рН раствора слабого электролита (кислоты или основания) дает возможность рассчитать константу диссоциации, так как позволяет экспериментально определять равновесную концентрацию ионов H^+ и OH^- .

Для слабого основания $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$$K_a = \frac{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{NH}_4^+}}{a_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_{\text{NH}_4^+}}{\gamma_{\text{NH}_4\text{OH}}},$$

где a_i и C_i – равновесные активности и концентрации компонентов; γ_i – молярные коэффициенты активности компонентов равновесного процесса, γ_i в этом опыте можно принять равным «1» в связи с тем, что опыт проводится с разбавленными растворами электролитов. В

этом случае, учитывая, что равновесные концентрации ионов NH_4^+ и OH^- равны, получим:

$$K_a \approx K_C = \frac{C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_0 - \alpha \cdot C_0},$$

где C_0 – начальная концентрация электролита, $\alpha = C_{\text{OH}^-} / C_0$ – степень диссоциации.

Так как для слабого электролита $\alpha \cdot C_0 \ll 1$, то

$$K_C = K_D = C_{\text{OH}^-}^2 / C_0.$$

Для слабой кислоты, например $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$,

$$K_a \approx K_C = K_D = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{C_{\text{H}^+}^2}{C_0 - \alpha \cdot C_0} \approx \frac{C_{\text{H}^+}^2}{C_0}.$$

Константа диссоциации и степень диссоциации слабого электролита связаны между собой законом разбавления Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_0}}.$$

Выполнение опыта

1. Внимательно ознакомьтесь по инструкции с принципом действия рН-метра-милливольтметра рН-150МИ и правилами работы на нем (лабораторная работа №5, рис. 5.5).

Инструкция к рН-метру: <https://it.nt-rt.ru/images/manuals/pH-150MI.pdf> (пп. 1–5).

2. Включите прибор.

3. Прогрейте прибор в течение 15 мин.

4. Проведите ориентировочное измерение рН исследуемого раствора. Для этого налейте в сухой стаканчик анализируемый раствор, отведите поворотный столик (рис. 5б) в сторону, погрузите стеклянный комбинированный электрод (рис. 5в) в раствор, верните поворотный столик в прежнее положение. Снимите показания по шкале «1–

14». Перед каждым погружением электродов в анализируемый раствор (в этом и следующих случаях) их необходимо тщательно промывать дистиллированной водой и удалять избыток воды фильтровальной бумагой.

5. Проверьте правильность настройки рН-метра-милливольтметра по «буферному» раствору, значение рН которого лежит в рабочем диапазоне, т.е. близко по значению к величине рН исследуемых растворов. «Буферный» раствор – это раствор с известным и постоянным значением рН. При работе с растворами уксусной и адипиновой кислотами CH_3COOH и $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ для настройки рН-метра используют «буферный» раствор со значением рН=3,56. Налейте в сухой стаканчик «буферный» раствор и проведите измерение. Если показания прибора не соответствуют значению рН «буферного» раствора, сообщите преподавателю.

Адипиновая кислота – это двухосновная предельная карбоновая кислота

6. Выполните точные измерения рН исследуемых растворов, соблюдая правила работы на рН-метре. Электролит и концентрации его растворов задаются преподавателем.

Концентрации исследуемых растворов (C_0), моль/л:

$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$: 0,008; 0,025; 0,08

CH_3COOH : 0,01; 0,025; 0,05

7. Промойте электроды после измерений и погрузите их в стаканчик с дистиллированной водой.

Оформление опыта

1. Запишите уравнение диссоциации слабого электролита и выражения для константы и степени диссоциации.

2. Заполните табл. 6.1, рассчитав необходимые величины. Справочные значения констант диссоциации для $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ и CH_3COOH равны соответственно $3,9 \cdot 10^{-5}$ (K_{d1}) и $1,74 \cdot 10^{-5}$.

3. Постройте график зависимости $\alpha_{\text{теор}}$, $\alpha_{\text{эксп}}$ от концентрации раствора C_0 (на одном рисунке). Почему степень электролитической диссоциации при разбавлении раствора увеличивается?

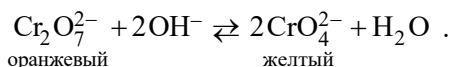
Таблица 6.1

| № п/п | Концентрация электролита C_0 , моль/л CH_3COOH или $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ | рН | C_{H^+} | Константа диссоциации | | Степень диссоциации | |
|----------|---|----|------------------|--------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| | | | | $K_{\text{эксп}}$ | $K_{\text{справ.}}$ | $\alpha_{\text{эксп}}$ | $\alpha_{\text{теор}}$ |
| 1 | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | |

4. На основании полученных экспериментальных данных запишите вывод, подчиняется ли диссоциация слабого электролита закону действующих масс для равновесия. При ответе учтите, что погрешность определения константы равновесия по данной методике и с применением данного оборудования составляет примерно 25 %.

ОПЫТ 6.2. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

В растворах соединений хрома(VI) в зависимости от среды устанавливается равновесие между дихромат-ионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и хромат-ионом CrO_4^{2-} :



По изменению цвета раствора можно судить о смещении равновесия в ту или иную сторону в зависимости от концентрации реагентов.

Выполнение опыта

В пробирку налейте 0,5 мл раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и добавьте 3–5 капель раствора гидроксида калия KOH . Пробирку осторожно встряхните для перемешивания растворов и отметьте цвет раствора, сравнив его с исходным. Затем в эту же пробирку добавьте

3–5 капель раствора серной кислоты H_2SO_4 и вновь отметьте цвет раствора.

Оформление опыта

1. Запишите молекулярное и ионное уравнения равновесного процесса, выражение для константы равновесия.
2. Заполните табл. 6.2.

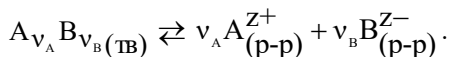
Таблица 6.2

| Добавляемый раствор | Цвет раствора | Направление смещения равновесия (вправо, влево) |
|---|---------------|---|
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 М) | Оранжевый | |
| KOH (0,5 М) | ... | ... |
| H_2SO_4 (1 М) | ... | ... |

3. Объясните, исходя из принципа Ле Шателье, изменение цвета раствора в случае добавления KOH и H_2SO_4 .

ОПЫТ 6.3. СМЕЩЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО РАВНОВЕСИЯ. ПЕРЕОСАЖДЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Абсолютно нерастворимых веществ не существует. При добавлении малорастворимого соединения к воде основная его часть остается в виде осадка, поэтому эти вещества в ионно-молекулярных уравнениях записывают в молекулярной форме. Однако та небольшая часть вещества, которая переходит в раствор, полностью диссоциирует на соответствующие ионы. Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого соединения устанавливается гетерогенное равновесие между ионами этого соединения в растворе и твердым нерастворившимся соединением:



Это равновесие характеризуется константой равновесия, называемой **произведением растворимости (ПР)**:

$$[\text{A}^{Z+}]^{\nu_A} \cdot [\text{B}^{Z-}]^{\nu_B} = \text{ПР}$$

где $[A^{z+}]$ и $[B^{z-}]$ – равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого соединения $A_{\nu_A} B_{\nu_B(TB)}$.

Если в растворе создать такие концентрации ионов, что их произведение в соответствующих степенях окажется больше ПР, то из раствора выделится дополнительное количество осадка (выпадет осадок).

$PK_{\text{эксп}} > ПР$ – условие образования осадка,

где $PK_{\text{эксп}}$ – произведение экспериментальных концентраций ионов, взятых в соответствующих степенях (показатель степени при концентрации иона равен количеству этого иона в молекуле вещества, ν_A или ν_B).

$$PK_{\text{эксп}} = C_{A^{z+}\text{эксп}}^{\nu_A} \cdot C_{B^{z-}\text{эксп}}^{\nu_B},$$

где $C_{A^{z+}\text{эксп}}$, $C_{B^{z-}\text{эксп}}$ – экспериментальные концентрации ионов.

Если в растворе создать такие концентрации ионов, что их произведение в соответствующих степенях окажется меньше ПР, то осадок будет растворяться.

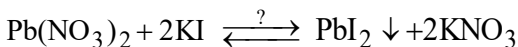
$PK_{\text{эксп}} < ПР$ – условие растворения осадка.

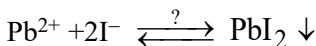
Процессы растворения или образования осадка будут протекать до тех пор, пока в растворе не восстановится гетерогенное равновесие с новыми равновесными концентрациями, и их произведение в соответствующих степенях не сравняется с величиной ПР. Образование того или иного малорастворимого соединения в растворе можно теоретически предсказать, используя понятие об условии образования осадка.

Пример 6.1. Определите, выпадет ли осадок иодида свинца, если к 5 мл 0,5 М раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ прилили 5 мл 0,5 М раствора иодида калия KI. $ПР_{PbI_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$.

Решение

При сливании растворов $Pb(NO_3)_2$ и KI идет обменная реакция:





Малорастворимое соединение PbI_2 выпадет в виде осадка, если произведение концентраций ионов свинца и иода в растворе $\text{ПК}_{\text{PbI}_2\text{эксп}}$ (в соответствующих степенях) окажется больше ПР_{PbI_2} :

$$\text{ПК}_{\text{PbI}_2\text{эксп}} > \text{ПР}_{\text{PbI}_2}.$$

Для проверки этого условия необходимо рассчитать $\text{ПК}_{\text{PbI}_2\text{эксп}}$, сравнить его с табличным значением ПР_{PbI_2} . С этой целью определим экспериментальные концентрации ионов Pb^{2+} и I^- в растворе.

1. Расчет $C_{\text{Pb}^{2+}\text{эксп}}$.

При сливании растворов нитрата свинца и иодида калия концентрация исходного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ уменьшилась, однако количество вещества $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в системе не изменилось. Рассчитаем, исходя из этого экспериментальную концентрацию ионов Pb^{2+} :

$$C_{\text{Pb}^{2+}\text{эксп}} \cdot (V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{исх}} + V_{\text{KI}\text{исх}}) = C_{\text{Pb}^{2+}\text{исх}} \cdot V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{исх}},$$

$$C_{\text{Pb}^{2+}\text{исх}} = C_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{исх}} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Отсюда

$$C_{\text{Pb}^{2+}\text{эксп}} = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}\text{исх}} \cdot V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{исх}}}{V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{исх}} + V_{\text{KI}\text{исх}}} = \frac{0,5 \cdot 5,0}{10,0} = 0,25 \text{ моль / л.}$$

2. Расчет $C_{\text{I}^- \text{эксп}}$.

$$C_{\text{I}^- \text{эксп}} = \frac{C_{\text{I}^- \text{исх}} \cdot V_{\text{KI}\text{исх}}}{V_{\text{KI}\text{исх}} + V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{исх}}} = \frac{0,5 \cdot 5,0}{10,0} = 0,25 \text{ моль/л.}$$

Так как KI – сильный электролит, то $C_{\text{I}^- \text{исх}} = C_{\text{KI}\text{исх}} = 0,5 \text{ М.}$

Используя значения $C_{\text{Pb}^{2+}\text{эксп}}$ и $C_{\text{I}^- \text{эксп}}$, проверим, выполняется ли условие образования осадка PbI_2 :

$$PK_{PbI_2 \text{ эксп}} = C_{Pb^{2+} \text{ эксп}} \cdot C_{I^- \text{ эксп}}^2 = 0,25 \cdot (0,25)^2 = 1,56 \cdot 10^{-2},$$

$$PK_{PbI_2 \text{ эксп}} = 1,56 \cdot 10^{-2}; \quad PP_{PbI_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}.$$

Так как $PK_{PbI_2 \text{ эксп}} > PP_{PbI_2}$, то в данном растворе выпадет осадок иодида свинца PbI_2 .

Таким образом, ориентируясь на величину PP , можно оценить, будет ли образовываться в данной системе осадок, а также насколько исследуемое вещество растворимо в воде, т.е. используя PP можно определить растворимость вещества.

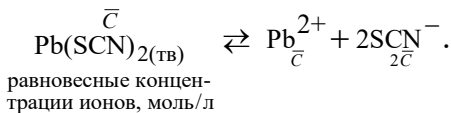
Растворимость (\bar{C} , моль/л) – это концентрация вещества в его насыщенном растворе (при $T = \text{const}$).

Так как от растворимости вещества зависит концентрация его ионов в растворе, то величина PP может быть выражена через растворимость (\bar{C}) и соответственно, наоборот, по PP можно рассчитать растворимость вещества.

Пример 6.2. Определите растворимость $Pb(SCN)_2$ и концентрации ионов Pb^{2+} и SCN^- в насыщенном растворе, если $PP_{Pb(SCN)_2} = 2,0 \cdot 10^{-5}$.

Решение

Запишем уравнение гетерогенного равновесия, которое устанавливается в растворе соли $Pb(SCN)_2$, и выразим через растворимость (\bar{C}) равновесные концентрации ионов соли ($[Pb^{2+}]$, $[SCN^-]$):



Если \bar{C} – это то количество $Pb(SCN)_2$, которое растворяется, то оно же полностью распадается на ионы. В этом случае равновесные концентрации ионов соли будут равны:

$$[Pb^{2+}] = \bar{C}, \text{ моль/л}; \quad [SCN^-] = 2\bar{C}, \text{ моль/л}.$$

$$\text{Тогда } PP_{Pb(SCN)_2} = [Pb^{2+}] \cdot [SCN^-]^2 = \bar{C} \cdot (2\bar{C})^2 = 4\bar{C}^3.$$

Отсюда растворимость и концентрации ионов соли в растворе:

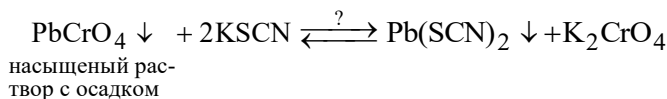
$$\bar{C} = \sqrt[3]{\text{IP}_{\text{Pb}(\text{SCN})_2} / 4} = \sqrt[3]{2,0 \cdot 10^{-5} / 4} = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \bar{C} = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}; [\text{SCN}^-] = 2\bar{C} = 3,42 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}.$$

Используя величину растворимости, можно предсказать, будет ли происходить переосаждение одного малорастворимого соединения в другое при добавлении соответствующего реагента. Как правило, самопроизвольно процессы идут в направлении образования вещества с меньшей растворимостью.

Пример 6.3. Определите, произойдет ли переосаждение, если к 1 мл насыщенного раствора с осадком PbCrO_4 прилили 0,5 мл 0,2 М раствора KSCN . $\text{IP}_{\text{PbCrO}_4} = 4,8 \cdot 10^{-10}$. $\text{IP}_{\text{Pb}(\text{SCN})_2} = 2,0 \cdot 10^{-5}$.

Решение



Переосаждение, т.е. превращение исходного осадка PbCrO_4 в новое малорастворимое вещество $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, произойдет, если в системе созданы условия для образования этого нового осадка. Для проверки условия образования осадка $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ рассчитаем экспериментальные концентрации ионов Pb^{2+} и SCN^- в исследуемой системе.

1. Расчет $C_{\text{Pb}^{2+}_{\text{эксп}}}$.

Так как ионы свинца Pb^{2+} образуются в растворе за счет растворения и диссоциации соли: $\text{PbCrO}_{4(\text{ТВ})} \rightleftharpoons \overset{\bar{C}}{\text{Pb}^{2+}} + \overset{\bar{C}}{\text{CrO}_4^{2-}}$,

то $C_{\text{Pb}^{2+}_{\text{эксп}}} = [\text{Pb}^{2+}] = \bar{C}_{\text{PbCrO}_4}$. Следовательно,

$$\text{IP}_{\text{PbCrO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = \bar{C}^2,$$

$$\bar{C} = \sqrt{\text{IP}_{\text{PbCrO}_4}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-10}} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$C_{\text{Pb}^{2+}_{\text{эксп}}} = \bar{C}_{\text{PbCrO}_4} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

2. Расчет $C_{\text{SCN}^- \text{эксп}}$.

$$C_{\text{SCN}^- \text{эксп}} = \frac{C_{\text{SCN}^- \text{исх}} \cdot V_{\text{KSCN исх}}}{V_{\text{KSCN исх}} + V_{\text{PbCrO}_4 \text{ насыщ}}} = \frac{0,2 \cdot 0,5}{1,5} = 0,66 \text{ моль/л,}$$

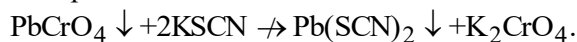
$C_{\text{SCN}^- \text{исх}} = C_{\text{KSCN исх}} = 0,2$ моль/л, так как KSCN – сильный электролит.

3. Проверка условия образования осадка $\text{Pb}(\text{SCN})_2$.

$$\text{ПК}_{\text{Pb}(\text{SCN})_2 \text{эксп}} = C_{\text{Pb}^{2+} \text{эксп}} \cdot C_{\text{SCN}^- \text{эксп}}^2 =$$
$$= 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot (0,66)^2 = 2,0 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{ПК}_{\text{Pb}(\text{SCN})_2 \text{эксп}} = 2,0 \cdot 10^{-6}; \text{ ПП}_{\text{Pb}(\text{SCN})_2} = 2,0 \cdot 10^{-5}.$$

Так как $\text{ПК}_{\text{Pb}(\text{SCN})_2 \text{эксп}} < \text{ПП}_{\text{Pb}(\text{SCN})_2}$, то осадок $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ не может образоваться в данном растворе, и, следовательно, переосаждение не произойдет:



Выполнение опыта

Получение малорастворимых соединений свинца

В три пробирки из бюретки налейте по 0,5 мл 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Затем в первую пробирку прилейте 0,5 мл 0,01 М раствора KSCN, во вторую – 0,5 мл 0,2 М раствора KSCN, в третью – 0,5 мл 0,2 М раствора KI. В четвертую пробирку налейте 0,6 мл 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, а затем добавьте туда же 0,4 мл 0,1 М раствора Na_3PO_4 . Отметьте цвета осадков, пробирки с осадками сохраните для следующего опыта, запомнив, в какой пробирке какое малорастворимое вещество находится.

Переосаждение малорастворимых соединений свинца

К пробиркам с осадками тиоцианата свинца $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ и ортофосфата свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ прилейте по 0,5 мл 0,2 М раствора иодида

калия KI. Пробирку с осадком иодида свинца PbI_2 оставьте для сравнения. Отметьте, в каких случаях произошло изменение цвета первоначально выпавших осадков.

Оформление опыта

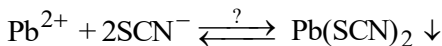
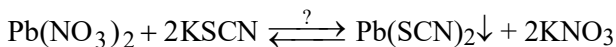
Получение малорастворимых соединений свинца

Запишите ионно-молекулярные уравнения химических процессов и докажите расчетом возможность (невозможность) образования малорастворимых соединений свинца (см. пример 6.1).

Табличные значения ПР:

$$ПР_{Pb(SCN)_2} = 2,0 \cdot 10^{-5}; \quad ПР_{PbI_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}; \quad ПР_{Pb_3(PO_4)_2} = 7,9 \cdot 10^{-43}.$$

Пробирка 1.



$$C_{Pb^{2+}}_{\text{эксп}} =$$

$$ПК_{Pb(SCN)_2 \text{ эксп}} =$$

$$C_{SCN^-}_{\text{эксп}} =$$

$$ПР_{Pb(SCN)_2} = 2,0 \cdot 10^{-5}$$

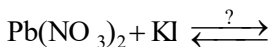
На основании сравнения $ПК_{Pb(SCN)_2 \text{ эксп}}$ и $ПР_{Pb(SCN)_2}$ сделайте вывод о возможности (невозможности) образования малорастворимого соединения $Pb(SCN)_2$ в данной системе.

Аналогично рассмотрите следующие системы:

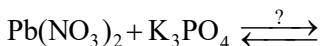
Пробирка 2.



Пробирка 3.

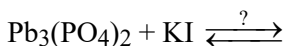
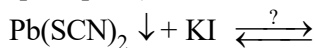


Пробирка 4.



Пересаживание малорастворимых соединений свинца

1. Запишите ионно-молекулярные уравнения процессов и докажите расчетом возможность (невозможность) пересаживания (см. пример 6.3).



2. Ответьте на следующие вопросы (письменно):

а) что такое растворимость;

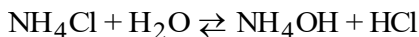
б) как уменьшить растворимость малорастворимого соединения, например $\text{Pb}(\text{SCN})_2$?

ОПЫТ 6.4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ. ГИДРОЛИЗ

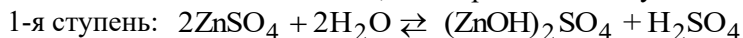
Гидролизом солей называется процесс взаимодействия солей с водой, сопровождающийся образованием слабодиссоциирующего электролита. Так как при гидролизе происходит связывание ионов водорода или гидроксид-ионов воды в слабый электролит, то в результате может измениться рН раствора по сравнению с чистой водой.

Гидролизу подвергаются соли, имеющие в своем составе либо катионы слабого основания, либо анионы слабой кислоты, либо те и другие ионы.

Гидролизу по катиону подвергаются соли, образованные катионами слабого основания и анионами сильной кислоты, например NH_4Cl :

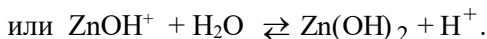
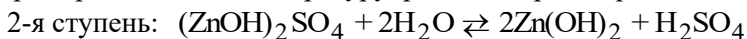


Если катион многовалентный, то гидролиз идет ступенчато.

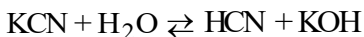


При стандартных условиях гидролиз солей, образованных слабыми основаниями 1,2,3-валентных металлов, практически протекает

по первой ступени. Для того чтобы в заметной степени протекали последующие ступени, необходимо создать соответствующие условия, например, повысить температуру, разбавить раствор.



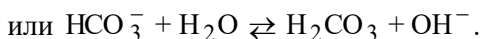
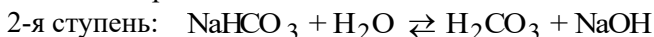
Гидролизу по аниону подвергаются соли, образованные катионами сильного основания и анионами слабой кислоты:



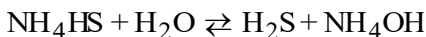
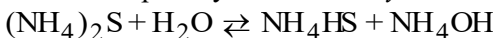
Если анион многоосновной кислоты, то гидролиз идет ступенчато.



Гидролиз солей, образованных слабыми одно-, двух-, трехосновными кислотами, при стандартных условиях так же практически идет по первой ступени. Для того чтобы последующие ступени протекали в заметной степени, необходимо создать соответствующие условия для смещения равновесия.



Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу *и по катиону, и по аниону*:

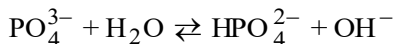


$\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$ (полный, необратимый гидролиз).

Процесс гидролиза часто представляет собой обратимый равновесный процесс. По этой причине при нормальных условиях гидролиз солей одно-, двух-, и трехвалентных металлов протекает преимущественно по первой ступени; четырехвалентных – по двум ступеням, а шестивалентных – по четырем. Последующие ступени протекают в меньшей степени. В соответствии с законом действующих масс процесс гидролиза можно сместить в любом направлении (усилить, подавить).

Основными количественными характеристиками, определяющими глубину протекания процесса гидролиза, является степень гидролиза (h) и константа гидролиза ($K_{Г}$).

Например, для гидролиза Na_3PO_4 по 1-й ступени



степень гидролиза представляет собой отношение концентрации гидролизованной соли (C) к исходной концентрации соли в растворе (C_0):

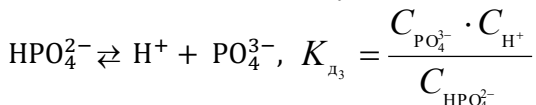
$$h = C/C_0 = C_{\text{OH}^-} / C_0,$$

а константа гидролиза – отношение равновесных концентраций компонентов:

$$K_{Г1} = \frac{C_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{PO}_4^{3-}}}.$$

Константу гидролиза соли можно рассчитать через константу ионного произведения воды ($K_{\text{в}} = C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{H}^+} = 10^{-14}$) и константу диссоциации продукта гидролиза – слабого электролита.

Продуктом гидролиза Na_3PO_4 по первой ступени является слабодиссоциирующий анион HPO_4^{2-} – это анион ортофосфорной кислоты, и его диссоциация, следовательно, характеризуется константой диссоциации H_3PO_4 по 3-й ступени:

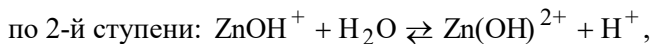
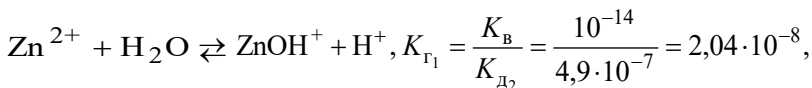


Заменив $C_{\text{OH}^-} = K_{\text{в}}/C_{\text{H}^+}$ и подставив $K_{\text{д3}}$ в выражение для константы гидролиза Na_3PO_4 , получим формулу для расчета $K_{Г1}$:

$$K_{Г1} = \frac{C_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot K_{\text{в}}}{C_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot C_{\text{H}^+}} = \frac{K_{\text{в}}}{C_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot C_{\text{H}^+} / C_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д3}}}.$$

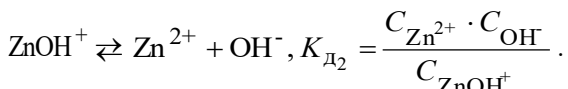
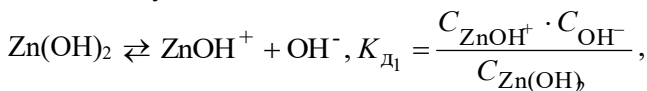
Аналогичным образом можно получить выражение для расчета константы гидролиза любой соли и для любой ступени.

Например, для гидролиза ZnSO_4 по 1-й ступени:



$$K_{\Gamma_2} = \frac{K_{\text{B}}}{K_{\text{д}_1}} = \frac{10^{-14}}{1,2 \cdot 10^{-5}} = 8,3 \cdot 10^{-10},$$

где $K_{\text{д}_1}$ и $K_{\text{д}_2}$ – константы диссоциации основания Zn(OH)_2 по 1-й и 2-й ступеням:



Таким образом, для ZnSO_4 константа гидролиза по 1-й ступени больше константы гидролиза по 2-й ступени. Такое соотношение ступенчатых констант справедливо для любых гидролизующихся солей:

$$K_{\Gamma_1} > K_{\Gamma_2}.$$

Взаимосвязь константы гидролиза и степени гидролиза выражается законом Оствальда:

$$h = \sqrt{K_{\Gamma} / C_0}.$$

Гидролиз средних солей при стандартных условиях

Выполнение опыта

На полоски универсальной индикаторной бумаги нанесите раздельно по 1 капле растворов следующих солей: карбоната натрия, силиката натрия, сульфата натрия, хлорида калия, хлорида алюминия, сульфата цинка. Определите pH растворов указанных солей, используя шкалу универсального индикатора, значения занесите в таблицу.

Оформление опыта

1. Заполните таблицу, указав для каждой соли, какими кислотами и основаниями (сильными или слабыми) они образованы; склонны они к гидролизу или нет и по какому иону (аниону или катиону).

Таблица 6.3

| № п/п | Соль | Происхождение соли | | Склонность к гидролизу | рН рас- твора |
|----------|---------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------|
| | | Кислота | Основание | | |
| 1 | Na_2CO_3 | H_2CO_3 -слабая | NaOH -сильное | Гидролиз по аниону | |
| 2 | Na_2SiO_3 | | | | |
| 3 | Na_2SO_4 | | | | |
| 4 | KCl | | | | |
| 5 | AlCl_3 | | | | |
| 6 | ZnSO_4 | | | | |

2. Для солей, склонных к гидролизу, запишите уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

3. Протекает ли до конца при стандартных условиях гидролиз средних солей, образованных слабыми 1,2,3-основными кислотами или слабыми основаниями 1,2,3-валентных металлов?

4. В каких случаях при гидролизе образуются кислые, а в каких случаях – основные соли?

Смещение равновесия гидролиза

Влияние температуры на гидролиз

Выполнение опыта

В стаканчик налейте 20-30 мл дистиллированной воды и несколько капель концентрированного раствора хлорида железа (III) до слабо-желтого цвета раствора и $\text{pH} = 3-4$. Затем налейте по 3–5 мл полученного раствора в две пробирки. Одну пробирку оставьте в штативе при комнатной температуре, другую поместите в термостат и нагрейте до $60\text{ }^\circ\text{C}$, а стаканчик с оставшимся раствором хлорида железа(III) нагрейте на горелке до кипения и наблюдайте образование осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Определите рН растворов хлорида железа (III) при разных температурах. С этой целью сухой стеклянной палочкой перенесите

1–2 капли раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги и сравните цвет полоски со шкалой окраски универсального индикатора.

Оформление опыта

1. Напишите уравнения трех ступеней гидролиза соли в ионно-молекулярной форме. Укажите температуру и рН каждой ступени.

2. На основании значений рН сделайте вывод о направлении смещения процесса гидролиза при нагревании.

3. Экзотермическим ($\Delta H < 0$) или эндотермическим ($\Delta H > 0$) процессом является гидролиз?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Запишите в общем виде закон действующих масс для химического равновесия. От каких факторов зависит константа равновесия?

2. Какими способами можно рассчитать константу равновесия, и какие данные для этого необходимы?

3. Исходя из принципа Ле Шателье, предложите способы смещения равновесия на примере гидролиза. Перечислите способы ослабления гидролиза:

а) для солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами;

б) для солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями.

4. Используя принцип Ле Шателье, объясните, почему в присутствии активного металла (Mg) процесс гидролиза хлорида железа (III) идет до конца. Запишите реакции и укажите факторы, которые объясняют смещение равновесия.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель работы: изучение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов, температуры и наличия катализатора.

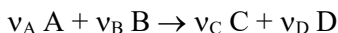
Приборы и реактивы: термостат U-10, магнитная мешалка, секундомер, газометрическая установка, термостатируемая ячейка, стаканы на 50 мл, пробирки, мерные цилиндры, бюретки, воронки для бюреток, штативы для пробирок и для бюреток;

тиосульфат натрия (12 %), серная кислота (4 %, 1 М), пероксид водорода (3 %), гидроксид натрия (2 М), гидроксид аммония (2 М), сульфат оксотитана (IV) (0,1 М), сульфат оксованадия (IV) (0,1 М), сульфат марганца (0,1 М), нитрат железа (III) (0,1 М), сульфат никеля (0,05 М), сульфат меди (0,025 М), хлорид цинка (0,5 М), дихромат калия (0,1 М), молибдат натрия (0,1 М), вольфрамат натрия (0,1 М), иодид калия (0,1 М), диоксид марганца.

Скоростью гомогенной реакции по какому-либо компоненту называется изменение концентрации этого компонента реакционной смеси за единицу времени:

$$v = \frac{dc}{d\tau}. \quad (7.1)$$

В частности, для химической реакции



скорости по компонентам А, В, С, D определяют так:

$$\nu_A = -\frac{dc_A}{d\tau}; \quad \nu_B = -\frac{dc_B}{d\tau}; \quad \nu_C = \frac{dc_C}{d\tau}; \quad \nu_D = \frac{dc_D}{d\tau}. \quad (7.2)$$

При этом, поскольку при постоянстве объема

$$|dn_A|:|dn_B|:|dn_C|:|dn_D| = |dc_A|:|dc_B|:|dc_C|:|dc_D|,$$

а в соответствии с законом стехиометрии изменения количеств компонентов относятся так же, как стехиометрические коэффициенты, то

$$|dc_A|:|dc_B|:|dc_C|:|dc_D| = |\nu_A|:|\nu_B|:|\nu_C|:|\nu_D|.$$

Отсюда следует, что и скорости реакции по компонентам также будут относиться как стехиометрические коэффициенты, а значит

$$\left| \frac{v_A}{\nu_A} \right| = \left| \frac{v_B}{\nu_B} \right| = \left| \frac{v_C}{\nu_C} \right| = \left| \frac{v_D}{\nu_D} \right| = v,$$

где v_i – скорость реакции по конкретному компоненту, ν_i – соответствующий стехиометрический коэффициент, v – скорость реакции в целом. Тогда скорость для реакции в целом (v) может быть представлена следующим образом:

$$v = - \frac{1}{|\nu_A|} \frac{dC_A}{dt} = - \frac{1}{|\nu_B|} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{|\nu_C|} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{|\nu_D|} \frac{dC_D}{dt}.$$

На скорость реакции влияют природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, присутствие катализатора и пр. Уравнение, связывающее скорость химической реакции с концентрациями реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением* (или *законом действующих масс для скорости реакции* (ЗДМ)). Для приведенной выше реакции кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (7.3)$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*; C_A и C_B – концентрации компонентов А и В, т.е. **только исходных веществ**¹; n_A и n_B – показатели степени при концентрациях, называемые *частными порядками* по компонентам А и В. Сумма частных порядков определяет *полный или общий порядок* реакции n :

$$n = n_A + n_B. \quad (7.4)$$

Порядок реакции, в принципе, может принимать любые значения, даже дробные и отрицательные. В частном случае, когда реакция является *элементарной (простой по механизму)*, т. е. протекает в одну стадию, частные порядки обязательно совпадают со стехиометрическими коэффициентами. Однако и для *сложных реакций*, протекающих в несколько стадий, порядки могут иногда совпадать со стехиометрическими коэффициентами. По виду уравнения реакции в общем

¹Для некоторых реакций, протекающих через несколько стадий, скорость реакции может зависеть и от концентрации продуктов.

случае сделать вывод о ее механизме нельзя, а значит нельзя предсказать, каким будет порядок реакции.

Влияние температуры на скорость реакции ориентировочно может быть оценено по *правилу Вант-Гоффа*, в соответствии с которым увеличение температуры на каждые 10 °С приводит к увеличению скорости в 2 – 4 раза:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} \quad (7.5)$$

где $\gamma = 2 - 4$ – температурный коэффициент Вант-Гоффа; v_2 и v_1 – скорости при температурах T_2 и T_1 соответственно.

Более точно влияние температуры на скорость реакции описывается *уравнением Аррениуса*, учитывающим температурную зависимость константы скорости:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (7.6)$$

Здесь A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); E_a – энергия активации, т.е. избыточная (по сравнению со средней) энергия, которой должны обладать реагирующие вещества, чтобы столкновение между ними приводило к реакции. При температурах, близких к комнатной, с заметной скоростью протекают реакции, энергия активации которых не превышает 100 кДж/моль, вообще же в зависимости от природы реагирующих частиц эта величина колеблется в очень широком интервале от единиц до сотен кДж/моль.

Сопоставив уравнения (7.5) и (7.6), можно сделать вывод, что правило Вант-Гоффа при температурах порядка 300 К выполняется для реакций, энергия активации которых лежит в диапазоне примерно 50–100 кДж/моль. В области значительно более низких температур правило Вант-Гоффа не применимо.

На скорость реакции могут также влиять некоторые вещества, называемые *катализаторами*, которые, участвуя в процессе, в конце реакции остаются в том же количестве и химически не изменяются. В гомогенном катализе и катализатор, и исходные вещества находятся в одной фазе. В этом случае реакция идет через ряд промежуточных стадий, каждая из которых происходит с участием катализатора и имеет более низкую энергию активации, чем некаталитическая реакция. При гетерогенном катализе катализатор и исходные вещества находятся в разных фазах, а понижение энергии активации обусловлено адсорбцией исходных веществ на поверхности катализатора.

ОПЫТ 7.1. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изучают на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Наблюдать за ходом этой реакции удобно по изменению количества плохо растворимой серы, появление которой вызывает помутнение реакционной смеси. Это значит, что скорость реакции удобно определять как

$$v = \frac{dn_S}{V d\tau} \approx \frac{\Delta n_S}{V \Delta \tau} \quad (7.8)$$

где Δn – изменение количества вещества за время $\Delta \tau$. Учитывая соотношения (7.3) и (7.8) и используя средние (за промежуток времени $\Delta \tau$) значения концентраций (C_{cp}), можно записать кинетическое уравнение для реакции (7.7) следующим образом:

$$v_{\text{cp}} = \frac{\Delta n_S}{V \Delta \tau} \approx k_{\text{отн}} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{cp}}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{cp}}^{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}. \quad (7.9)$$

Если за время $\Delta \tau$ изменение концентрации каждого из исходных веществ незначительно по сравнению с его начальной (исходной) концентрацией, т.е. если $|\Delta C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}| \ll C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{исх}}$ и $|\Delta C_{\text{H}_2\text{SO}_4}| = |\Delta C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}| \ll C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх}}$, то средние концентрации примерно равны начальным (исходным) и тогда из (7.9) следует:

$$\frac{1}{\Delta \tau} \approx \underbrace{\left(\frac{k}{\Delta n_S / V} \right)}_{k_{\text{отн}}} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{исх}}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх}}^{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}. \quad (7.10)$$

Уравнение (7.10) положено в основу метода начальных скоростей, позволяющего определять частные порядки и константу скорости реакции. По методу начальных скоростей сначала фиксируют исходную концентрацию одного из компонентов (например, H_2SO_4 , т.е.

¹ H_2SO_3 – неустойчивая кислота, разлагающаяся с выделением SO_2 .

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх}} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх. фикс.}} = \text{const}$) и проводят реакцию при различных исходных концентрациях другого компонента ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), каждый раз отмечая время, необходимое для выделения одного и того же количества серы ($\Delta n_{\text{S}} = \Delta n_{\text{S}, \text{фикс.}} = \text{const}$). В этих условиях уравнение (7.10) принимает вид:

$$\frac{1}{\Delta\tau} \approx \underbrace{\left(\frac{k}{\frac{\Delta n_{\text{S}, \text{фикс.}}}{V}} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх. фикс.}}^n \right)}_{k'_1 = \text{const}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{исх}}^n = k'_1 C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{исх}}^n. \quad (7.11)$$

Для определения $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ и k'_1 строят зависимость величины $(1/\Delta\tau)$, которую можно назвать относительной скоростью ($v_{\text{отн}}$), от исходной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($C_{\text{исх}}$).

Если эта зависимость линейна (рис. 7.1(а)), то порядок равен единице ($n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 1$), а k' определяется тангенсом угла наклона прямой «а» к оси абсцисс:

$$k' = \frac{1/\Delta\tau_1}{C_{\text{исх}1}} = \text{tg } \alpha. \quad (7.12)$$

Если же зависимость $(1/\Delta\tau)=f(C_{\text{исх}})$ не линейна, то порядок не равен единице. В частности, на рис. 7.1(б) представлена кривая, соответствующая значению порядка менее единицы.

В случае, когда порядок реакции не равен единице, используют логарифмическую форму уравнения (7.11)

$$\lg \frac{1}{\Delta\tau} = \lg k' + n \lg C_{\text{исх}}$$

и определяют n и k' с помощью графика $\lg(1/\Delta\tau)=f(\lg C_{\text{исх}})$ (рис. 7.2), а именно: n – по тангенсу угла наклона прямой $\lg(1/\Delta\tau)=f(\lg C_{\text{исх}})$ к оси абсцисс:

$$n = \frac{\lg(1/\Delta\tau_2) - \lg(1/\Delta\tau_1)}{\lg C_{\text{исх}2} - \lg C_{\text{исх}1}} = \text{tg } \beta, \quad (7.13)$$

а $\lg k'$ – по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат.

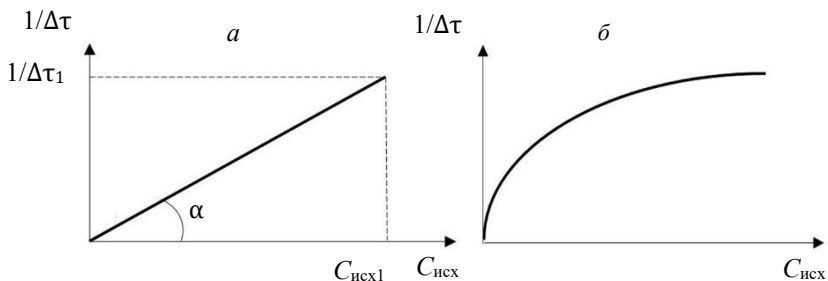


Рис. 7.1. Зависимость относительной скорости реакции ($1/\Delta\tau$), от исходной концентрации $C_{исх}$:

а) $n = 1$;

б) $n < 1$

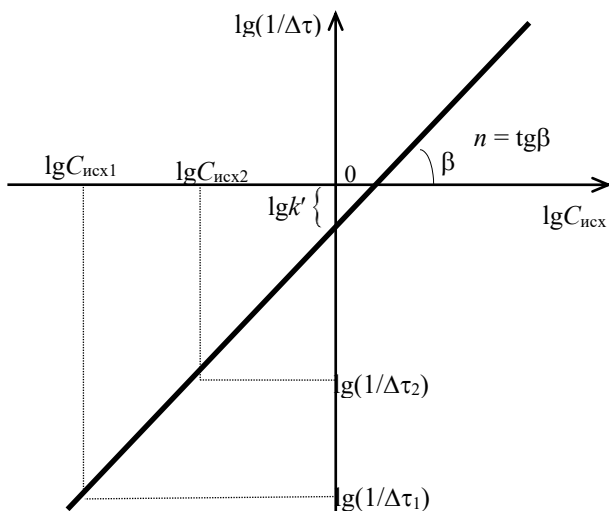


Рис. 7.2. Зависимость логарифма относительной скорости реакции $\lg(1/\Delta\tau)$ от логарифма исходной концентрации $\lg C_{исх}$

После того как определен порядок по одному из компонентов ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), приступают к определению порядка по другому компоненту (H_2SO_4), для чего проводят аналогичные опыты с той лишь разницей, что фиксируют исходную концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а изменяют исходную концентрацию H_2SO_4 , используя для расчетов уравнение (7.14)

$$\frac{1}{\Delta\tau} \approx \underbrace{\left(\frac{k}{\frac{\Delta n_{\text{S, фикс}}}{V}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{исх. фикс.}}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \right)}_{k'_2 = \text{const}} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх}}^{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = k'_2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх}}^{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (7.14)$$

После определения k'_1 , k'_2 , $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ вычисляют относительную константу скорости $k_{\text{отн}}$:

$$k_{\text{отн}} = \frac{k'_1}{C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх. фикс.}}^{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}} \quad (7.15)$$

или

$$k_{\text{отн}} = \frac{k'_2}{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{исх. фикс.}}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}} \quad (7.15, \text{a})$$

Полученные экспериментально величины $k_{\text{отн}}$, $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ используют для записи кинетического уравнения.

Опыт 7.1. Определение частных порядков реакции взаимодействия тиосульфата натрия и серной кислоты

Опыт 7.1.1. Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации тиосульфата натрия

Выполнение опыта

1. Пользуясь настенным термометром, определите температуру в помещении.

- Тщательно вымойте пробирки и стакан водой, имеющей комнатную температуру. **ВНИМАНИЕ!** Нельзя использовать для мытья посуды холодную водопроводную воду, так как при этом из-за охлаждения посуды температура реакционной смеси, сильно влияющая на скорость реакции, от опыта к опыту изменяется, приводя к возрастанию погрешности эксперимента. Если на стенках стакана заметен светло-желтый налет серы, протрите стакан фильтровальной бумагой.
- Пользуясь бюретками, налейте в *пробирки №№ 1, 2, 3, 4* соответственно 9, 7, 5, 3 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, после чего добавьте в эти пробирки 0, 2, 4, 6 мл H_2O .
- В *стакан* налейте из бюретки 1 мл раствора H_2SO_4 .
- Поставьте стакан на разлинованную бумагу, влейте в него раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ из пробирки № 1 и одновременно включите секундомер. Отметьте время (Δt), когда линии на бумаге, рассматриваемой сквозь реакционную смесь, станут неразличимыми из-за помутнения реакционной смеси (рис. 7.3).

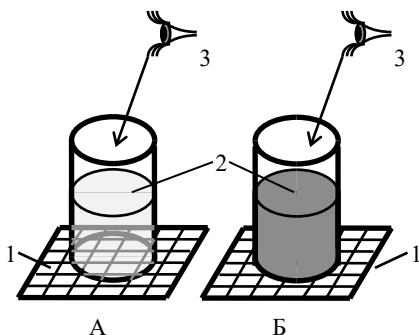


Рис. 7.3. Система реагирующих веществ:

А – в начальный момент времени, когда линии на бумаге (1), рассматриваемой сквозь реакционную смесь (2), различимы глазом (3); Б – спустя время Δt , когда линии становятся неразличимыми из-за помутнения реакционной смеси

- Вылейте реакционную смесь в емкость для слива¹. **НЕЛЬЗЯ** выливать отработанную смесь в раковину, поскольку она выделяет обладающий резким запахом диоксид серы SO_2 .
- Стакан ополосните водой, имеющей комнатную температуру. **НЕ РЕКОМЕНДУЕТСЯ** использовать холодную водопроводную воду.

¹ В емкость для слива с целью поглощения выделяющегося при разложении сернистой кислоты SO_2 предварительно была добавлена щелочь.

8. Аналогичным образом проведите опыты с тиосульфатом других концентраций (пробирки №№ 2–4).

Оформление опыта

1. Запишите уравнение изучаемой реакции, отметьте температуру.
2. Внесите в табл. 7.1 результаты измерений и вычислений.

Таблица 7.1

Зависимость скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия

| Номер пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл | 9 | 7 | 5 | 3 |
| $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл | 0 | 2 | 4 | 6 |
| $V_{\text{общ}} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мл | 10 | 10 | 10 | 10 |
| $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{исх}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{общ}}}$, усл. ед. | 0,9 | 0,7 | 0,5 | 0,3 |
| $C_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{исх.фикс}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{общ}}}$, усл. ед. | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Время до помутнения $\Delta\tau$, с | | | | |
| Относительная скорость ($1/\Delta\tau$), с^{-1} | | | | |

3. Постройте график зависимости $(1/\Delta\tau) = f(C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{исх}})$, не забыв нанести точку $(1/\Delta\tau)=0$ при $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{исх}} = 0$. Рекомендуемый масштаб: для $(1/\Delta\tau) - 0.01 \text{ с}^{-1}$ на 1 см, для $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{исх}} - 0.1$ усл. ед. на 1 см.
4. По виду графика $(1/\Delta\tau) = f(C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{исх}})$ сделайте вывод о том, равен ли частный порядок по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ единице (см. рис. 7.1).
5. Если частный порядок равен 1, определите константу k_1' , используя уравнение (7.12) и рис. 7.1 (прямая «а»).

Опыт 7.1.2. Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации серной кислоты

Выполнение опыта

1. Тщательно вымойте пробирки и стакан в соответствии с рекомендациями, приведенными в п. 2 опыта 7.1.1 «Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации тиосульфата натрия».
2. Пользуясь бюретками, налейте в **пробирки** №№ 1, 2, 3, 4, 5 соответственно 0, 1, 2, 3, 4 мл H_2O , после чего добавьте в эти же пробирки 5, 4, 3, 2, 1 мл раствора H_2SO_4 .
3. В **стакан** налейте из бюретки 5 мл раствора $Na_2S_2O_3$.
4. Поставьте стакан на разлинованную бумагу, влейте в него раствор H_2SO_4 из пробирки № 1 и одновременно включите секундомер. Отметьте время (Δt), когда линии на бумаге, рассматриваемой сквозь реакционную смесь, станут неразличимыми из-за помутнения смеси (см. рис. 7.3).
5. Вылейте реакционную смесь в емкость для слива (см. п. 6 раздела *Оформление опыта* 7.1.1).
6. Вымойте стакан (см. п.2 раздела *Оформление опыта* 7.1.1).
7. Аналогичным образом проведите опыты с H_2SO_4 других концентраций (пробирки №№ 2–5).

Оформление опыта

1. Внесите в табл. 7.2 результаты измерений и вычислений.
2. Постройте график зависимости $(1/\Delta t) = f(C_{H_2SO_4 \text{ исх}})$, не забыв нанести точку $(1/\Delta t)=0$ при $C_{H_2SO_4 \text{ исх}} = 0$. Рекомендуемый масштаб: для $(1/\Delta t) - 0,01 \text{ с}^{-1}$ на 1 см, для $C_{H_2SO_4 \text{ исх}} - 0,05$ усл. ед. на 1 см. Убедитесь, что зависимость $(1/\Delta t) = f(C_{H_2SO_4 \text{ исх}})$ не является линейной.
3. Постройте график зависимости $\lg(1/\Delta t) = f(\lg C_{H_2SO_4 \text{ исх}})$. Рекомендуемый масштаб: для $\lg(1/\Delta t) - 0,1$ ед. на 1 см, для $\lg C_{H_2SO_4 \text{ исх}} - 0,1$ ед. на 1 см.

4. Используя график $\lg(1/\Delta\tau) = f(\lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{исх}})$, определите константу k_2' и частный порядок реакции по H_2SO_4 (см. рис. 7.2 и уравнение (7.13)).

Таблица 7.2

Зависимость скорости реакции от концентрации серной кислоты

| Номер пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мл | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 |
| $V_{\text{общ}} = V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4} + V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| $C_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{исх}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{общ}}}$, усл. ед. | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 |
| $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{исх.фикс}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{общ}}}$, усл. ед. | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Время до помутнения $\Delta\tau$, с | | | | | |
| Относительная скорость $(1/\Delta\tau)$, с ⁻¹ | | | | | |
| $\lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{исх}}$ | | | | | |
| $\lg(1/\Delta\tau)$ | | | | | |

Опыт 7.1.3. Составление кинетического уравнения реакции и его проверка

Выполнение опыта

1. Тщательно вымойте пробирки и стакан в соответствии с рекомендациями, приведенными в п. 2 раздела *Оформление опыта 7.1.1*.
2. Получите у преподавателя задание, какие объемы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_4 и H_2O нужно использовать для проведения реакции с целью проверки кинетического уравнения, получаемого при обработке результатов опытов 7.1.1 и 7.1.2. Внесите значения объемов в табл. 7.3.
3. Рассчитайте относительные концентрации реагентов

$$C_{i \text{ исх}} = \frac{V_i}{V_{\text{общ}}} = \frac{V_i}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4} + V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

- и также внесите их в табл. 7.3.
- Налейте в **стакан** из соответствующих бюреток воду (H_2O) и раствор серной кислоты (H_2SO_4), а в **пробирку** – раствор тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в объемах, указанных преподавателем и записанных в табл 7.3.
 - Поставьте стакан на разлинованную бумагу, влейте в него раствор из пробирки и одновременно включите секундомер. Отметьте время (Δt), когда линии на бумаге, рассматриваемой сквозь реакционную смесь, станут неразличимыми из-за помутнения реакционной смеси (см. рис. 7.3). Внесите полученное значение в табл. 7.3.
 - Вылейте реакционную смесь в емкость для слива слива (см. п. 6 раздела *Оформление опыта* 7.1.1).
 - Вымойте стакан (см. п.2 раздела *Оформление опыта* 7.1.1).
 - Внесите данные опытов 7.1.1 и 7.1.2 ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх.фикс.}}$, $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{исх.фикс.}}$, k_1' , k_2' , $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) в табл. 7.4. Рассчитайте значения относительной константы скорости реакции по условным константам k_1' и k_2' , полученным в опытах 7.1.1 и 7.1.2 при постоянстве концентрации одного из реагентов (см. уравнения (7.15) и (7.15а)). Определите среднее значение относительной константы. Внесите полученные значения в табл. 7.4.
 - Запишите кинетическое уравнение реакции, заменив буквенные выражения относительной константы скорости и порядков на полученные численные значения.
 - Определите относительную скорость реакции в опыте 7.1.3, подставив в полученное кинетическое уравнение (см. п. 9) концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 , использованные при его проверке (значения концентраций – см. табл. 7.3, расчет концентраций – п. 3). Внесите в табл. 7.5 полученное значение скорости, а также рассчитанные ранее значения исходных концентраций реагентов (см. табл. 7.3).
 - По времени Δt , затраченному на проведение реакции в опыте 7.1.3 (см. п. 5), определите экспериментальное значение относительной скорости ($v_{\text{отн, эксп}} = 1/\Delta t$) и внесите его в табл. 7.5.

12. Сравните значение относительной скорости, рассчитанной по кинетическому уравнению (п. 10), с рассчитанным по экспериментальному значению времени Δt (п. 11), Рассчитайте относительную погрешность и внесите ее значение в табл. 7.5.

Оформление опыта

1. Внесите в табл. 7.3 исходные данные, а также результаты вычислений и измерений.

Таблица 7.3

Исходные данные, результаты измерений и вычислений

| | | | |
|---|--|--|--|
| Объемы реагентов, мл | $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ | | По заданию преподавателя |
| | $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | | |
| | $V_{\text{H}_2\text{O}}$ | | |
| | $V_{\text{общ}} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4} + V_{\text{H}_2\text{O}}$ | | Рассчитайте по заданным преподавателем объемам реагентов |
| Концентрации, отн. ед. | $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ исх}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{общ}}}$ | | |
| | $C_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ исх}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{общ}}}$ | | |
| Время до помутнения, с | Δt | | Экспериментальные данные |
| Относительная скорость $v_{\text{отн}}$, с^{-1} | $v_{\text{отн, эксп}} = \frac{1}{\Delta t}$ | | Рассчитайте по экспериментальным данным |

2. Внесите в табл. 7.4 результаты опытов 7.1.1 и 7.1.2.

Таблица 7.4

Составление кинетического уравнения

| Из опыта 7.1.1 «Зависимость скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия» | | | Из опыта 7.1.2 «Зависимость скорости реакции от концентрации серной кислоты» | | | $k_{\text{отн}}$ |
|---|---------------------------------------|--|---|-----------------------------|--|--|
| k_1' | $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ | $C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{ исх.фикс.}}$ | k_2' | $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ исх.фикс.}}$ | |
| | | | | | | 1) Через $k_1' - \dots$; 2) Через $k_2' - \dots$; 3) Среднее - ... |

3. Пользуясь данными табл. 7.4, по уравнениям (7.15) и (7.15а) определите $k_{\text{отн}}$ через k'_1 , полученную в опыте 7.1.1, и через k'_2 , полученную в опыте 7.1.2, и вычислите среднее значение $k_{\text{отн}}$.
4. Запишите кинетическое уравнение (или ЗДМ) для реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой в виде

$$v_{\text{отн}} = k_{\text{отн}} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \dots C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\dots} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\dots},$$

подставив вместо точек полученные численные значения относительной константы ($k_{\text{отн}}$) и частных порядков по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$) и по H_2SO_4 ($n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$).

5. Укажите чему равен общий порядок $n = \dots$ (см. уравнение (7.4)). Сопоставив частные порядки со стехиометрическими коэффициентами, сделайте вывод о механизме реакции (элементарная (простая по механизму) или сложная).
6. Внесите в таблицу 7.5 данные, необходимые для проверки кинетического уравнения.
7. Используя составленное кинетическое уравнение, рассчитайте относительную скорость реакции в опыте 1.3 при концентрациях реагентов, заданных преподавателем.
8. Определите относительную скорость реакции по величине Δt , полученной при проведении опыта 1.3,

$$v_{\text{отн}} = \frac{1}{\Delta t}.$$

Таблица 7.5

Проверка кинетического уравнения

| | | |
|---|---|--|
| Концентрации, отн. ед. (см. табл. 7.3) | $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{исх}}$ | |
| | $C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх}}$ | |
| Время до помутнения, с (см. табл. 7.3) | Δt | |
| Условная константа скорости и частные и общий порядки реакции (см. табл. 7.4) | $k_{\text{отн}}$ | |
| | $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ | |
| | $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | |
| | $n = n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | |

| | | |
|---|--|--|
| Кинетическое уравнение | $v_{\text{отн}} = k_{\text{отн}} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$ | $v_{\text{отн}} = \dots C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \dots C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ |
| Относительная скорость $v_{\text{отн}}, \text{с}^{-1}$ | Экспериментальная, $v_{\text{эксп}} = \frac{1}{\Delta\tau}$ | |
| | Рассчитанная по кинетическому уравнению, $v_{\text{расч}} = k_{\text{отн}} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$ | |
| | Относительная погрешность, $\frac{ v_{\text{расч}} - v_{\text{эксп}} }{v_{\text{эксп}}} \cdot 100 \%$ | |

9. Сравните значения относительной скорости, полученные по пп. 7, 8, и рассчитайте относительную погрешность. Сделайте вывод с какой погрешностью выведенное Вами кинетическое уравнение позволяет определять скорость реакции.

ОПЫТ 7.2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость скорости реакции от температуры изучают также на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой (7.7). Реакцию проводят при одинаковых начальных концентрациях реагентов, но при разных температурах: комнатная, 30, 40, 50 °С. Полученные данные используют для расчета коэффициента Вант-Гоффа

$$\gamma = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{10/(T_2-T_1)} = \left(\frac{1/\Delta\tau_2}{1/\Delta\tau_1}\right)^{10/(T_2-T_1)} = \left(\frac{\Delta\tau_1}{\Delta\tau_2}\right)^{10/(T_2-T_1)} \quad (7.16)$$

и определения энергии активации E_a .

Для определения E_a строят график $\ln(1/\Delta\tau)=f(1/T)$ (рис. 7.4). Поскольку из уравнения Аррениуса (7.6) следует, что

$$\ln(1/\Delta\tau) = \ln(\text{const}) - \frac{E_a}{R}(1/T),$$

величина $(-E_a/R)$ будет определяться тангенсом угла наклона прямой $\ln(1/\Delta\tau)=f(1/T)$ к оси абсцисс (см. рис. 7.4):

$$-\frac{E_a}{R} = \frac{\ln \frac{1}{\Delta\tau_2} - \ln \frac{1}{\Delta\tau_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \text{tg } \alpha,$$

откуда

$$E_a = -R \text{tg } \alpha. \quad (7.17)$$

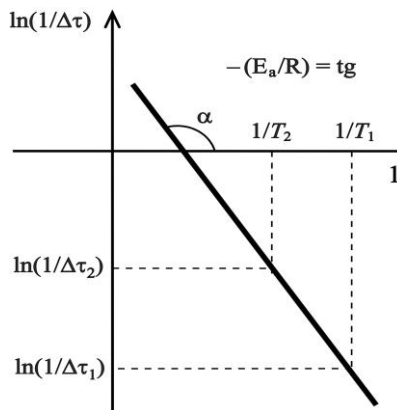


Рис. 7.4. Влияние температуры реакционной смеси на скорость реакции

Выполнение опыта

1. Пользуясь настенным термометром, определите температуру в помещении.
2. Придерживаясь рекомендаций, приведенных в п.2 раздела *Выполнение опыта 7.1*, тщательно вымойте пробирки и ячейки (рис. 7.5). **ВНИМАНИЕ!** При промывании ячеек не отсоединяйте их от термостатов.
3. В четыре пробирки (№№ 1, 3, 5, 7) налейте из бюреток по 2 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и по 3 мл H_2O , в четыре других (№№ 2, 4, 6, 8) — по 1 мл раствора H_2SO_4 и по 4 мл H_2O .
4. Пробирки №№ 3, 4 установите в термостат, отрегулированный на температуру 30°C , пробирки №№ 5, 6 — в термостат на 40°C , пробирки №№ 7, 8 — в термостат на 50°C и прогрейте не менее 10 мин. Во время прогрева сделайте опыт при комнатной температуре (см. п. 5).

5. Установите ячейку (рис. 7.5), подсоединенную к терmostату, на разлинованную бумагу, влейте в нее содержимое пробирок №№ 1,2, находящихся при комнатной температуре, и одновременно включите секундомер. Отметьте время (Δt), когда линии на бумаге, рассматриваемой сквозь налитую в ячейку реакцию смесь, станут неразличимыми из-за помутнения реакционной смеси (рис. 7.6).

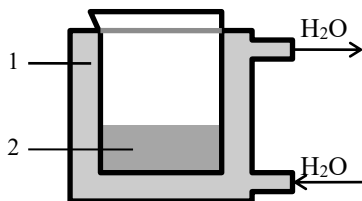


Рис. 7.5. Ячейка для определения температурной зависимости скорости реакции с циркулирующей внутри ячейки водой (1), предназначенной для терmostатирования реакционной смеси (2), налитой непосредственно в ячейку

6. Сразу после завершения опыта вылейте реакционную смесь емкость для слива, в которой уже находится раствор щелочи; и вымойте ячейку водой, имеющей комнатную температуру.

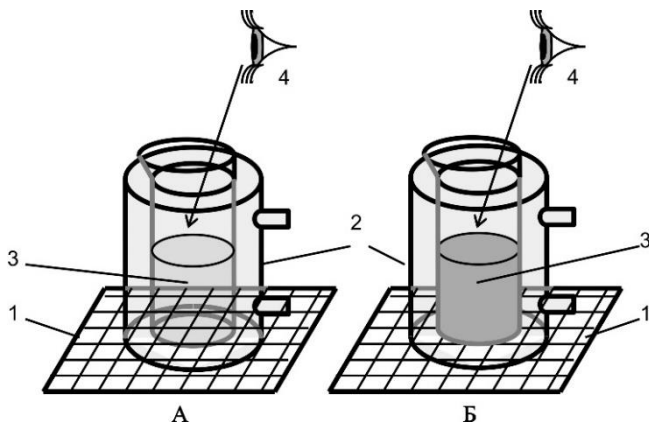


Рис. 7.6. Система реагирующих веществ: А – в начальный момент времени, когда линии на бумаге (1), рассматриваемой сквозь налитую в ячейку (2) реакционную смесь (3), различимы глазом; Б – спустя время Δt , когда линии становятся неразличимыми из-за помутнения реакционной смеси.

7. После завершения прогревания аналогичным образом проведите опыты при температурах 30, 40 и 50 °С, для чего используйте ячейки, подсоединенные к соответствующим термостатам.
8. Сразу после окончания опыта, не отсоединяя ячейку от термостата, перелейте реакционную смесь из ячейки в стакан с раствором щелочи, установленный на том же столе, что и термостаты. Ячейку ополосните водой и слейте воду в тот же стакан. При обнаружении на стенках ячейки налета серы сразу же протрите ячейку фильтровальной бумагой.

Оформление опыта

1. Внесите в табл. 7.6 значение комнатной температуры, а также результаты измерений и вычислений.

Таблица 7.6

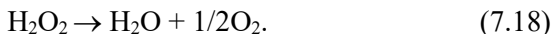
Исходные данные, результаты измерений и вычислений

| Номер пробирки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|----------------|---|-----|---|-----|---|-----|---|
| Температура t , °С | Комнатная, ... | | 30 | | 40 | | 50 | |
| Температура T , К | | | 303 | | 313 | | 323 | |
| $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл | 2 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 |
| $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мл | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл | 3 | 4 | 3 | 4 | 3 | 4 | 3 | 4 |
| Время до помутнения Δt , с | | | | | | | | |
| Относительная скорость $(1/\Delta t)$, с ⁻¹ | | | | | | | | |
| $\ln(1/\Delta t)$ | | | | | | | | |
| $1/T$, (К) ⁻¹ | | | | | | | | |

2. Рассчитайте средний коэффициент Вант-Гоффа для использованного интервала температур от комнатной до 50 °С (см. уравнение (7.16)).
3. Постройте график зависимости $\ln(1/\Delta\tau)=f(1/T)$, где $1/T=1/(t+273)$. Рекомендуемый масштаб: для $\ln(1/\Delta\tau) - 0,2$ ед. на 1 см, для $(1/T) - (5 \cdot 10^{-5})$ (K)⁻¹ на 1 см. Нулевую точку на оси абсцисс не изображайте, начните отсчет с точки 0,0030 K⁻¹.
4. Используя график $\ln(1/\Delta\tau)=f(1/T)$, определите E_a (см. рис. 7.4 и уравнение (7.17)).

ОПЫТ 7.3. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ПРИСУТСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Зависимость скорости реакции от присутствия катализаторов изучают на примере реакции разложения пероксида водорода:



Скорость разложения водного раствора H_2O_2 при комнатной температуре незначительна, однако она может быть увеличена при введении катализаторов, к числу которых относятся катионы некоторых *d*-металлов, различные органические соединения и пр. О скорости этой реакции можно судить по количеству кислорода, выделяющегося в единицу времени. Оно, в свою очередь, может быть оценено при помощи газометрической установки (рис. 7.7) по изменению объема газа, разделяющего раствор реагирующих веществ в реакционной колбе и жидкость в измерительной бюретке¹.

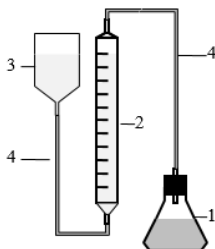


Рис. 7.7. Газометрическая установка для измерения объема выделяющегося газа:

- 1 – реакционная колба;
- 2 – измерительная бюретка;
- 3 – уравнительный сосуд;
- 4 – соединительный шланг

¹ Изменение объема газа пропорционально количеству выделившегося кислорода при условии постоянства давления в системе, например, при равенстве его атмосферному, что достигается с помощью уравнительного сосуда способом, описанным в разделе *Выполнение опыта*.

Типичные кривые зависимости объема выделившегося кислорода от времени (для разных катализаторов) приведены на рис. 7.8. Все они имеют тенденцию к насыщению, достижение которого свидетельствует о полном разложении H_2O_2 . Для качественной оценки каталитической активности различных катализаторов используют начальные участки полученных кривых, далекие от области насыщения, при этом активность будет тем выше, чем больше крутизна соответствующих участков. Так, в ряду катализаторов А, В и С каталитическая активность убывает, поскольку $\text{tg}\alpha > \text{tg}\beta > \text{tg}\gamma$ (рис. 7.8).

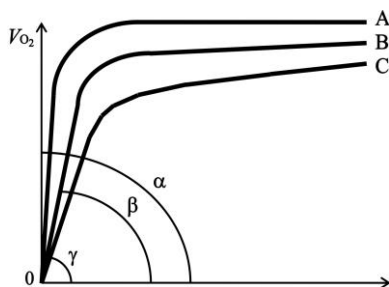


Рис. 7.8. Зависимость объема кислорода V_{O_2} , выделяющегося при разложении H_2O_2 , от времени при использовании разных катализаторов (А, В, С)

Выполнение опыта

1. Ознакомьтесь с устройством газометрической установки (см. рис. 7.7).
2. Проверьте герметичность установки. Для этого подсоедините реакционную колбу к измерительной части установки, уравнительный сосуд поднимите вверх, создавая тем самым в системе повышенное давление, и наблюдайте за уровнем жидкости в бюретке. Если после первоначального скачка уровень перестает смещаться, установка герметична. Если он постоянно медленно поднимается, установка негерметична и следует найти место утечки и ликвидировать ее.
3. Убедитесь в отсутствии заметного разложения H_2O_2 без катализатора при комнатной температуре. Для этого поместите в колбу перемешивающий стержень и налейте в нее с помощью цилиндра 25 мл воды. Поставьте колбу на рабочую поверхность магнитной мешалки (рис. 7.9), включите мешалку, установив тумблер включения вращения в положение «вкл», и, вращая ручку регулирования скорости, добейтесь умеренного перемешивания раствора. Затем

добавьте в колбу 5 мл раствора H_2O_2 , соедините колбу с бюреткой и удостоверьтесь, что уровень жидкости в бюретке за 2–3 мин не изменится. Раствор из колбы не выливайте.

4. Научитесь уравнивать давление в системе с атмосферным. Для этого, не отсоединяя колбу, снимите уравнительный сосуд со штатива, поднесите его к бюретке и, перемещая по вертикали, добейтесь совпадения уровней жидкости в бюретке и уравнительном сосуде.

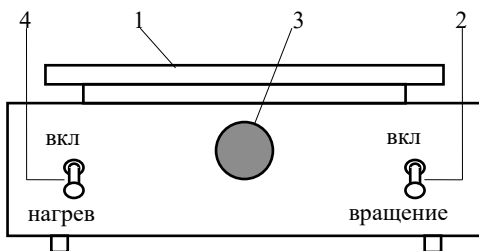


Рис. 7.9. Магнитная мешалка:

1 – рабочая поверхность;
2 – тумблер включения вращения;
3 – ручка регулирования скорости вращения;
4 – тумблер включения нагрева

5. Изучите влияние указанных преподавателем реагентов на скорость разложения H_2O_2 . Для этого промойте колбу, поместите в нее перемешивающий стержень, добавьте изучаемый реагент¹ и поставьте колбу с реагентом на включенную магнитную мешалку. Затем добавьте 5 мл H_2O_2 и сразу подсоедините колбу к бюретке, одновременно включив секундомер. Отметьте положение уровня жидкости в бюретке (V_t) при $\tau = 0; 0,5; 1,0; 2,0$ мин, уравнивая при этом давление в системе с атмосферным.
6. Наблюдайте за цветом раствора реагентов при добавлении H_2O_2 , а в случае использования твердых реагентов – за их количеством. Если цвет раствора изменился, то сразу после завершения измерений, через 2–3 мин после начала реакции, перелейте содержимое колбы в пробирку и оставьте до полного исчезновения пузырьков газа (примерно на 15 – 30 мин). Это необходимо, чтобы выяснить,

¹ Независимо от того, является ли реагент раствором индивидуального вещества или получен в результате смешивания нескольких растворов или твердого вещества и раствора, его суммарный объем во всех опытах должен быть одним и тем же, например 25 мл. В противном случае из-за неодинакового разбавления раствора H_2O_2 при смешивании его с реагентом начальная концентрация H_2O_2 окажется различной, а, следовательно, результаты опытов будут несопоставимы.

восстановится ли первоначальный цвет после завершения разложения H_2O_2 . За время, необходимое для завершения разложения H_2O_2 , выполните другие опыты.

Оформление опыта

1. Запишите уравнение разложения H_2O_2 , отметьте температуру.
2. Внесите в табл. 7.7 результаты наблюдений и вычислений.

Таблица 7.7

Исходные данные, результаты измерений

| № п/п | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--|---|---|---|---|
| Реагент | | – | | | |
| Положение уровня V_τ , мл | $\tau = 0$ | | | | |
| | $\tau = 0,5$ мин | | | | |
| | $\tau = 1,0$ мин | | | | |
| | $\tau = 2,0$ мин | | | | |
| Объем кислорода $V_{\text{O}_2} = (V_\tau - V_{\tau=0})$, мл | $\tau = 0$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $\tau = 0,5$ мин | 0 | | | |
| | $\tau = 1,0$ мин | 0 | | | |
| | $\tau = 2,0$ мин | 0 | | | |
| Цвет реагента | До смешивания с H_2O_2 | – | | | |
| | После добавления H_2O_2 | – | | | |
| | После разложения H_2O_2 | – | | | |
| Наличие реагента после окончания Реакции (указывается только для твердых реагентов) | | – | | | |

3. Постройте зависимости $V_{\text{O}_2} = f(\tau)$ для всех случаев на одном графике.
4. На основании зависимостей $V_{\text{O}_2} = f(\tau)$ отметьте, какие из изученных реагентов ускоряют выделение кислорода.

- Укажите, какие из реагентов, ускоряющих выделение кислорода, являются катализаторами, а какие – нет. Для этого проверьте, совпадают ли цвета реагентов до добавления H_2O_2 и после полного прекращения выделения кислорода, а в случае твердых реагентов – присутствуют ли они в системе после завершения реакции. Если это не так, то соответствующие вещества не являются катализаторами.
- Если выявлено несколько катализаторов, укажите, какой из них обладает наибольшей каталитической активностью, для чего сопоставьте крутизну начальных участков кривых $V_{\text{O}_2} = f(\tau)$ (см. рис. 7.8).

Таблица 7.7

Исходные данные, результаты измерений

| № п/п | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--|---|---|---|---|
| Реагент | | – | | | |
| Положение уровня V_τ , мл | $\tau = 0$ | | | | |
| | $\tau = 0,5$ мин | | | | |
| | $\tau = 1,0$ мин | | | | |
| | $\tau = 2,0$ мин | | | | |
| Объем кислорода $V_{\text{O}_2} = (V_\tau - V_{\tau=0})$, мл | $\tau = 0$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $\tau = 0,5$ мин | 0 | | | |
| | $\tau = 1,0$ мин | 0 | | | |
| | $\tau = 2,0$ мин | 0 | | | |
| Цвет реагента | До смешивания с H_2O_2 | – | | | |
| | После добавления H_2O_2 | – | | | |
| | После разложения H_2O_2 | – | | | |
| Наличие реагента после окончания Реакции (указывается только для твердых реагентов) | | – | | | |

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется скоростью химической реакции и от каких факторов она зависит?
2. Что называется энергией активации? Каков диапазон значений энергии активации?
3. Что называется общим и частными порядками реакции? Какие значения они могут принимать?
4. Какие реакции называются простыми и сложными (с точки зрения механизма)? Для каких из них частные порядки обязательно совпадают со стехиометрическими коэффициентами?
5. Что называется кинетическим уравнением?
6. Что называется катализатором? К каким по механизму реакциям (простым или сложным) относятся каталитические реакции?
7. Если проведение эксперимента по изучению зависимости скорости реакции от температуры не предусмотрено, получите у преподавателя данные для определения коэффициента Вант-Гоффа и энергии активации. Энергию активации определите графическим методом, пользуясь описанием опыта 7.2.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Цель работы: ознакомление с окислительно-восстановительными свойствами элементов и их соединений; освоение методики составления уравнений окислительно-восстановительных реакций (ОВР) и определения направления ОВР. Освоение методики измерения разности потенциалов (электродвижущей силы) гальванического элемента из стеклянного и хлорсеребряного электродов.

Приборы и реактивы: пластины для капельных реакций; сульфат марганца(II) (0,5 М), гидроксид натрия (0,5 М), дихромат калия (0,1 М), сульфит натрия (0,5 М), серная кислота (1 М), сульфат меди(II) (0,1 М), иодид калия (0,1 М), нитрит натрия (0,5 М), перманганат калия (0,1 М), пероксид водорода (5 %), крахмал (1 %), металлы: цинк, железо, медь.

Окислительно-восстановительные реакции протекают со смещением или полным переходом электронов от одних атомов или ионов к другим, в результате чего изменяются степени окисления элементов. Под *степенью окисления понимают условный заряд атома элемента в соединении, вычисленный в предположении, что все связи ионные, т.е. все электронные пары его химических связей смещены в сторону более электроотрицательного атома*. Например, в соединениях KCl , Cl_2 , KClO , KClO_2 , KClO_3 , KClO_4 степени окисления хлора равны соответственно -1 , 0 , $+1$, $+3$, $+5$, $+7$ и обозначаются над атомом с указанием знака «-» или «+»:

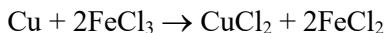
$$\text{«+»}: \overset{-1}{\text{Cl}}, \overset{0}{\text{Cl}}, \overset{+1}{\text{Cl}}, \overset{+3}{\text{Cl}}, \overset{+5}{\text{Cl}}, \overset{+7}{\text{Cl}}.$$

Высшая степень окисления элементов обычно соответствует номеру группы. Несовпадения наблюдаются у *p*-элементов 2 периода (фтор, кислород), у *d*-элементов первой и восьмой групп, а также у *f*-элементы.

В зависимости от того, находятся ли атомы окислителя (акцептора электронов) и восстановителя (донора электронов) в одном или различных веществах, все ОВР можно разделить на три типа:

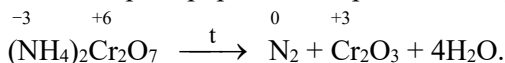
межмолекулярные, внутримолекулярные и диспропорционирования.

Реакции, в которых окислители и восстановители представляют собой разные вещества, называют **межмолекулярными**. Например, в реакции

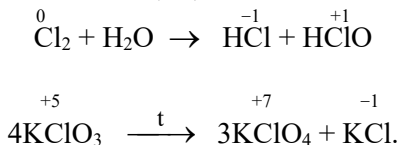


электроны от восстановителя – атома Cu переходят к окислителю – иону Fe^{3+} .

Если окислителями и восстановителями служат атомы или ионы одной и той же молекулы, то такие реакции называют **внутримолекулярными**. Например, реакции термического разложения



Реакции **диспропорционирования** протекают с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента. Они характерны для соединений или простых веществ, отвечающих одной из промежуточных степеней окисления данного элемента (C1):



Окислительно-восстановительные свойства элементов и соединений зависят от их положения в периодической таблице и могут быть оценены на основании таких характеристик, как энергия ионизации I или энергия сродства к электрону $E_{\text{ср}}$. Мерой восстановительной активности (способности терять электроны) является энергия ионизации, а окислительной – энергия сродства к электрону.

Об окислительно-восстановительной активности элементов можно судить также по их относительной электроотрицательности. Восстановителями являются элементы, обладающие низкими значениями энергии ионизации или электроотрицательности, большим радиусом и малым числом электронов на внешнем слое, например s -металлы I и II групп. Окислителями являются элементы с большой электроотрицательностью, малым радиусом и

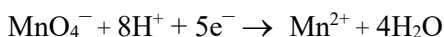
большим числом электронов на внешнем слое, например р-элементы VI и VII групп.

Количественной характеристикой окислительной и восстановительной способности ионов в растворе являются окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы. Чем ниже электродный потенциал восстановителя, тем выше его восстановительная активность, и, наоборот, чем выше электродный потенциал окислителя, тем выше его окислительная активность. Зависимость значения электродного потенциала E от активности окисленной и восстановленной форм выражается **уравнением Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}},$$

где E^0 – стандартное значение потенциала при $a_{\text{ок}}=a_{\text{вос}}=1\text{M}$; $a_{\text{ок}}$, $a_{\text{вос}}$ – активность окисленной и восстановленной форм вещества; n – число молей электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления.

Если в окислительно-восстановительной реакции принимают участие ионы H^+ или OH^- , то потенциал системы зависит в этом случае не только от отношения активностей окисленной и восстановленной форм, но и от активности ионов H^+ или OH^- , которая возводится при этом в соответствующую степень. Например, потенциал системы



может быть найден по формуле:

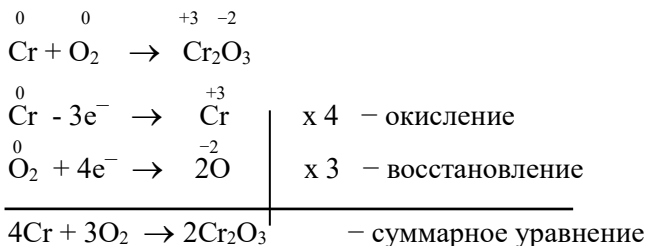
$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

В большинстве случаев для ориентировочных расчетов можно использовать стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, приведенные в литературе [17].

При составлении уравнений ОВР применяются **методы электронного или электронно-ионного баланса**.

При использовании метода **электронного баланса** окисление и восстановление выражают электронными уравнениями, в которых

указывают изменение степени окисления атома восстановителя и окислителя, а также число отданных или принятых электронов. Коэффициенты подбирают таким образом, чтобы соблюдался баланс отданных и принятых электронов. Например:

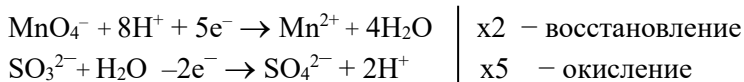


По методу *электронно-ионного баланса* составляют уравнения (полуреакции) для окисления и восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. Такие полуреакции приводятся в таблицах стандартных окислительно-восстановительных потенциалов [17] и их использование позволяет точнее предсказать продукты реакции. В уравнениях полуреакций реагенты записываются в том виде, в котором они существуют в растворе: либо в виде ионов, либо в виде молекул.

В качестве примера рассмотрим порядок подбора коэффициентов по методу электронно-ионного баланса в уравнении реакции



Составим уравнения полуреакций для процессов восстановления и окисления:



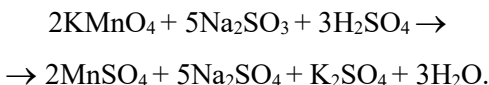
$2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ – суммарное ионное уравнение

Материальный баланс атомов кислорода в левой и правой частях полуреакции достигается за счет участия во взаимодействии ионов H^+ (в кислой и нейтральной среде) и молекул H_2O . Так, в случае восстановления иона MnO_4^- в кислой среде избыток атомов кислорода в левой части связывается с катионами H^+ в молекулы

воды. При окислении иона SO_3^{2-} недостаток атомов кислорода в левой части пополняется из молекул воды.

Количество электронов, участвующих в каждой полуреакции, определяется на основании равенства суммарных зарядов частиц в левой и правой частях уравнения. Коэффициенты подбирают из условия баланса отданных и принятых электронов.

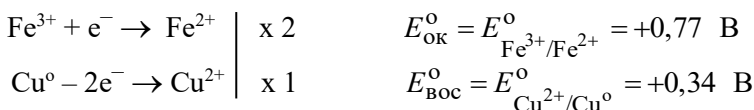
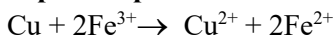
Молекулярное уравнение составляют на основании суммарного ионного уравнения, для этого к каждому иону дописывают ион с противоположным по знаку зарядом:



Направление ОВР определяют термодинамическим методом. На основании табличных значений $\Delta_f G^0$ рассчитывают $\Delta_r G^0$, и если она меньше нуля ($\Delta_r G^0 < 0$), то реакция протекает в прямом направлении при стандартных условиях.

О направлении ОВР, протекающих в водных растворах при обычной температуре, можно судить **по стандартным электродным потенциалам окислителя $E^0_{\text{ок}}$ и восстановителя $E^0_{\text{вос}}$.**

Пример.



1. Электродвижущая сила реакции $E_{\text{ОВР}} = E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{вос}} = 0,43\text{В}$.
2. Энергия Гиббса реакции

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_f G^0(\text{Cu}^{2+}) + 2\Delta_f G^0(\text{Fe}^{2+}) - 2\Delta_f G^0(\text{Fe}^{3+}) = \\ &= 65,56 + 2 \cdot (-84,88) - 2 \cdot (-10,53) = -83,14 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

ОВР идет в прямом направлении, если $\Delta_r G^0 < 0$, а $E^0_{\text{ОВР}} > 0$, так как величины эти связаны между собой соотношением:

$$\Delta_r G^0 = -nFE^0_{\text{ОВР}} = -96500 \cdot nE^0_{\text{ОВР}} \text{ Дж},$$

где n – число молей электронов, участвующих в реакции; $F = 96500$ Кл – число Фарадея.

Следовательно, $\Delta_r G^0 = -96500 \cdot 2 \cdot 0,43 = -83000$ Дж.

Константа равновесия ОВР связана с ЭДС ОВР соотношением:

$$\lg K = \frac{nFE_{\text{ОВР}}^0}{2,3RT} = \frac{nE_{\text{ОВР}}^0}{0,059},$$

где $0,059 = \frac{2,3RT}{F}$ при $T = 298$ К.

ОПЫТ 8.1. ТИПИЧНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ

Типичными окислителями являются:

– простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью и большими значениями окислительно-восстановительных потенциалов $E^0_{\text{ок/вос}}$ (*p*-элементы VI и VII групп, наиболее активны фтор, кислород, хлор);

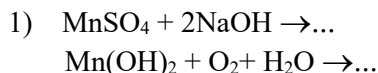
– соединения, в которых атомы имеют наивысшую положительную степень окисления и большие $E^0_{\text{ок/вос}}$ (оксиды, соли, кислоты и т.п.).

Пример.

| | | |
|-------------------------|---------------------------|------------------|
| N_2O_5 | HNO_3 | KNO_3 |
| Mn_2O_7 | HMnO_4 | KMnO_4 |
| Bi_2O_5 | $\text{BiO}(\text{OH})_3$ | NaBiO_3 |

Выполнение опыта

Проведите капельным методом реакцию образования осадка дигидроксида марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Наблюдайте 3–5 мин за изменением цвета осадка в результате окисления дигидроксида марганца до тетрагидроксида марганца кислородом воздуха:



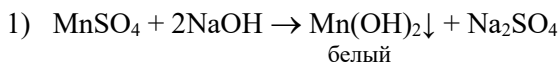
Реакцию восстановления дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ сульфитом натрия Na_2SO_3 проведите капельным методом. Проследите за изменением окраски раствора в результате образования сульфата хрома(III) $Cr_2(SO_4)_3$:



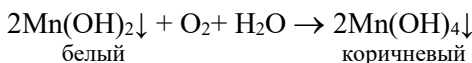
Оформление опыта

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Отметьте наблюдения. Подберите коэффициенты методом электронного баланса (первая реакция) и методом электронно-ионного баланса (вторая реакция). Укажите окислитель и восстановитель.

Образец оформления

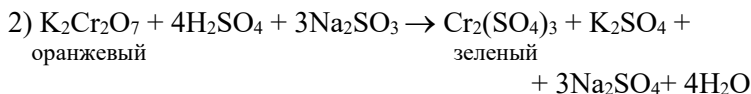
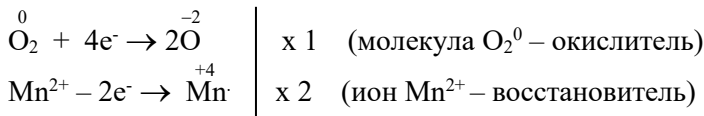


белый



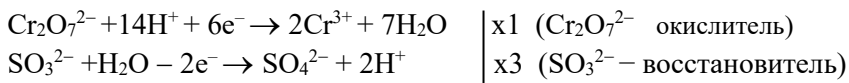
белый

коричневый

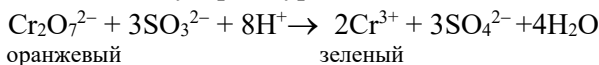


оранжевый

зеленый



Ионно-молекулярное уравнение



оранжевый

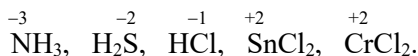
зеленый

ОПЫТ 8.2. ТИПИЧНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ

Типичными восстановителями являются:

– простые вещества, атомы которых обладают низкими значениями энергии ионизации, малой электроотрицательностью и малыми значениями окислительно-восстановительных потенциалов $E^0_{\text{ок/вос}}$ (щелочные и щелочно-земельные металлы, а также некоторые другие активные металлы);

– соединения, в которых атомы имеют низшую степень окисления и малые значения окислительно-восстановительных потенциалов $E^0_{\text{ок/вос}}$, например:



Выполнение опыта

В ячейки пластинки положите кусочки металлов (цинка, меди) и капните на них по одной капле 1 М раствора серной кислоты. Отметьте наблюдения.



Реакцию восстановления сульфата меди(II) CuSO_4 иодидом калия KI проведите капельным методом. Наблюдайте выпадение осадка иодида меди(I) CuI и изменение цвета раствора за счет образования иода I_2 . Для идентификации иода используйте крахмал.



Оформление опыта

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Отметьте наблюдения. Подберите коэффициенты в уравнениях методом электронного баланса. Укажите окислители и восстановители в реакциях.

ОПЫТ 8.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДВОЙСТВЕННОСТЬ

Окислительно-восстановительную двойственность проявляют атомы элементов в промежуточных степенях окисления. В зависимости от свойств элемента-сореагента они могут выступать в роли как окислителя, так и восстановителя (табл. 8.1).

Выполнение опыта

Реакции нитрита натрия NaNO_2 и пероксида водорода H_2O_2 с типичным окислителем (перманганатом калия KMnO_4) и типичным восстановителем (иодидом калия KI) проведите капельным методом. **Последовательность добавления капель соответствует записи реагентов в реакциях.**

- 1) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$
- 2) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- 3) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$
- 4) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \dots$

Наблюдайте происходящие явления: изменение окраски, выделение газа. Докажите образование иода I_2 в реакциях с иодидом калия KI , для этого используйте раствор крахмала.

Таблица 8.1

| Окислители | Окислители и восстановители | Восстановители |
|--|---|---|
| +5 $\text{H}\underline{\text{N}}\text{O}_3$ | +4 +3 +2 0 $\underline{\text{N}}\text{O}_2, \text{H}\underline{\text{N}}\text{O}_2, \underline{\text{N}}\text{O}, \underline{\text{N}}_2$ | -3 $\underline{\text{N}}\text{H}_3$ |
| +6 $\text{H}_2\underline{\text{S}}\text{O}_4$ | +4 0 $\text{H}_2\underline{\text{S}}\text{O}_3, \underline{\text{S}}$ | -2 $\text{H}_2\underline{\text{S}}$ |
| +7 $\text{K}\underline{\text{Mn}}\text{O}_4$ | +6 +4 +2 $\text{K}_2\underline{\text{Mn}}\text{O}_4, \underline{\text{Mn}}\text{O}_2, \underline{\text{Mn}}\text{O}$ | 0 $\underline{\text{Mn}}$ |
| 0 $\underline{\text{O}}_2$ | -1 $\text{H}_2\underline{\text{O}}_2$ | -2 H_2O Восстановитель (только с F_2) |

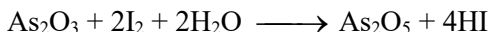
Оформление опыта

1. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Отметьте наблюдения. Коэффициенты в уравнениях подберите с помощью одного из методов (электронного или электронно-ионного балансов). Укажите окислитель и восстановитель.

2. Рассчитайте с помощью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов $E^{\circ}_{\text{ОВР}}$ и определите направление процессов по изменению энергии Гиббса реакций.

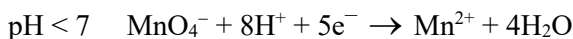
ОПЫТ 8.4. ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

В растворе реакции окисления и восстановления очень часто протекают с участием ионов H^+ или OH^- и молекул H_2O . В этом случае ОВР во многом зависит от среды. Среда может ослабить окислительно-восстановительные свойства соединений, а иногда изменить даже направление процесса. Например, реакция

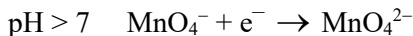


в прямом направлении идет только в нейтральной и щелочной средах.

Влияние среды на окислительную и восстановительную активность ионов можно оценить на основании значений стандартных электродных потенциалов:



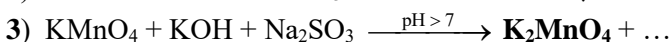
$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,52 \text{ В};$$



$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} = 0,56 \text{ В}.$$

Выполнение опыта

Реакцию восстановления перманганата калия сульфитом натрия в разных средах ($\text{pH} = 7$; $\text{pH} < 7$; $\text{pH} > 7$) проведите капельным методом. **Последовательность добавления капель соответствует записи реагентов в реакциях.**



Наблюдайте за изменением цвета манганата калия **K_2MnO_4** , который быстро диспропорционирует с образованием диоксида марганца и перманганата калия.



Проследите за изменением цвета растворов в каждой реакции. Окраска соединений марганца зависит от его степени окисления: ион MnO_4^- – фиолетовый, ион MnO_4^{2-} – зеленый, ион Mn^{2+} – в разбавленных растворах практически бесцветен; MnO_2 – малорастворимое соединение коричневого цвета.

Манганат калия K_2MnO_4 устойчив в сильнощелочной среде.

Оформление опыта

1. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Отметьте наблюдения. Коэффициенты в уравнениях подберите с помощью электронно-ионного баланса. Укажите окислитель и восстановитель в реакциях.

2. Рассчитайте ЭДС ОВР, энергию Гиббса и константу равновесия процессов, протекающих в кислой и щелочной средах.

3. Значения окислительно-восстановительных потенциалов для реакции, протекающей в нейтральной среде, рассчитайте, используя уравнение Нернста.

Для потенциала окислителя:

$$E_{\text{ок}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} - \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{OH}^-}^4 = 0,6 + \frac{0,059 \cdot 4}{3} (14 - \text{pH})$$

в полуреакции $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$.

Для потенциала восстановителя:

$$E_{\text{вос}} = E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^{\circ} - \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{OH}^-}^2 = -0,93 + \frac{0,059 \cdot 2}{2} (14 - \text{pH})$$

в полуреакции $\text{SO}_3^{2-} - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

4. В какой среде наиболее активен KMnO_4 как окислитель, а Na_2SO_3 как восстановитель? Ответ поясните, используя значения стандартных электродных потенциалов.

5. В какой среде реакция KMnO_4 с Na_2SO_3 протекает наиболее полно? Ответ поясните, используя значения констант равновесия для процессов, протекающих в кислой и щелочной средах.

ОПЫТ 8.5. ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ СТЕКЛЯННОГО И ХЛОРСЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДОВ ОТ АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВОДОРОДА

Цель работы – освоение методики измерения разности потенциалов (электродвижущей силы) гальванического элемента из стеклянного и хлорсеребряного электродов. Изучение зависимости ЭДС данной пары электродов от активности ионов водорода в исследуемом растворе.

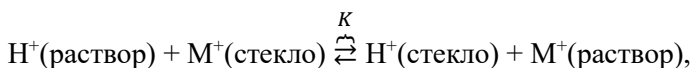
Приборы и оборудование: рН-метр-милливольтметр рН-150М, комбинированный электрод ЭСК-10603, магнитная мешалка, перемешивающий стержень, штатив для электродов, бюретки, промывалка, стаканы химические на 50 мл.

Реактивы: стандартные буферные растворы, имеющие рН 1,68; 3,56; 4,01; растворы соляной кислоты HCl (0,1; 0,01; 0,001; 0,0001 М).

В работе изучается гальванический элемент, состоящий из стеклянного ионоселективного и хлорсеребряного электродов.

Стеклянный электрод является наиболее распространенным ионоселективным электродом, состоящим из алюмосиликатов, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов.

При контакте стекла электрода с водным раствором ионы щелочных металлов M^+ , содержащиеся в стекле, обмениваются с ионами H^+ в растворе по реакции:



при этом между двумя растворами, разделенными стеклянной мембраной, существует разность потенциалов, определяемая суммой скачков потенциала на каждой из двух границ раздела фаз и зависящая от состава растворов и состояния поверхностей, контактирующих с этими растворами.

Если пренебречь различием в состоянии поверхностей, считать единственным ионом щелочного металла, участвующим в обмене, ион Na^+ , а также задать для внутреннего раствора $a_{H^+} = 1$ и $a_{Na^+} = 0$, то эта разность потенциалов по обе стороны стеклянной мембраны будет равна $\left(\frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} + \frac{a_{Na^+}}{K})\right)$, где K – константа соответствующей реакции обмена ионов.

Для изготовления водород-селективных стеклянных электродов применяют стекла, для которых $K \gg 1$. Таким образом, в кислых, нейтральных и слабощелочных средах, когда значение a_{H^+} достаточно велико, слагаемым, учитывающим вклад ионов Na^+ , можно пренебречь, а значит разность потенциалов линейно зависит от логарифма активности H^+ в исследуемом растворе, т.е. от рН.

Для измерения рН с помощью стеклянного электрода используют электрохимическую систему, в которой внешний (исследуемый) раствор контактирует с электродом сравнения, а во внутренний раствор погружена покрытая слоем $AgCl$ проволока из серебра. ЭДС при этом составляет:

$$\begin{aligned} E &= const + \frac{RT}{F} \ln\left(a_{H^+} + \frac{a_{Na^+}}{K}\right) \approx const + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+}) = \\ &= const - 2,3 \frac{RT}{F} \text{ рН}. \end{aligned}$$

В сильно щелочных средах, когда значения a_{H^+} малы, ЭДС измерительной системы определяется уже активностями катионов натрия (или других щелочных металлов), и стеклянный электрод не пригоден для определения рН. В сильнокислых растворах ошибка также проявляется, но ее связывают со значительным влиянием адсорбции анио-

нов. С помощью стеклянных электродов, обычно применяемых в лаборатории, можно измерять рН в диапазоне примерно 0–12 (верхний предел указан для растворов с содержанием Na^+ не выше 0,1 М).

Конструктивно стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку с выдутым на одном конце шариком, который заполнен раствором соляной кислоты с погруженным в нее серебряной проволокой, покрытой слоем труднорастворимой соли AgCl (рис 8.1).

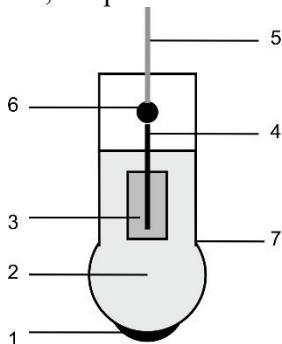
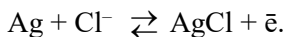


Рис. 8.1. Схема стеклянного электрода: 1 – мембрана из специального стекла; 2 – внутренний раствор электролита; 3 – слой плохо растворимой соли AgCl ; 4 – серебряная проволока; 5 – токоотвод; 6 – припой; 7 – корпус электрода

Этот внутренний электрод выполняет функцию устройства, осуществляющего смену одних носителей заряда на другие, а именно ионов, обеспечивающих электропроводность стекла, на электроны, играющие ту же роль во внешнем металлическом токоотводе. Смена носителей осуществляется за счет обратимой окислительно-восстановительной реакции



Она отличается высокой скоростью и практически постоянством активностей всех участвующих в процессе веществ. Благодаря этому на границе контакта устанавливается устойчивая и воспроизводимая разность потенциалов.

Хлорсеребряный электрод. В качестве электрода сравнения при измерении потенциала исследуемого электрода, разности потенциалов в гальваническом элементе часто используют хлорсеребряный электрод, отличающийся от внутреннего тем, что электролитом для него служит раствор KCl , а не HCl . Достоинствами этого электрода сравнения являются простота эксплуатации и хорошо воспроизводимая, стабильная величина электродного потенциала. Последнее

обусловлено стабильностью концентрации ионов Ag^+ в растворе, заполняющем электрод. Так, в данном случае для системы «раствор - осадок» уравнение закона действующих масс имеет вид

$$a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = \text{ПР}_{\text{AgCl}}.$$

Отсюда следует, что активность ионов Ag^+ будет определяться температурой, влияющей на величину ПР_{AgCl} , и активностью ионов Cl^- . В случае проведения измерений при комнатной температуре колебания температуры незначительны и слабо влияют на величину ПР. Что же касается концентрации ионов Cl^- , то при использовании для заполнения электрода насыщенного раствора KCl , она сохраняет постоянное значение даже при испарении части растворителя, так как избыточное количество KCl в этом случае выпадает в осадок. Дополнительным достоинством насыщенного раствора KCl является низкий диффузионный потенциал на границе контакта «исследуемый раствор – раствор, заполняющий электрод сравнения». Последнее обусловлено близостью подвижностей ионов K^+ и Cl^- в сочетании с их высокой концентрацией.

В настоящей работе используется комбинированный стеклянный электрод (рис. 8.2), в котором в одном корпусе находится и стеклянный измерительный электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода в исследуемом растворе, и хлорсеребряный электрод сравнения, содержащий 3М раствор KCl .

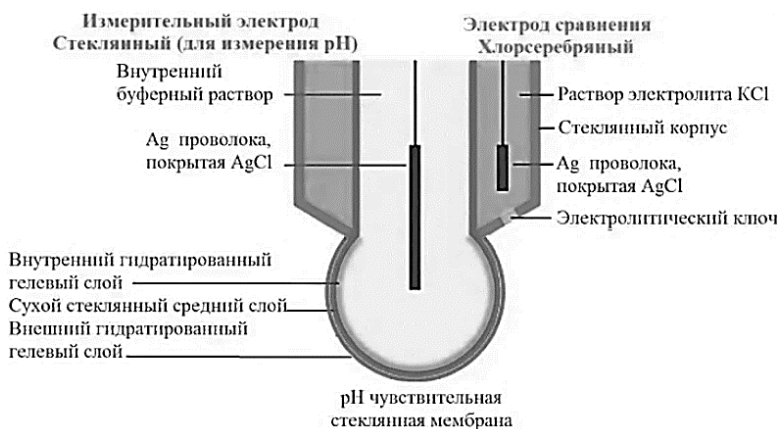
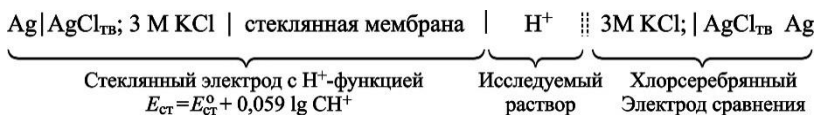


Рис 8.2. Схема стеклянного комбинированного электрода с внутренним хлорсеребряным электродом сравнения,

Так как потенциал внутреннего хлорсеребряного электрода в 3 М растворе КС1 является постоянной величиной при постоянной температуре, то ЭДС данного гальванического элемента зависит от потенциала стеклянного электрода и соответственно от активности ионов водорода.

Схема данного гальванического элемента, используемого для измерения зависимости электродвижущей силы от активности ионов водорода в исследуемом растворе может быть представлена следующим образом:



Поскольку сопротивление стеклянной мембраны велико, для измерения ЭДС такого элемента применяют высокоомные потенциометры, к которым можно отнести используемый в настоящей работе рН-метр-милливольтметр рН-150М. Прибор рН-метр-милливольтметр рН-150М в комплекте с комбинированным стеклянным электродом позволяет измерять ЭДС с точностью $\pm 0,5$ мВ.

Выполнение опыта

1. Ознакомьтесь с измерительной установкой, состоящей из рН-метра-милливольтметра и штатива с комбинированным стеклянным электродом, погруженным в стакан с дистиллированной водой.

2. Включите прибор в сеть и прогрейте не менее 10 мин,

3. Убедитесь, что включен режим измерения электродвижущей силы, «мВ».

4. Проведите измерение электродвижущей силы, E гальванического элемента, состоящего из стеклянного и хлорсеребряного электродов в стандартном растворе кислоты HCl с концентрацией 10^{-4} моль/л. Для этого осторожно поднимите держатель электрода вместе с электродом над стаканчиком. Держатель крепится на штативе по принципу прищепки, нажмите на зажим с задней стороны и извлеките электрод из воды, поднимая держатель. Осушите электрод фильтровальной бумагой. **ВНИМАНИЕ!** Стеклянный электрод хрупок, по-

этому прикасайтесь бумагой к электроду осторожно, стараясь не повредить стеклянную мембрану. Измерения начинают с раствора с **наименьшей** концентрацией. Налейте в стакан «№4» из колбы соответствующий раствор и погрузите в него измерительный комбинированный электрод. Глубина погружения электрода в раствор при измерении ЭДС должна быть не менее 16 мм, чтобы микроотверстие на стенке электрода, играющее роль электролитического ключа, было погружено в раствор.

5. Выдержите электрод в исследуемом растворе 3 минуты, запишите показание прибора, если в течении последней минуты значение E не менялось.

6. Измерьте E для остальных стандартных растворов с концентрациями 10^{-3} моль/л, 10^{-2} моль/л и 10^{-1} моль/л, значения занесите в таблицу 8.1.

7. После измерения ЭДС в 0,1 М растворе HCl промойте электрод сначала под струей водопроводной воды, а затем 3-4 порциями свежей дистиллированной воды и оставьте его в воде для дальнейших измерений.

8. Заполните таблицу 8.1, рассчитав необходимые значения: I – ионная сила раствора; $a(\text{H}^+)$ – активность ионов водорода. Коэффициенты активности $\gamma(\text{H}^+)$ определите по уравнению Дебая – Хюккеля (первое или второе приближение);

Приближенные значения коэффициентов активности (γ_{\pm}) ионов для данной ионной силы раствора (I) рассчитайте по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\text{для } I \leq 0,01 - \text{ по уравнению } \lg \gamma = - 0,509Z_i^2\sqrt{I};$$

$$\text{для } 0,01 < I < 0,1 - \text{ по уравнению } \lg \gamma = - 0,509\frac{Z_i^2\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}}.$$

9. Постройте градуировочный график $E = f(-\lg a(\text{H}^+))$

10. Проверьте правильность работы прибора по величине крутизны линейной части характеристики $E = f(-\lg a(\text{H}^+))$. Величина крутизны исследуемой пары электродов (стеклянного и хлорсеребряного) в зависимости от температуры должна лежать в диапазоне от минус 56 мВ до минус 61 мВ на единицу $-\lg a(\text{H}^+)$.

11. Получите у преподавателя исследуемый раствор и измерьте для него значение E .

12. По градуировочному графику определите активность ионов водорода в контрольном растворе. Погрешность экспериментального значения не должна превышать 15 % по отношению к контрольному

значению активности ионов водорода, полученному у преподавателя.

Оформление опыта

1. Запишите температуру, при которой производились измерения.
2. Запишите схему гальванического элемента, используемого для определения рН электрохимической системы комбинированного электрода из стеклянного и хлорсеребряного электродов.
3. Внесите результаты в таблицы 8.1 и 8.2.

Таблица 8.1

Зависимость ЭДС гальванического элемента из стеклянного и хлорсеребряного электродов (комбинированного электрода) от активности ионов водорода

| $C(\text{HCl})$, моль/л | I , моль/л | $\gamma(\text{H}^+)$ | $a(\text{H}^+)$ | $-\lg(\text{H}^+)$ | E , мВ | Кру- тизна |
|-----------------------------|-----------------|----------------------|-----------------|--------------------|----------|---------------|
| 0,001 | | $\approx 1,0$ | | | | |
| 0,001 | | | | | | |
| 0,01 | | | | | | |
| 0,1 | | | | | | |

Таблица 8.2

Исследуемый раствор

| Кон- трольный раствор: | E , мВ | $-\lg a(\text{H}^+)$ | $a_s(\text{H}^+)$ | Контрольное значение $a_k(\text{H}^+)$ | Относительная погрешность, % |
|------------------------------|-------------|----------------------|-------------------|--|------------------------------------|
| | | | | | |

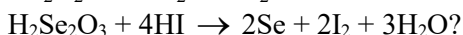
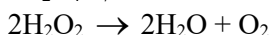
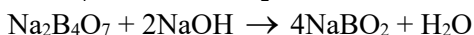
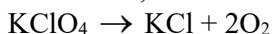
4. Постройте градуировочный график зависимости ЭДС от логарифма активности ионов водорода, $E = f(-\lg a(\text{H}^+))$.
5. Определите концентрацию ионов водорода в исследуемом растворе по градуировочному графику. Результат сравните с контрольным значением, полученным у преподавателя, рассчитав относительную погрешность.

6. Вопросы к опыту 8.5. Дайте определение следующим понятиям:

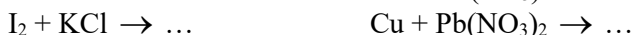
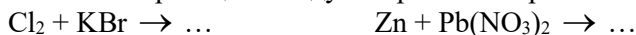
- 6.1. Активность, ионная сила, коэффициент активности
- 6.2. Ионное произведение воды, водородный показатель.
- 6.3. Стандартные электродные потенциалы, как они получены.
- 6.4. Уравнение Нернста для потенциала электрода.
- 6.5. Потенциометрический метод определения концентрации/активности ионов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными, и к какому типу реакций они относятся:



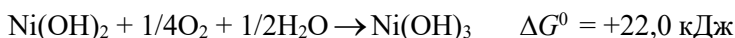
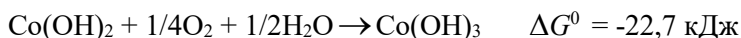
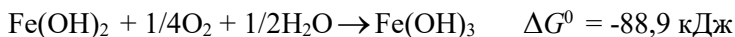
2. Какие из реакций пойдут в прямом направлении:



3. Укажите атом-окислитель и его степень окисления в веществах:



4. Определите устойчивую степень окисления элементов семейства железа на основании анализа значения ΔG^0 для реакций:



СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы: ознакомление с методами получения коллоидных растворов и их свойствами. Изучение адсорбции ионов на силикагеле.

Приборы и реактивы: источник света для проверки эффекта Тиндаля, колбы конические на 100 мл, бюретки, воронки для бюреток, стаканчики на 50 мл, мерный цилиндр;

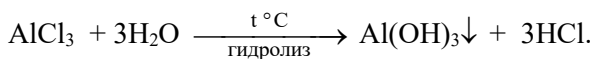
хлорид железа(III) (2 %), соляная кислота (2 М), гексацианоферрат(II) калия (0,0015 М), сульфат меди (1,5 %), желатин (1 %), ацетат натрия (1 М), фосфат натрия (0,1 М), хлорид натрия (3 М), хлорид кальция (0,1 М), силикат натрия (10 %), хлорид алюминия (0,02 М), гидроксид аммония (2 М), силикагель, нитрат свинца (0,1 М), иодид калия (0,2 М), лакмус.

Коллоиды – микрогетерогенные системы, состоящие из тонкораздробленной дисперсной фазы с размерами частиц $d = 10^{-7} \div 10^{-9}$ м и дисперсионной среды. Коллоиды с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой называются золями. Малый размер частиц обуславливает их громадную суммарную поверхность, достигающую $10 \div 10^3$ м² на 1 г дисперсной фазы. Очевидно, что такая система термодинамически неустойчива вследствие большого избытка свободной поверхностной энергии. Коллоидные частицы активно адсорбируют на своей поверхности молекулы, ионы окружающей дисперсионной среды, уменьшая избыток свободной энергии. В результате образуется система, обладающая определенным строением структурных частиц (мицелл) и достаточной устойчивостью. Образование коллоидных систем связано в первую очередь с получением вещества с соответствующим размером частиц (дисперсностью). Известны конденсационные методы (укрупнение частиц молекулярной дисперсности до коллоидной) и методы диспергирования (дробления частиц). Причем осуществляться данные методы могут либо механическими, либо химическими способами.

Процесс образования мицеллы и ее строение можно изобразить следующей схемой.

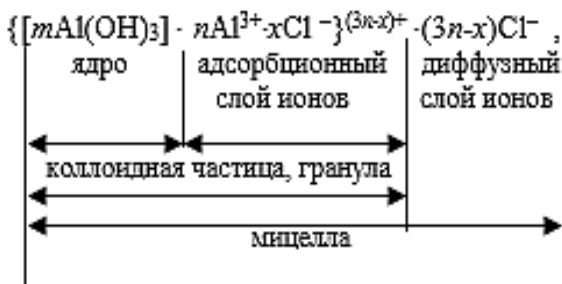
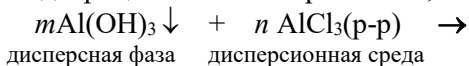
Рассмотрим образование золя гидроксида алюминия.

1. Получение частиц дисперсной фазы размером $10^{-7} \div 10^{-9}$ м:



В результате гидролиза образуются отдельные молекулы $\text{Al}(\text{OH})_3$, которые затем объединяются и дают частицы коллоидного размера – **конденсационный метод**.

Адсорбция ионов поверхностью, образование мицеллы:



где m , n и x – числа соответствующих структурных составляющих в мицелле. Как правило, они могут изменяться в широких пределах в зависимости от условий, обычно $m > n$, а $n > x$.

Адсорбционный слой ионов состоит из потенциалоопределяющих ионов (Al^{3+}) и противоионов (Cl^{-}). По правилу **Пескова – Фаянса потенциалоопределяющими ионами являются те, которые входят в кристаллическую решетку ядра и в растворе находятся в избытке**.

Мицелла в целом электронейтральна, а гранула имеет заряд, знак которого определяют потенциалоопределяющие ионы. В растворе вследствие теплового движения перемещается как **целое** заряженная частица – гранула, а диффузный слой ионов размывается. Потенциал,

возникающий на границе скольжения фаз (между гранулой и диффузным слоем) относительно друг друга, называется электрокинетическим или *дзета*-потенциалом.

Коллоидные растворы обладают специфическими оптическими (эффект *Тиндаля*), кинетическими и электрическими свойствами, что связано с размерами и зарядом коллоидных частиц. Коллоидные растворы *прозрачны* в проходящем свете, а при боковом освещении наблюдается рассеивание света. Коллоидные растворы характеризуются высокой *кинетической и агрегативной* устойчивостью. Кинетическая устойчивость является следствием кинетических свойств (тепловое движение) частиц малого размера от 1 до 10 нм. В результате этого свойства концентрация частиц одинакова по всему объему системы. Агрегативная устойчивость определяет сохранение степени дисперсности (размера частиц) в коллоидной системе за счет взаимного отталкивания одноименно заряженных частиц дисперсной фазы.

Разрушить коллоидный раствор можно, нарушив кинетическую или агрегативную устойчивость. Например, при действии сильного электролита уменьшается или исчезает совсем заряд на коллоидной частице. Потеря агрегативной устойчивости золя приводит к укрупнению частиц дисперсной фазы за счет слипания, т.е. к *коагуляции*. Коагуляция нарушает кинетическую устойчивость системы вследствие образования тяжелых частиц и приводит к образованию осадка. Направленное движение (оседание) частиц в поле гравитационных сил называется *седиментацией*.

ОПЫТ 9.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Получение золя гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом конденсации

Золь гидроксида железа(III) получают гидролизом соли FeCl_3 . Образующиеся молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ объединяются в агрегаты и создают ядро коллоидной частицы.

Выполнение опыта

В колбу налейте 30 мл дистиллированной воды и нагрейте ее почти до кипения на плитке. В кипящую воду медленно по каплям прилейте 3 мл 2 % раствора хлорида железа(III) FeCl_3 до образования **прозрачного** раствора интенсивного коричнево-красного цвета. Проверьте, используя лазерную указку, наличие эффекта Тиндаля. Сохраните раствор для опыта 9.2.

Оформление опыта

1. Напишите уравнение процесса гидролиза хлорида железа FeCl_3 , в результате которого образуется дисперсная фаза.

2. Напишите схему образования мицеллы, если дисперсионной средой является раствор FeCl_3 . Назовите метод получения. Дайте характеристику полученного коллоидного раствора (цвет, прозрачность).

3. Укажите структурные составляющие мицеллы, заряд гранулы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Получение золя гидроксида железа(III) методом диспергирования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Золь гидроксида железа(III) можно получить путем химического дробления осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, называемого **пептизацией** (или диспергированием). Пептизатором может служить электролит, содержащий ион из состава осадка, например FeCl_3 . Добавление пептизатора к небольшому количеству осадка в водной среде приводит к тому, что ионы Fe^{3+} адсорбируются на поверхности осадка, проникают вглубь и разрыхляют его, постепенно дробя до дисперсности коллоида.

Выполнение опыта

В коническую колбу налейте 20 мл дистиллированной воды и 3 мл 2 % раствора FeCl_3 . Перемешайте содержимое и добавьте 10 мл 0.1 М раствора гидроксида аммония NH_4OH до полного осаждения гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

После того как осадок уплотнится на дне колбы, осторожно слейте с него избыток раствора. Осадок промойте 3–4 раза, добавляя к нему

порции воды по 40–50 мл. Когда граница осадка четко обозначится, воду слейте.

Объем раствора с промытым осадком доведите водой до 30 мл и добавьте 1 мл 2 % раствора FeCl_3 и 1–2 капли 2 М раствора соляной кислоты. Смесь хорошо перемешайте. Для ускорения процесса пептизации нагрейте колбу с раствором на кипящей водяной бане (20–25 мин). Прекратите нагревание тогда, когда раствор станет **прозрачным** и приобретет устойчивую красно-оранжевую окраску. Проверьте, используя лазерную указку, наличие эффекта Тиндаля. Сохраните раствор для опыта 9.2.

Оформление опыта

1. Напишите ионно-молекулярное уравнение реакции образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
2. Напишите схему образования мицеллы золя гидроксида железа(III). Укажите метод получения золя. Дайте характеристику полученного коллоидного раствора (цвет, прозрачность).
3. Изобразите схему строения мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Получение золя берлинской лазури методом диспергирования

Золь берлинской лазури (гексацианоферрата(II) железа(III)) получают методом химического диспергирования, т.е. пептизацией. В результате обменной реакции хлорида железа(III) FeCl_3 и гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуется осадок гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с размером частиц, превышающим коллоидные размеры. Дробление (диспергирование) происходит в результате действия избытка электролита $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на осадок.

Выполнение опыта

В колбу налейте 30 мл 0,0015 М раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и прилейте к нему из бюретки 1 мл 1 % раствора хлорида железа(III). Полученный коллоидный раствор темно-синего цвета должен быть прозрачным. Проверьте, используя лазерную указку, наличие эффекта Тиндаля. Раствор сохраните для опыта 9.2.

Оформление опыта

1. Напишите ионно-молекулярное уравнение реакции, в результате которой образовалась дисперсная фаза $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

2. Напишите схему образования мицеллы. Дисперсионной средой служит раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, взятый в избытке. Назовите метод получения золя, отметьте цвет и прозрачность золя. Изобразите строение мицеллы золя $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Получение золя гексацианоферрата(II) меди(II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ методом диспергирования

Золь гексацианоферрата(II) меди(II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ получают методом химического диспергирования (пептизацией) аналогично золю берлинской лазури (см. предыдущий опыт).

Выполнение опыта

В коническую колбу налейте 30 мл 0.0015 М раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и прилейте к нему из бюретки 1 мл 1.5 % раствора сульфата меди(II) CuSO_4 . Содержимое колбы перемешайте. Колбу оставьте на 15–20 мин на лабораторном столе для завершения процесса пептизации, т.е. до получения прозрачного коллоидного раствора коричнево-красного цвета. Проверьте, используя лазерную указку, наличие эффекта Тиндаля. Раствор сохраните для опыта 9.2.

Оформление опыта

1. Напишите уравнение обменной реакции, в результате которой образуется дисперсная фаза $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2. Напишите схему образования мицеллы. Дисперсионной средой служит раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, взятый в избытке. Назовите метод получения золя. Отметьте цвет и прозрачность полученного коллоидного раствора.

3. Изобразите схему строения мицеллы золя $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

ОПЫТ 9.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВ КОАГУЛЯЦИИ

Коагулирующее действие электролитов характеризуется *порогом коагуляции* ($C_{\text{пор}}$), т.е. наименьшей концентрацией электролита в коллоидном растворе, вызывающей коагуляцию:

$$C_{\text{пор}} = \frac{C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}} + V_{\text{эл}}} \text{ моль/л,}$$

где $C_{\text{эл}}$ – концентрация электролита, моль/л;

$V_{\text{эл}}$ – объем электролита, вызывающий коагуляцию золя, мл;

$V_{\text{золя}}$ – объем золя, мл.

Выполнение опыта

В три стаканчика при помощи мерного цилиндра налейте 5 или 3 мл полученного золя (табл. 9.1 и 9.2), предварительно остудив горячие растворы в течение 15–20 мин. Затем в первый стаканчик прибавьте **по каплям** до помутнения (или образования осадка) раствор первого электролита, указанного

в табл. 9.1 – для золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$,

в табл. 9.2 – а) для золя $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$;

б) для золя $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Проведите аналогичные опыты с другими электролитами.

Оформление опыта

1. Запишите результаты эксперимента в табл. 9.1 или 9.2, рассчитайте пороговые концентрации по формуле

$$C_{\text{пор}} = C_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}} / (V_{\text{золя}} + V_{\text{эл}})$$

Таблица 9.1

| № п/п | Электролит | Концентрация моль/л | Объем | | $C_{\text{пор}}$, моль/л |
|-------|---------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------------|
| | | | $V_{\text{эл}}$, мл | $V_{\text{золя}}$, мл | |
| 1 | CH_3COONa | 2,0 | | 5,0 | |
| 2 | Na_3PO_4 | 0,1 | | 5,0 | |

Таблица 9.2

| № п/п | Электролит | Концентрация, моль/л | Объем | | C _{пор} , моль/л |
|-------|-------------------|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------------|
| | | | V _{эл} , мл | V _{золя} , мл | |
| 1 | NaCl | 3 | | а) 3; б) 5 | |
| 2 | CaCl ₂ | 0,1 | | а) 3; б) 5 | |
| 3 | AlCl ₃ | 0,02 | | а) 3; б) 5 | |

а) золь Fe₄[Fe(CN)₆]₃; б) золь Cu₂[Fe(CN)₆].

2. Каким образом пороговая концентрация связана с зарядом коагулирующего иона? Определите соотношение экспериментальных значений пороговых концентраций, приняв самый маленький порог за 1. Сравните это соотношение с теоретическим соотношением порогов, рассчитанным для электролитов с зарядами ионов равными 1, 2 и 3. Сделайте вывод о выполнении правила Дерягина-Ландау при коагуляции коллоидной системы ($C_{\text{пор}} \approx A/z^6$).

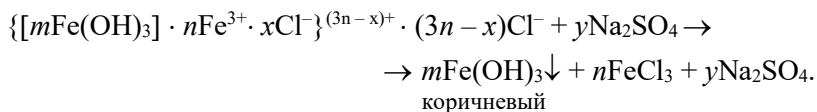
3. В таблице 9.3 укажите свою изученную коллоидную систему, соответствующие электролиты и соотношение экспериментальных порогов.

Таблица 9.3

| | | | |
|---------------------------------------|-----------------------------|----------------------|--|
| Формула мицеллы золя | | | |
| Соотношение C _{порог. эксп.} | Электролиты | | |
| | NaCl/ CH ₃ COONa | CaCl ₂ /- | AlCl ₃ /Na ₃ PO ₄ |
| Ион коагулянт | | | |
| Заряд коллоидной частицы | | | |
| Соотношение C _{порог. теор.} | Заряд иона коагулянта | | |
| | Z= 1 | Z= 2 | Z= 3 |
| | 729 | ≈11 | 1 |

4. На основании экспериментальных данных сделайте вывод: какой ион (катион или анион) является коагулянтом золя и как заряжена частица золя (положительно или отрицательно)?

5. Запишите в виде схемы процесс разрушения (коагуляции) электролитами полученного вами золя. Например, для золя гидроксида железа(III):



ОПЫТ 9.3. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, частицы которой за счет сил межмолекулярного взаимодействия (например, за счет водородных связей) образуют пространственную структурную сетку, называются **гелями**. Гели представляют собой псевдотвердые (студенистые) системы, способные сохранять форму, обладающие упругостью и пластичностью.

Выполнение опыта

Образование геля кремниевой кислоты требует создания в системе нейтральной реакции среды.

Налейте в пробирку 2 мл 10 % раствора силиката натрия, прибавьте 2–3 капли индикатора лакмуса и отметьте по его цвету реакцию среды. Постепенно по каплям и при постоянном перемешивании добавляйте 2 М раствор соляной кислоты до нейтральной реакции (раствор должен стать сиреневым). **ВНИМАНИЕ!** В избытке соляной кислоты (цвет раствора с лакмусом – розовый) образуется золь кремниевой кислоты. В этом случае для получения геля следует нейтрализовать избыток соляной кислоты, добавив несколько капель раствора силиката натрия. Оставьте раствор на 1–2 мин в штативе и наблюдайте образование геля.

Оформление опыта

1. Напишите схему образования мицеллы геля кремниевой кислоты, учитывая, что дисперсная фаза состоит из частиц малорастворимой кремниевой кислоты, а дисперсионной средой является избыток силиката натрия. Отметьте наблюдения, укажите pH ≤ 7 или pH ≥ 7.

2. Напишите схему образования мицеллы золя кремниевой кислоты, учитывая, что дисперсная фаза состоит из частиц малорастворимой кремниевой кислоты, а дисперсионной средой является избыток соляной кислоты. Отметьте наблюдения, укажите $\text{pH} \leq 7$ или $\text{pH} \geq 7$.

3. Чем отличается гель от золя?

4. Что происходит с гелем при нагревании? Что происходит с гелем при увеличении концентрации кислоты?

ОПЫТ 9.4. АДСОРБЦИЯ НА СИЛИКАГЕЛЕ

Адсорбция – это процесс поглощения одного вещества поверхностью другого. Силикагель – это высушенный гель кремниевой кислоты. Он обладает большой поверхностью (400 м^2 на 1 г) и соответственно высокой адсорбционной способностью. Силикагель легко адсорбирует из раствора простые и комплексные ионы. Адсорбированные ионы можно удалить с поверхности силикагеля действием кислот или комплексообразователей. Этот процесс называется *десорбцией*.

Адсорбция комплексного иона меди

Выполнение опыта

Получите комплексную соль сульфата тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Для этого налейте в пробирку 2 капли раствора сульфата меди CuSO_4 и подействуйте на него *избытком гидроксида аммония NH_4OH до полного растворения голубого осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$* и образования прозрачного раствора комплексной соли меди, окрашенного в темносиний (фиолетовый) цвет.

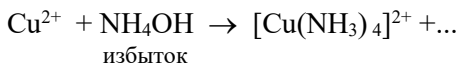
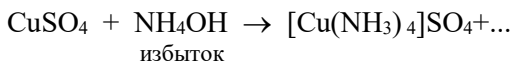
Для проведения *адсорбции* в пробирку с окрашенным раствором комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ внесите 4–6 гранул силикагеля и встряхните пробирку. Наблюдайте за изменением интенсивности окраски раствора. Слейте раствор с гранул силикагеля и промойте их дистиллированной водой. Отметьте окраску гранул.

Проведите *десорбцию* комплексных ионов с поверхности силикагеля. Для этого в пробирку с окрашенными гранулами силикагеля

прилейте 1 мл соляной кислоты, пробирку встряхните 3-4 раза, раствор слейте и промойте гранулы дистиллированной водой. Наблюдайте за изменением окраски гранул в результате десорбции.

Оформление опыта

1. Напишите ионно-молекулярные уравнения получения комплексной соли сульфата тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и разрушения комплексного иона соляной кислотой:



2. Какие наблюдения являются свидетельством адсорбции и десорбции силикагелем ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

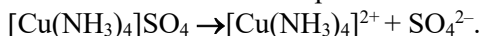
1. Что такое дисперсные системы и коллоидные растворы? Какова дисперсность коллоидных растворов?
2. Дайте определение правила Пескова – Фаянса.
3. Как определить знак заряда коллоидной частицы?
4. Что такое поверхностно-активные вещества (ПАВ), и как они влияют на стабильность коллоидных растворов? Приведите примеры ПАВ.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы: получение комплексных соединений (КС) различного типа; ознакомление со свойствами КС и двойных солей; изучение устойчивости КС.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками; пластина для проведения реакций, азотная кислота (2 М), серная кислота (1 М), хлорная кислота HClO_4 (25 %), гидроксид натрия (1 М), гидроксид аммония (25 %, 2 М), сульфат аммония-алюминия (100 г/л), хлорид бария (1 М), сульфат меди (0,05 М), сульфид натрия (1 М), хлорид железа(III) (0,2 М), тиоцианат натрия (2 М), нитрат серебра (0,1 М), фторид натрия (2 М), сульфат никеля (0,25 М), перманганат калия (0,1 М), иодид калия (0,1 М), нитрат диоксиурана (0,05 М), гексацианоферрат(II) калия (0,25 М), гексацианоферрат(III) калия (0,05 М, сухая соль), диметилглиоксим спиртовой (1 %), красная лакмусовая бумага, синяя лакмусовая бумага, железные гвозди.

Комплексные соединения, имеющие в своем составе внутреннюю и внешнюю сферы, диссоциируют в водных растворах практически полностью, т.е. являются сильными электролитами. Например:



Кроме того, идет ступенчатая диссоциация комплексных ионов (как диссоциация слабых электролитов):



которая может быть количественно охарактеризована константами равновесия. Эти константы носят название **ступенчатых констант нестойкости**. Ниже приведены выражения концентрационных ступенчатых констант нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, их обозначения и значения при температуре 30 °С и постоянной ионной силе раствора:

$$K_1 = \frac{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_3}}{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}} = 7,4 \cdot 10^{-3};$$

$$K_2 = \frac{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_3}}{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}} = 1,29 \cdot 10^{-3};$$

$$K_3 = \frac{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_3}}{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}} = 3,16 \cdot 10^{-4};$$

$$K_4 = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_3}}{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}} = 7,1 \cdot 10^{-5}.$$

Произведение ступенчатых констант нестойкости равно **общей константе нестойкости**:

$$K_{1-4} = K_n = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_3}^4}{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 2,14 \cdot 10^{-13}$$

Комплексные соединения, подобно средним солям, кислотам или основаниям, способны вступать в окислительно-восстановительные реакции, реакции обмена, замещения и т.п. Однако протекание этих реакций в водных растворах имеет целый ряд особенностей из-за наличия внутренней координационной сферы, образованной с участием донорно-акцепторных связей. Поскольку процесс диссоциации комплексных ионов обратим, то согласно принципу Ле Шателье, понижение концентрации одного из компонентов, входящих в состав комплексного иона, может вызвать его разрушение. Это происходит в том случае, если в раствор введено вещество, с которым комплексообразователь или лиганды связываются более прочно, чем они были связаны в исходном комплексе. Продуктами взаимодействия могут быть малодиссоциирующее (а) или малорастворимое (б) вещества, а также более прочный комплекс (в). Это зависит от соотношения констант равновесных процессов (K_d , K_n , ПР) и условий протекания реакций:

- а) $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4] + 4\text{HCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + 4\text{HNO}_2 + 2\text{KCl}$;
 $K_{\text{н}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ $K_{\text{д}} = 5,4 \cdot 10^{-4}$
- б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} \downarrow + 4\text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
 $K_{\text{н}} = 2,14 \cdot 10^{-13}$ $\text{ПР} = 6,8 \cdot 10^{-36}$
- в) $\text{K}_3[\text{FeF}_6] + 6\text{KCN} \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 6\text{KF}$.
 $K_{\text{н}} = 7,9 \cdot 10^{-17}$ $K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{-45}$

Чтобы определить, разрушится ли комплекс в реакциях обмена при добавлении того или иного осадителя, нужно рассчитать, исходя из начальной концентрации комплексного иона и константы нестойкости, концентрацию ионов комплексообразователя в растворе. Если произведение концентраций ионов комплексообразователя и ионов осадителя, взятых в степенях, равных их стехиометрическим индексам, будет больше значения произведения растворимости ПР труднорастворимого электролита, то комплекс разрушится и образуется осадок. Например, для вышеприведенной реакции (б) комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ разрушится в том случае, когда

$$C_{\text{Cu}^{2+ \text{эксп}}} \cdot C_{\text{S}^{2- \text{эксп}}} > \text{ПР}_{\text{CuS}}$$

В общем случае комплекс разрушается тем легче, чем меньше величина произведения растворимости труднорастворимого электролита и чем больше значение константы нестойкости комплексного иона.

Пример 10.1. Определите, произойдет ли разрушение комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, если к 10 мл раствора этой соли концентрацией 0,02 моль/л и содержащей избыток NH_3 , равный 2 моль/л, прилить 10 мл раствора NaCl концентрацией 0,01 моль/л, если $K_{\text{н}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,9 \cdot 10^{-8}$; $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Решение

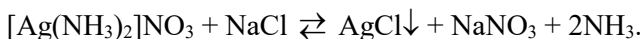
С учетом разведения при сливании растворов концентрации изменились, т.е.:

$$C_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{эксп}} = C_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \text{исх}} / 2 = 0,02 / 2 = 0,01 \text{ моль/л,}$$

$$C_{\text{Cl}^- \text{эксп}} = C_{\text{NaCl} \text{исх}} = 0,01 / 2 = 0,005 \text{ моль/л,}$$

$$C_{\text{NH}_3 \text{эксп}} = C_{\text{NH}_3 \text{исх}} = 2 / 2 = 1 \text{ моль/л.}$$

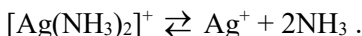
Возможная реакция при добавлении раствора NaCl:



Разрушение комплексной соли произойдет, если концентрации ионов серебра и хлора в растворе таковы, что будет выполняться условие образования осадка AgCl:

$$\text{ПК}_{\text{AgCl}\downarrow\text{эксп}} > \text{ПР}_{\text{AgCl}}, \text{ где } \text{ПК}_{\text{AgCl}\downarrow\text{эксп}} = C_{\text{Ag}^+\text{эксп}} \cdot C_{\text{Cl}^-\text{эксп}}.$$

В данном выражении неизвестна концентрация ионов серебра. Ионы серебра образуются в растворе за счет диссоциации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, их концентрацию можно определить, используя значение константы нестойкости. Запишем уравнение диссоциации комплексного иона и выразим равновесные концентрации всех компонентов:



Обозначим равновесную концентрацию ионов серебра через x ($C_{\text{Ag}^+\text{равн}} = x$), тогда равновесная концентрация недиссоциированных комплексных ионов $C_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{равн}} = 0,01 - x$. Равновесную концентрацию лигандов будет определять избыток NH_3 , так как количеством лигандов, образующихся при диссоциации комплексного иона можно пренебречь, поскольку K_{H} представляет собой небольшую величину, т.е. $C_{\text{NH}_3\text{равн}} = C_{\text{NH}_3\text{исх}} = 1,0$ моль/л.

Запишем выражение общей константы нестойкости комплексного иона и подставим в него значения равновесных концентраций:

$$K_{\text{H}} = \frac{C_{\text{Ag}^+\text{равн}} \cdot C_{\text{NH}_3\text{равн}}^2}{C_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{равн}}} = \frac{x \cdot 1^2}{0,01 - x} = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

Судя по величине K_{H} , численное значение x невелико, и тогда можно принять, что $0,01 - x \approx 0,01$. В этом случае:

$$K_{\text{H}} = \frac{x \cdot 1^2}{0,01} = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

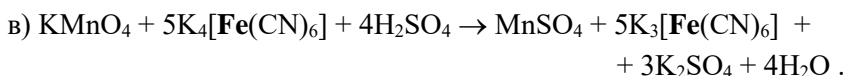
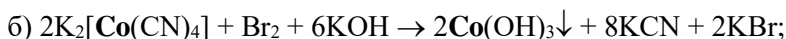
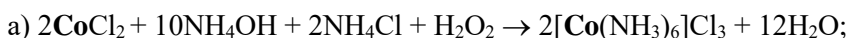
Тогда $x = 5,9 \cdot 10^{-10}$, т.е. $C_{\text{Ag}^+\text{равн}} = C_{\text{Ag}^+\text{эксп}} = 5,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Зная концентрации ионов серебра и хлора в растворе, проверим, выполняется ли условие образования осадка AgCl:

$$PK_{AgCl_{\text{эксп}}} = C_{Ag^+_{\text{эксп}}} \cdot C_{Cl^-_{\text{эксп}}} = 5,9 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 2,95 \cdot 10^{-12}.$$

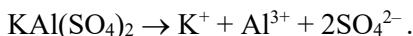
Так как $PK_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$, то $PK_{AgCl_{\text{эксп}}} < PK_{AgCl}$. Следовательно, реакция разрушения комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ с образованием осадка AgCl не пойдет.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) с участием комплексных соединений сопровождаются изменением степени окисления комплексобразователя.



В ОВР комплексный ион или образуется (а), или полностью разрушается с образованием более простых по составу продуктов (б), или переходит в другой комплексный ион (в). Это зависит от окислительно-восстановительных потенциалов реагентов и условий протекания реакций.

Наличие ступенчатой диссоциации в растворе отличает КС от соединений типа $KAl(SO_4)_2$, которые имеют название **двойных солей**. Двойные соли являются сильными электролитами и в растворах диссоциируют полностью. Например,



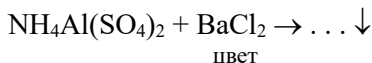
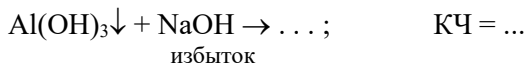
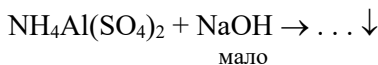
ОПЫТ 10.1. РАЗЛИЧИЕ МЕЖДУ ПРОСТЫМИ, ДВОЙНЫМИ И КОМПЛЕКСНЫМИ СОЛЯМИ

Исследование раствора двойной соли сульфата аммония-алюминия на присутствие ионов

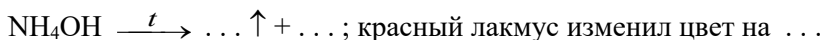
Выполнение опыта

1. Проведите, используя капельный метод, реакции двойной соли сульфата аммония-алюминия $NH_4Al(SO_4)_2$ с гидроксидом натрия

NaOH и хлоридом бария BaCl₂. Наблюдайте растворение выпавшего вначале осадка амфотерного гидроксида алюминия Al(OH)₃ с образованием комплексной соли Na[Al(OH)₄]:



2. Внесите в ячейку 2–3 капли раствора сульфата аммония-алюминия NH₄Al(SO₄)₂, добавьте туда же по каплям раствор гидроксида натрия до растворения осадка. Выделяющийся газ обнаружьте: 1) по запаху; 2) по посинению красной лакмусовой бумажки, смоченной водой (бумажку следует держать над ячейкой пластины, не касаясь ее, во избежание попадания на нее щелочи).



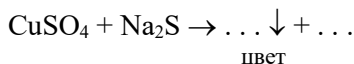
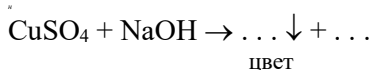
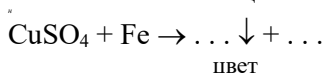
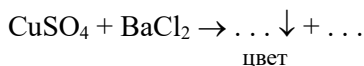
Оформление опыта

1. Составьте молекулярные уравнения проведенных реакций.
2. Отметьте, на присутствие каких ионов в растворе NH₄Al(SO₄)₂ указывают проведенные реакции.
3. Сделайте вывод, к каким электролитам (сильным или слабым) относятся двойные соли. Напишите уравнение электролитической диссоциации сульфата аммония-алюминия NH₄Al(SO₄)₂.

Образование и исследование устойчивости КС меди(II)

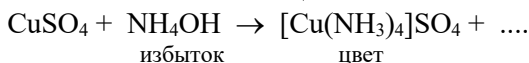
Выполнение опыта

1. Исследуйте среднюю соль CuSO₄, для чего проведите капельным методом следующие реакции:

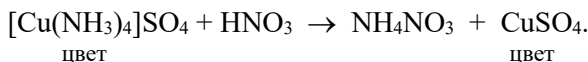
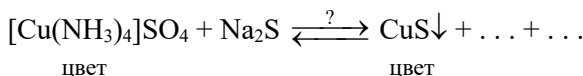
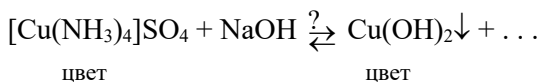
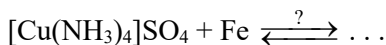
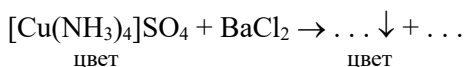


Отметьте наблюдения: цвета выпавших осадков, выделение красноватого налета меди на поверхности металлического железа.

2. Получите комплексное соединение меди, для чего внесите в **пробирку** 15-16 капель раствора сульфата меди CuSO_4 и по каплям добавьте концентрированный (≈ 13 моль/л) раствор аммиака NH_4OH **до образования прозрачного раствора** интенсивного синего цвета. Наблюдайте растворение выпавшего вначале осадка (отметьте его цвет) гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и изменение цвета раствора при образовании комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.



3. Исследуйте комплексную соль, для чего проведите **капельным методом** следующие реакции:



Выполняя реакции с комплексной солью меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, сравните их с подобными реакциями, проведенными для средней соли меди CuSO_4 .

Отметьте, присутствуют ли в растворе комплексной соли сульфат-ионы. Выделяется ли медь на железе из раствора комплексной соли? Различается ли поведение простой и комплексной солей меди по отношению к действию растворов NaOH , Na_2S и HNO_3 ?

Оформление опыта

1. Напишите уравнения реакций, проделанных:
 - со средней солью меди CuSO_4 ;
 - при получении комплексной соли меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
 - при исследовании комплексной соли меди.
2. Объясните сходство в свойствах средней и комплексной солей по отношению к реактиву BaCl_2 .
3. Объясните различие в свойствах средней и комплексной солей меди по отношению к металлическому железу.
4. Подтвердите расчетами возможность (невозможность) разрушения комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ при действии на него растворов NaOH и Na_2S . При расчете воспользуйтесь примером 10.1 и следующими данными:

$$C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \text{исх}} = 0,01 \text{ моль/л}; C_{\text{NH}_3 \text{исх}} = 10 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,2 \text{ моль/л}; C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,2 \text{ моль/л}; K_{\text{H}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2,14 \cdot 10^{-13};$$

$$\text{PP}_{\text{CuS}} = 6 \cdot 10^{-36}; \text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 2,2 \cdot 10^{-20}.$$

ОПЫТ 10.2. ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Выполнение опыта

Используя капельный метод, получите внутрикомплексное соединение диметилглиоксимат никеля(II). Отметьте цвет осадка.



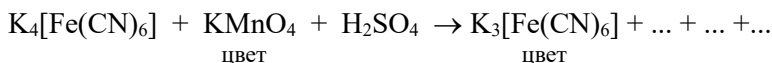
Оформление опыта

1. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения проделанных реакций.
2. Укажите, в каких реакциях в обмене участвуют ионы внешней, а в каких – внутренней сферы.

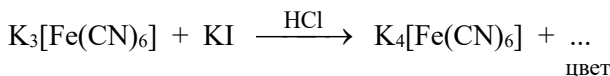
ОПЫТ 10.4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

Выполнение опыта

1. Используя капельный метод, подействуйте на раствор гексацианоферрата(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ раствором $KMnO_4$ в присутствии H_2SO_4 :



2. Используя капельный метод, подействуйте на **кристаллы сухой соли** $K_3[Fe(CN)_6]$ раствором KI в присутствии HCl :



Оформление опыта

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения обеих реакций, учитывая, что в первом случае перманганат калия в кислой среде восстанавливается до сульфата марганца(II), а во втором случае иодид калия окисляется до свободного иода. Расставьте коэффициенты в ОВР, используя метод электронного баланса.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

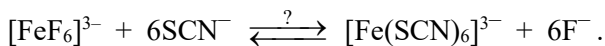
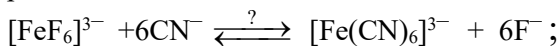
1. В комплексах $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ выделите внутреннюю (координационную) и внешнюю сферы, комплексообразователь и лиганды. Определите заряд комплекса, степень окисления и КЧ

комплексообразователя. Какое из соединений содержит катионный, какое – анионный комплекс?

2. Напишите уравнение диссоциации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и уравнение диссоциации образующегося при этом комплексного иона. Составьте выражение для общей константы нестойкости. Рассчитайте $\Delta_r G^0_{\text{дис}}$ по уравнению: $\Delta_r G^0_{\text{дис}} = -RT \ln K_{\text{н}}$, $K_{\text{н}} = 2,14 \cdot 10^{-13}$

Используя полученное значение $\Delta_r G^0_{\text{дис}}$, сделайте вывод о том, в каком состоянии (диссоциированном или нет) находится внутренняя сфера комплекса.

3. Используя значения $K_{\text{н}}$ комплексов $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (соответственно приведенным формулам $1,9 \cdot 10^{-17}$; $1,0 \cdot 10^{-45}$ и $5,9 \cdot 10^{-4}$), определите, какой из этих комплексов наиболее и наименее устойчив, а также направление смещения равновесия в реакциях:



ЦЕРИЙ, ТОРИЙ, УРАН

Цель работы: изучение свойств соединений отдельных представителей лантаноидов (церий), актиноидов (торий, уран).

Приборы и реактивы: пластины для капельных реакций, пробирки;

гидроксид натрия (2 М), гидроксид аммония (2 М), соляная кислота (2 М), серная кислота (1 М и 50%), азотная кислота ($\rho=1,2$ г/см³), нитрат церия(III) (0,02 М), сульфат церия(IV) (0,02 М, рН раствора соли 1-1,5), оксалат аммония (насыщенный раствор), висмутат натрия, водная взвесь гидроксида церия(IV), фосфат натрия (0,1 М), иодид калия (0,01 М), пероксид водорода (3%), нитрат тория (0,02 М, рН раствора соли от 1,5 - 2), карбонат натрия (насыщенный раствор), гексацианоферрат(II) калия (0,05 М), раствор индикатора «готорона», сульфат диоксоурана(VI) (0,05 М), цинк гранулированный, фторид натрия (0,5 М).

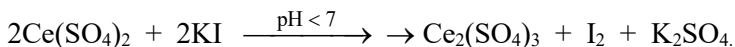
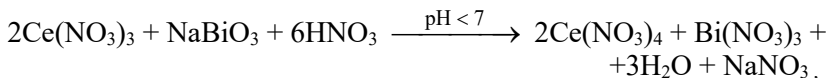
ОПЫТ 11.1. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЦЕРИЯ

Церий является представителем группы лантаноидов, 4f-элементов с порядковыми номерами 58–71. Электронная конфигурация атома церия характеризуется наличием двух электронов на 4f-подуровне: $58\text{Ce} [] 4f^2[5s^25p^6]6s^2$, что приводит, в некоторой степени, к его дестабилизации. Известно, что многоэлектронные подуровни, например *nd*, *nf*, по мере их заполнения электронами меняют свою устойчивость и наиболее устойчивыми конфигурациями являются: незаполненные nd^0 , nf^0 , наполовину заполненные nf^7 , nd^5 и полностью заполненные nd^{10} , nf^{14} . По этой причине в своих химических соединениях церий проявляет степени окисления +3 и +4 (стремление к устойчивой 4f⁰ конфигурации).

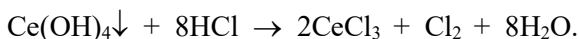
Церий – активный металл, реагирует с водой с выделением H₂. В ряду активности церий и другие лантаноиды можно расположить между Са и Mg. Гидроксиды церия Ce(OH)₃ и Ce(OH)₄ осаждаются из растворов в виде студенистых труднорастворимых соединений и в

водных растворах проявляют основной характер. Слабые амфотерные свойства $\text{Ce}(\text{OH})_4$ реализуются лишь при высоких температурах при спекании со щелочью.

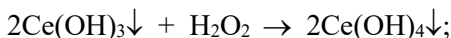
Хорошо растворимы в воде хлориды, нитраты и сульфаты церия, труднорастворимы в воде карбонаты, оксалаты, фториды и фосфаты. Переход церия из степени окисления +3 в +4 и наоборот осуществляется в водных растворах действием соответствующих окислителей или восстановителей:



Ионы Ce^{4+} являются довольно сильными окислителями в кислых средах. Например, при растворении гидроксида церия(IV) в соляной кислоте протекает следующая реакция:



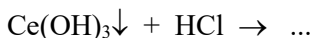
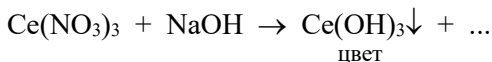
Следует отметить, что при действии на $\text{Ce}(\text{OH})_3$ раствором пероксида водорода H_2O_2 в присутствии гидроксида аммония NH_4OH сначала идет окисление до $\text{Ce}(\text{OH})_4$, а затем образуется осадок красно-коричневого соединения гидропероксида церия(IV) $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{OOH})$. Эта реакция используется для качественного определения церия в водных растворах:



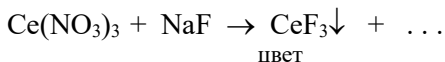
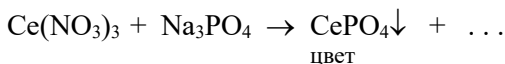
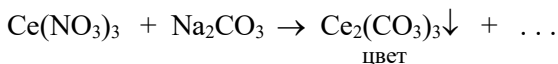
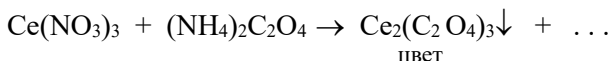
Выполнение опыта

Свойства соединений церия(III)

Получите капельным методом малорастворимый гидроксид церия(III) $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (реакцию выполняют дважды). **Установите, какими свойствами обладает $\text{Ce}(\text{OH})_3$: основными или амфотерными;** с этой целью в одном случае подействуйте на осадок $\text{Ce}(\text{OH})_3$ раствором NaOH , а в другом – раствором HCl .

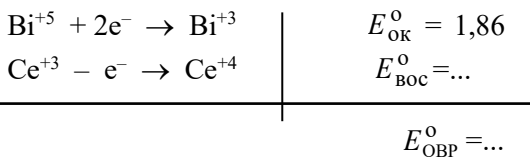


Получите капельным методом малорастворимые соли церия(III):



Окислительно-восстановительные свойства церия(III)

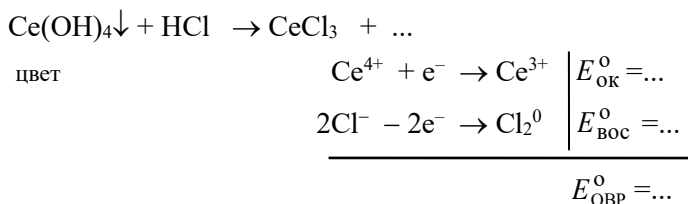
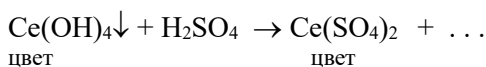
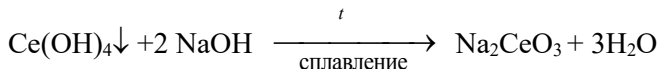
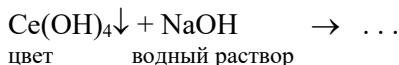
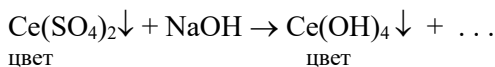
Проверьте, можно ли окислить церий(III) до церия(IV) сильным окислителем висмутатом натрия NaBiO_3 , $E_{\text{Bi}^{+5}/\text{Bi}^{+3}}^0 = 1,86 \text{ В}$. Переход церия из одной степени окисления в другую можно наблюдать по изменению окраски раствора. Ион Ce^{3+} бесцветен, ион Ce^{4+} желтого цвета. Реакцию проведите в пробирке. Для этого поместите в нее несколько крупинок соли NaBiO_3 и прилейте 0,5 мл раствора азотной кислоты HNO_3 ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$), а затем 0,5 мл раствора соли церия(III):



Свойства соединений церия(IV)

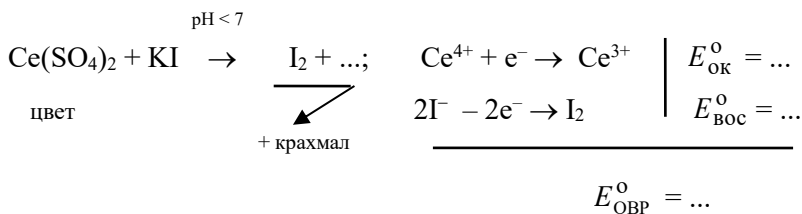
Получите *гидроксид церия(IV)* $\text{Ce}(\text{OH})_4$ и установите, *какими свойствами он обладает в условиях водных растворов: основными или амфотерными*. Для этого в три пробирки внесите по 0,5 мл **водной взвеси гидроксида церия(IV)** (предварительно полученного и отмытого от примесей) и добавьте в них соответственно по 0,5 мл рас-

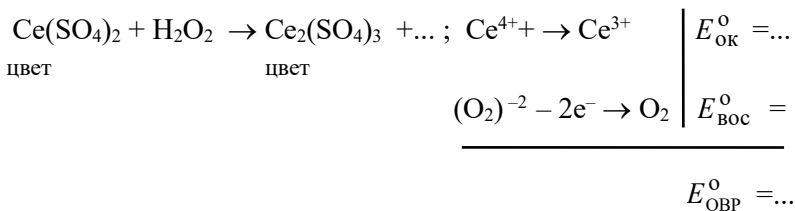
творов гидроксида натрия, соляной кислоты и серной кислоты. Отметьте наблюдения, в выводах объясните, почему гидроксид церия(IV) по-разному реагирует с соляной и серной кислотами:



Окислительно-восстановительные свойства церия(IV)

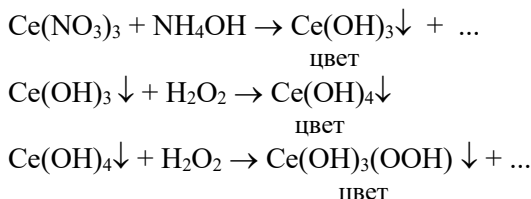
Проверьте, является ли ион Ce^{4+} сильным окислителем в кислых средах. Для этого подействуйте на раствор соли $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ растворами восстановителей KI , H_2O_2 . Реакции выполняйте капельным методом. Наблюдайте за изменением цвета реагирующих растворов, сделайте вывод о направлении процессов и окислительно-восстановительных свойствах соединений церия(IV):





Качественная реакция на ионы церия (Ce³⁺, Ce⁴⁺)

Получите осадок гидроксида церия(III) действием гидроксида аммония. Затем к осадку Ce(OH)₃ добавьте 1–2 капли раствора пероксида водорода. Отметьте изменение цвета осадка в результате образования гидропероксида церия(IV) Ce(OH)₃(OOH):



Оформление опыта

1. Запишите уравнения реакций, отметьте наблюдения, расставьте коэффициенты. Для окислительно-восстановительных процессов рассчитайте ЭДС реакций.
2. Дайте краткую характеристику свойств соединений церия:
 - 2.1. Напишите электронную формулу атома церия в виде энергетических ячеек и на ее основании укажите возможные степени окисления.
 - 2.2. Какими свойствами обладают оксиды и гидроксиды церия(III) и (IV)?
 - 2.3. Объясните, почему гидроксид церия(IV) по-разному взаимодействует с соляной и серной кислотами. Какие свойства (окислителя или восстановителя) проявляют соединения церия(IV)?

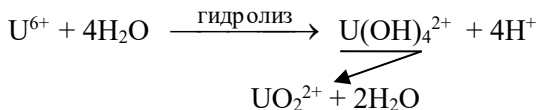
ОПЫТ 11.2. СВОЙСТВА ТОРИЯ И УРАНА

Торий и уран являются представителями актиноидов – элементов с порядковыми номерами 90 – 103. Электронная конфигурация атома тория отвечает формуле ${}_{90}\text{Th} [] 5f^0 6d^2 7s^2$, по этой причине торий проявляет практически во всех соединениях степень окисления +4.

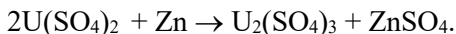
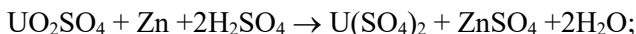
Электронная формула атома урана ${}_{92}\text{U} [] 5f^3 6d^1 7s^2$ и близость энергий $5f$ -, $6d$ -, $7s$ - и $7p$ -орбиталей приводят к тому, что уран может проявлять в своих соединениях степени окисления +2, +3, +4, +5 и +6. Причем наиболее устойчивыми являются +4 и +6. Торий и уран – металлы, по активности близкие к лантаноидам.

Тетрагидроксиды тория $\text{Th}(\text{OH})_4$ и урана $\text{U}(\text{OH})_4$ нерастворимы и имеют основной характер. Гидроксид урана со степенью окисления +6 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ амфотерен.

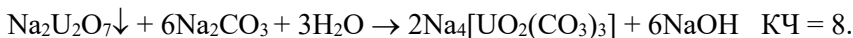
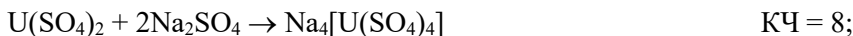
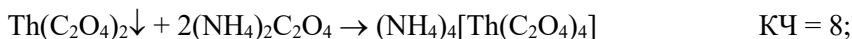
В водных растворах наиболее устойчивы соединения урана со степенью окисления +6. Однако катион U^{6+} в водных растворах сильно гидролизуется (четыре ступени) и образует устойчивый ион диоксиурана UO_2^{2+} (степень окисления урана +6):



Соединения урана со степенью окисления +6 можно восстановить действием металлов (Zn, Fe) до более низких степеней окисления (+4, +3):



Торий и уран в водных растворах образуют устойчивые комплексные соединения с анионами кислородосодержащих кислот:

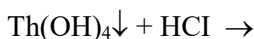
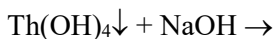


Координационное число урана(VI) в большинстве соединений равно 8, причем два атома кислорода катиона диоксоурана занимают два координационных места.

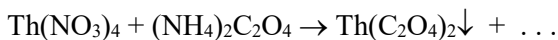
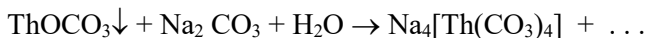
В водных растворах хорошо растворимы нитраты, сульфаты и хлориды тория(IV) и урана(IV). Малорастворимы в водных растворах карбонаты, оксалаты, фториды и фосфаты, но карбонаты и оксалаты в избытке осадителя частично растворяются с образованием комплексных соединений типа $\text{Na}_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$, $(\text{NH}_4)_4[\text{Th}(\text{CO}_3)_4]$. Хорошо растворимыми соединениями урана(VI) являются нитраты, хлориды, сульфаты и фториды. Наименее растворимы – диуранаты и уранаты аммония и натрия ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, Na_2UO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_4$). Таким образом, химические свойства актиноидов отличаются от свойств лантаноидов разнообразием реализующихся степеней окисления и большей склонностью к комплексообразованию с кислородосодержащими анионами.

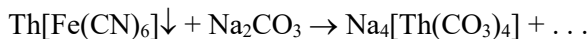
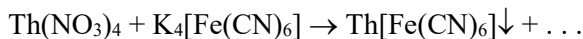
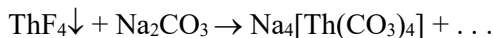
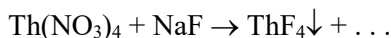
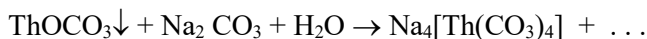
Свойства соединений тория(IV)

Получите капельным методом малорастворимый осадок гидроксида тория (опыт выполните дважды) и установите, *основной* или *амфотерный* характер он проявляет. Для этого в одном случае на осадок $\text{Th}(\text{OH})_4$ подействуйте раствором гидроксида натрия, а в другом случае – раствором соляной кислоты:



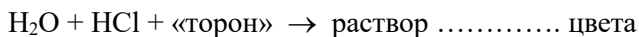
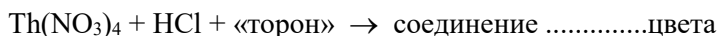
Получите капельным методом малорастворимые соединения тория ThOCO_3 , $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, ThF_4 , $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Проверьте, образует ли торий(IV) растворимые комплексные соединения с анионами CO_3^{2-} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, для этого на полученные осадки солей тория подействуйте избытком растворов Na_2CO_3 (2 - 3 капли) или $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (4–5 капель).





Качественная реакция на ион тория Th⁴⁺

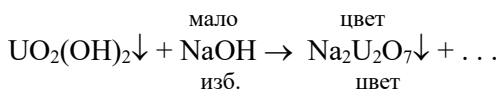
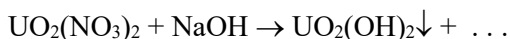
Выполните капельным методом качественную реакцию на ион Th⁴⁺ с органическим индикатором «тороном», реакцию выполните параллельно с «нулевым» опытом для уточнения аналитического сигнала, так как индикатор окрашен в красный цвет:



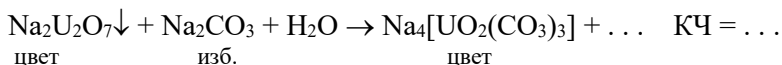
«нулевой опыт»

Свойства соединений урана(VI)

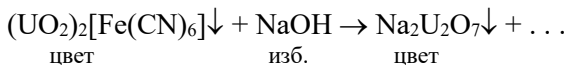
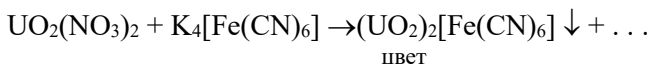
Получите капельным методом малорастворимый диуранат натрия, действуя избытком щелочи на раствор соли урана(VI):



Проверьте, образует ли уран(VI) комплексные соли с анионом CO₃²⁻, для этого получите опять осадок малорастворимого диураната натрия и подействуйте на него избытком раствора Na₂CO₃ (4–5 капель).



$(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, переходящего затем в желтый при действии на него гидроксидом натрия, доказывает присутствие ионов UO_2^{2+} в растворе:



Оформление опыта

1. Напишите уравнения проведенных реакций, отметьте наблюдения, расставьте коэффициенты. Для реакций ОВР рассчитайте ЭДС.

2. Дайте краткую характеристику свойств соединений тория и урана:

2.1. Напишите электронные формулы атомов тория и урана и укажите возможные и наиболее устойчивые степени окисления.

2.2. Какими свойствами, основными или амфотерными, обладают гидроксиды тория $\text{Th}(\text{OH})_4$ и урана $\text{U}(\text{OH})_4$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$?

2.3. С какими лигандами образуют комплексные соединения ионы тория и урана в водных растворах? Укажите их координационные числа.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему для актиноидов характерно большее разнообразие степеней окисления, чем для лантаноидов? Ответ поясните, используя электронное строение атомов.

2. Какие элементы (лантаноиды или актиноиды) более склонны к комплексообразованию и почему?

3. Сопоставьте кислотно-основные свойства гидроксидов лантаноидов (церий) и актиноидов (торий, уран).

4. Сопоставьте окислительно-восстановительные свойства соединений лантаноидов и актиноидов для водных растворов.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы – ознакомление с химическими и физико-химическими методами разделения и очистки соединений.

Приборы и реактивы: колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2, стеклянные стаканы на 50 и 100 мл, воронки для фильтрования, конические колбы на 100 мл, мерные колбы на 100 мл, бюретки на 25 мл, фильтры (синяя лента) диаметром 5-10 см.

Исходные растворы: раствор гидроксида аммония 10 %-й, ацетатный буферный раствор, раствор хлорида железа (III) 0,1 моль/л, раствор сульфата меди (II) 0,05 и 0,1 моль/л, трилон Б 0,05 моль/л, раствор сульфата никеля (II) 0,05 моль/л, мурексид.

Для оценки эффективности методов разделения и очистки необходимо определять состав системы, определять содержание (количество, массу, концентрацию) или количественные соотношения компонентов в анализируемой системе. В данной работе используются спектрофотометрический и объемный (комплексометрическое титрование) методы количественного анализа.

Спектрофотометрический метод определения концентрации окрашенных растворов

При прохождении света через слой вещества интенсивность светового потока J_0 уменьшается до значения J вследствие поглощения (в случае истинных растворов при относительном измерении поглощения отражением и рассеиванием можно пренебречь). Зависимость интенсивности светового потока, прошедшего через слой растворенного вещества (J), от интенсивности падающего потока света (J_0), концентрации окрашенного вещества (C , моль/л) и толщины слоя раствора (l , см) определяется объединенным законом Бугера-Ламберта-Бера, который является основным законом светопоглощения и лежит

в основе большинства спектрофотометрических методов анализа:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l}.$$

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора D прямо пропорциональна молярному коэффициенту светопоглощения ε_λ , концентрации поглощающего вещества C и толщине слоя раствора l :

$$D = \lg(J_0 / J) = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l.$$

где ε_λ – молярный коэффициент светопоглощения для монохроматического излучения с длиной волны λ (при использовании спектрофотометра).

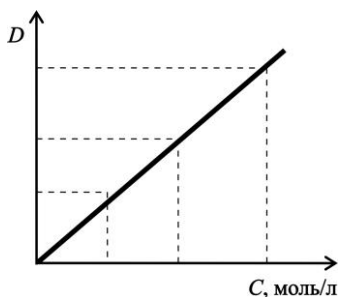


Рис. 12.1. Зависимость оптической плотности от концентрации раствора (градуировочный график)

При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации (при постоянном значении l) получается прямая линия. Эта прямая проходит через начало координат, если отсутствуют поглощение света растворителем и систематические погрешности (рис. 12.1).

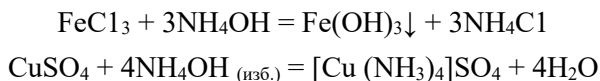
Спектрофотометрические методы определения концентрации растворов основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартными и исследуемыми растворами. Стандартный раствор – раствор с известной концентрацией определяемого вещества. Степень поглощения света измеряют с помощью спектрофотометров. Измерение оптической плотности D стандартного и исследуемого окрашенных растворов всегда проводят по отношению к раствору сравнения, оптическую плотность которого принимают равной нулю («нулевой» раствор). В качестве «нулевого» раствора обычно используют раствор (растворитель), содержащий все компоненты стандартного раствора, кроме окрашенного вещества, концентрация которого определяется. Если все компоненты раствора сравнения, кроме определяемого, бесцветны, то в качестве «нулевого» раствора можно использовать дистиллированную воду.

При спектрофотометрическом определении концентрации вещества часто используют метод градуировочного графика. По результатам фотометрирования стандартных растворов окрашенных веществ по отношению к «нулевому» раствору строят линейный градуировочный график $D = f(C)$ (см. рис. 12.1), а затем по значению оптической плотности исследуемого раствора определяют его концентрацию.

ОПЫТ 12.1

РАЗДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

Разделение соединений железа и меди основано на способности катионов меди(II) образовывать водорастворимые аммиачные комплексы, в то время как трехвалентное железо при тех же условиях выпадает в осадок.



Выполнение опыта

1. Приготовление рабочего раствора.

В стакане объемом 50 мл из исходных растворов сульфата меди(II) и хлорида железа(III) в соответствии с таблицей 1 приготовьте рабочий раствор смеси двух соединений (по указанию преподавателя).

Таблица 12.1

| № образца | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------|-----------|---|---|---|
| | Объем, мл | | | |
| FeCl ₃ , 0,1M | 1 | 1 | 1 | 1 |
| CuSO ₄ , 0,1M | 1 | 2 | 3 | 4 |

2. Разделение гидроксида железа (III) и комплексной соли меди (II).

В стакан с рабочим раствором добавьте из бюретки 5 мл раствора гидроксида аммония и перемешать. Полученный осадок гидроксида железа(III) отфильтруйте на воронке с бумажным фильтром в коническую колбу. Осадок промойте на фильтре дистиллированной водой до полного удаления ионов меди(II) (отсутствие голубой окраски на фильтре).

3. Определение концентрации Cu^{2+} в фильтрате.

Фильтрат, содержащий комплексную соль меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, перенесите в мерную колбу на 100 мл и доведите объем водой до метки. Перемешайте раствор в мерной колбе, переворачивая ее не менее 10 раз вверх дном, придерживая пробку.

В полученном растворе фотоколориметрическим методом определите концентрацию ионов меди(II).

Порядок работы на фотоколориметре, построение градуировочного графика и определение концентрации ионов меди(II) по градуировочному графику описано в работе № 5, стр. 69–75 (лабораторный практикум).

На фотоколориметре КФК-2 измерьте оптическую плотность (D) раствора сульфата тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, находящегося в мерной колбе на 100 мл, и определите по градуировочному графику (построенному непосредственно перед измерением) концентрацию ионов меди в растворе (C_2).

Оформление опыта

Масса ионов меди (II) в исходном рабочем растворе:

$$m_1(\text{Cu}^{2+}) = V_1(\text{Cu}^{2+}) \cdot C_1 \cdot M(\text{Cu}^{2+}), \text{ г}$$

C_1 – концентрация ионов меди(II) в исходном растворе сульфата меди(II), моль/л;

$V_1(\text{Cu}^{2+})$ – объем раствора сульфата меди(II), взятый на приготовление рабочего раствора, л (таблица 12.1);

$M(\text{Cu}^{2+})$ – молярная масса ионов меди (II), г/моль.

Масса ионов меди в растворе сульфата тетраамминмеди(II), $m_2(\text{Cu}^{2+})$

$$m_2(\text{Cu}^{2+}) = V_2(\text{Cu}^{2+}) \cdot C_2 \cdot M(\text{Cu}^{2+}), \text{ г}$$

C_2 – концентрация ионов меди(II), найденная по градуировочному графику, моль/л;

$V_2(\text{Cu}^{2+})$ – объем мерной колбы с раствором комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, л,

$M(\text{Cu}^{2+})$ – молярная масса ионов меди (II), г/моль.

Степень извлечения меди(II) (в %):

$$\eta = (m_2(\text{Cu}^{2+}) / m_1(\text{Cu}^{2+})) \cdot 100$$

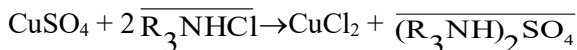
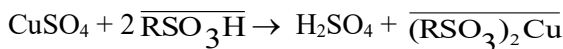
На основании полученных всеми студентами группы значений η сделайте вывод об эффективности метода осаждения с целью разделения исходной гомогенной смеси, содержащей растворимые соединения меди и железа, и о возможности извлечения соединений меди.

ОПЫТ 12.2

ОЧИСТКА И РАЗДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ СОРБЦИИ

Для разделения и очистки широко используется метод ионного обмена, который основан на обратимой реакции обмена одноименными ионами между твердым катионитом $\overline{\text{RSO}_3\text{H}}$ или анионитом $\overline{\text{R}_3\text{NHC1}}$ и жидким электролитом.

Подробнее об ионном обмене см. лабораторный практикум с. 189–197

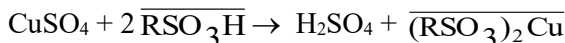


12.2.1. Сорбция ионов меди (II) на ионообменной смоле

Выполнение опыта

1. Сорбция ионов меди (II) на катионите.

В мерный стакан № 1 налейте 40 мл раствора сульфата меди (II) с концентрацией 0,05 М, а затем в этот же стакан внесите одну фарфоровую ложку катионита КУ-2 ($\overline{\text{RSO}_3\text{H}}$ – сульфокислота). Перемешивайте раствор с катионитом стеклянной палочкой в течение заданного преподавателем времени (1, 2 или 3 минуты). Перемешивание обеспечивает равномерную сорбцию катионитом ионов меди (II) из раствора.

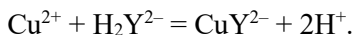


Далее аккуратно слейте с катионита раствор в стакан № 2.

В полученном растворе определите концентрацию ионов меди (II) комплексонометрическим титрованием с мурексидом.

2. Определение концентрации ионов меди (II) комплексонометрическим титрованием с мурексидом

Отберите пипеткой Мора 10 мл раствора меди (II) из стакана № 2 и перенесите его в коническую колбу для титрования. В эту же колбу добавьте из бюретки 5 мл ацетатного буферного раствора и немного сухого индикатора – мурексида. Смесь перемешайте и оттитруйте раствором трилона Б концентрацией 0,05 М до изменения окраски из желто-оранжевой в сиренево-малиновую в точке стехиометричности. Измерьте объем израсходованного на титрование раствора трилона Б (Трилон Б – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТА, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, условная формула $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). В реакции участвуют ионы – H_2Y^{2-} :



Титрование проводят минимум дважды.

Оформление опыта

Результаты титрования запишите в таблицу 12.2.

Запишите значения объемов трилона Б и определите средний результат.

Рассчитайте массу m_1 ионов меди (II) до сорбции, используя исходную концентрацию ионов меди (II). Объем исходного раствора сульфата меди, $V_{1\text{CuSO}_4} = 40$ мл.

$$m_{1(\text{Cu}^{2+})} = C_{1(\text{Cu}^{2+})} \cdot V_{1\text{CuSO}_4} \cdot M_{\text{Cu}^{2+}}, \text{ Г}$$

Рассчитайте концентрацию C_2 ионов меди (II) после сорбции, используя закон стехиометрии:

$$C_{2(\text{CuSO}_4)} \cdot V_{\text{пробы CuSO}_4} = C_{\text{трилон Б}} \cdot V_{\text{трилон Б}},$$

где $V_{\text{пробы CuSO}_4}$ – объем пробы, взятый на титрование, 10 мл;

$$C_{2(\text{CuSO}_4)} = C_{2(\text{Cu}^{2+})}, \text{ МОЛЬ/Л}$$

Рассчитайте массу m_2 ионов меди (II) в растворе после сорбции (объем раствора после сорбции практически не меняется, $V_{1\text{CuSO}_4} = V_{2\text{CuSO}_4}$):

$$m_{2(\text{Cu}^{2+})} = C_{2(\text{Cu}^{2+})} \cdot V_{2\text{CuSO}_4} \cdot M_{\text{Cu}^{2+}}, \text{ Г},$$

где: $V_{2\text{CuSO}_4}$ – объем раствора после сорбции равный 40 мл; $M_{\text{Cu}^{2+}}$ – молярная масса ионов меди.

Рассчитайте массу сорбированной меди m_3

Результаты занесите в таблицу 12.2.

Рассчитайте коэффициент распределения ионов меди (II) между жидкой (электролит) и твердой (катионит) фазой по формуле:

$$D_{\text{тв/ж}} = m_3/m_2$$

Таблица 12. 2

| | |
|--|--|
| Результаты титрования: | $C_{2\text{Cu}^{2+}} \cdot V_{\text{CuSO}_4} = C_{\text{трилон Б}} \cdot V_{\text{трилон Б}}$ |
| V_1 трилона Б = ... МЛ | $C_{2\text{Cu}^{2+}} = \frac{C_{\text{трилон Б}} \cdot V_{\text{ср. трилон Б}}}{V_{\text{CuSO}_4 \text{ пробы (10 мл)}}$ |
| V_2 трилона Б = ... МЛ | $C_{2\text{Cu}^{2+}} = \dots \text{ МОЛЬ/Л}$ |
| $V_{\text{ср трилона Б}} = \dots \text{ МЛ}$ | $m_{1(\text{Cu}^{2+})} = C_{1(\text{Cu}^{2+})} \cdot V_{1\text{CuSO}_4} \cdot M_{\text{Cu}^{2+}}, \text{ Г}$ |
| | $m_{2(\text{Cu}^{2+})} = C_{2(\text{Cu}^{2+})} \cdot V_{2\text{CuSO}_4} \cdot M_{\text{Cu}^{2+}}, \text{ Г}$ |
| | m_3 – масса сорбированных катионов меди(II); |
| | $m_3 = m_1 - m_2$ |

На основании экспериментальных данных полученных всеми студентами группы сделайте следующие выводы:

1. Можно ли с помощью ионообменной сорбции извлечь соединения меди из исходных систем и сконцентрировать?

2. Отметьте зависимость коэффициента распределения от времени сорбции (контакта катионита и раствора).
3. Произошло ли насыщение ионообменной емкости смолы при выполнении эксперимента с увеличением времени сорбции.

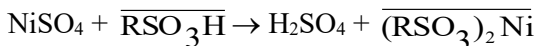
12.2.2. Сорбция ионов никеля (II) на ионообменной смоле

Выполнение опыта

1. Сорбция ионов никеля (II) на катионите.

В мерный стакан № 1 налейте 40 мл сульфата никеля (II) с концентрацией 0,05 М, а затем в этот же стакан внесите одну фарфоровую ложку катионита КУ-2 ($\overline{\text{RSO}_3\text{H}}$ – сульфокислота).

Перемешивайте раствор стеклянной палочкой в течение заданного преподавателем времени (1, 2 или 3 минуты). Перемешивание обеспечивает равномерную сорбцию катионитом ионов никеля(II) из раствора.

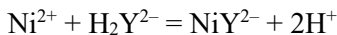


По истечении заданного преподавателем времени сорбции аккуратно слейте с катионита раствор в стакан № 2.

Определение концентрации ионов никеля(II) комплексонометрическим титрованием с мурексидом

В полученном растворе определите концентрацию ионов никеля (II) комплексонометрическим титрованием с мурексидом.

Для этого отберите пипеткой Мора 10 мл раствора никеля из стакана № 2 и перенесите его в коническую колбу для титрования. В эту же колбу добавьте из бюретки 5 мл 10 % раствора аммиака, и немного сухого индикатора – мурексида. Смесь перемешайте и оттитруйте раствором трилона Б концентрацией 0,05 М до изменения окраски из желто-оранжевой в сиренево-малиновую в точке стехиометричности. Измерьте объем израсходованного на титрование раствора трилона Б. (Трилон Б – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТА, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, условная формула $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). В реакции участвуют ионы – H_2Y^{2-} :



Титрование проводят минимум дважды.

Оформление опыта

Результаты титрования запишите в таблицу 12. 3

Запишите значения объемов трилона Б и определите средний результат.

Рассчитайте массу m_1 ионов никеля до сорбции, используя концентрацию исходного раствора сульфата никеля. Объем исходного раствора сульфата никеля равен 40 мл, $V_{1\text{NiSO}_4} = 40$ мл.

$$m_{1(\text{Ni}^{2+})} = C_{1(\text{Ni}^{2+})} \cdot V_{1\text{NiSO}_4} \cdot M_{\text{Ni}^{2+}}$$

Рассчитайте концентрацию C_2 ионов никеля в растворе после сорбции, используя закон стехиометрии:

$$C_{2(\text{NiSO}_4)} \cdot V_{\text{пробыNiSO}_4} = C_{\text{трилон Б}} \cdot V_{\text{трилон Б}}$$

где $V_{\text{пробыNiSO}_4}$ – объем пробы, взятый на титрование, 10 мл;

$$C_{2(\text{NiSO}_4)} = C_{2(\text{Ni}^{2+})}, \text{ моль/л}$$

Рассчитайте массу m_2 ионов никеля в растворе после сорбции (объем раствора после сорбции практически не меняется, $V_{1\text{NiSO}_4} = V_{2\text{NiSO}_4}$):

$$m_{2(\text{Ni}^{2+})} = C_{2(\text{Ni}^{2+})} \cdot V_{2\text{NiSO}_4} \cdot M_{\text{Ni}^{2+}}, \text{ г},$$

где: $V_{2\text{NiSO}_4}$ – объем раствора после сорбции равный 40 мл;

$M_{\text{Ni}^{2+}}$ – молярная масса ионов никеля.

Рассчитайте массу сорбированного никеля,

$$m_3 = m_1 - m_2.$$

Результаты занесите в таблицу 12.3.

Таблица 12.3

| | |
|-------------------------------------|--|
| Результаты титрования: | $C_{2(Ni^{2+})} \cdot V_{2NiSO_4} = C_{\text{трилон Б}} \cdot V_{\text{трилон Б}}$ |
| $V_{1\text{трилона Б}} = \dots$ МЛ | $C_{2(Ni^{2+})} = \frac{C_{\text{трилон Б}} \cdot V_{\text{ср.трилон Б}}}{V_{NiSO_4 \text{ пробы}}}$ |
| $V_{2\text{трилона Б}} = \dots$ МЛ | $C_{2(Ni^{2+})} = \dots$ МОЛЬ/Л |
| $V_{\text{сртрилона Б}} = \dots$ МЛ | $m_{1(Ni^{2+})} = C_{1(Ni^{2+})} \cdot V_{1NiSO_4} \cdot M_{Ni^{2+}}$ |
| | $m_{2(Ni^{2+})} = C_{2(Ni^{2+})} \cdot V_{2NiSO_4} \cdot M_{Ni^{2+}}$ |
| | m_3 – масса сорбированных катионов никеля |
| | $m_3 = m_1 - m_2$ |

Рассчитайте коэффициент распределения ионов никеля между жидкой (электролит) и твердой (катионит) фазами по формуле:

$$D_{\text{тв/ж}} = m_3/m_2 .$$

На основании экспериментальных данных полученных всеми студентами группы сделайте следующие выводы:

1. Можно ли с помощью ионообменной сорбции извлечь соединения никеля из исходных систем и сконцентрировать?
2. Отметьте зависимость коэффициента распределения от времени сорбции (контакта катионита и раствора).
3. Произошло ли насыщение ионообменной емкости смолы при выполнении эксперимента с увеличением времени сорбции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основан метод разделения меди и железа при взаимодействии с аммиаком? Предложите другой способ разделения меди и железа.
2. На чем основаны фотометрические методы определения концентрации растворов? Запишите закон Бугера-Ламберта-Бера.
3. При каких условиях выполняется основной закон светопоглощения?
4. Каков физический смысл молярного коэффициента светопоглощения?
5. Какая существует зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в этом растворе окрашенного анализируемого иона?

6. Назовите области применения фотометрических методов анализа.
7. Запишите закон стехиометрии. Дайте определение точки стехиометричности (эквивалентности).
8. На чем основан метод ионного обмена?
9. Что представляют собой катиониты и аниониты?
10. Какие реакции лежат в основе регенерации ионообменных смол?
11. Приведите примеры применения методов разделения и очистки химических соединений в атомной энергетике.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ И ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДЫ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ СОРБЦИИ

Цель работы:

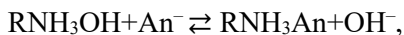
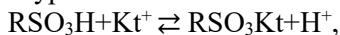
- 1) ознакомление с современным методом контроля качества воды водоемных источников различного назначения, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой;
- 2) определение содержания примесей ионов металлов в пробах воды различного происхождения (природной, водопроводной, очищенной);
- 3) очистка воды от примесей с применением ионообменных смол, сравнение их эффективности по различным примесям.

Приборы и реактивы: ИСП-спектрофотометр, рН-метр-милливольтметр, колонка для катионита со штативом, электроплитка, колбы конические, колбы мерные, воронка, пипетки.

Ионообменные смолы (катиониты), вода из различных источников, дистиллированная вода, растворы солей металлов.

Ионный обмен и его использование

Ионный обмен. Иониты. Ионный обмен (или ионообменная адсорбция) наблюдается на границе раздела жидких растворов и твердых веществ, если эта граница характеризуется наличием выраженного двойного электрического слоя из фиксированных ионов и подвижных противоионов. Он представляет собой гетерогенную реакцию обмена подвижных противоионов электрического слоя на ионы того же знака из раствора. Реакции ионного обмена могут быть представлены следующими уравнениями:



где символом R обозначена полимерная матрица, Kt^+ и An^- – катионы и анионы раствора электролита, $(-SO_3^-)$ и $(-NH_3^+)$ – фиксированные в матрице ионы, H^+ и OH^- – соответствующие им подвижные противоионы.

Впервые явление ионообменной адсорбции было описано Томпсоном и Уэем в 1850 г., обнаружившими независимо друг от друга способность почвы поглощать удобрения и вымываться в последствии дождевой водой.

Вещества, способные к ионному обмену, называют ионообменниками или ионитами, причем в зависимости от заряда адсорбируемых ионов (положительного или отрицательного) различают катиониты и аниониты. Наряду с этим существуют иониты, обладающие свойствами и катионита, и анионита. Они называются амфолитами.

Иониты относятся к полиэлектролитам (полимерным кислотам, основаниям или комплексным соединениям), т.е. к высокомолекулярным соединениям, макромолекулы которых содержат ковалентно связанные группы, способные ионизоваться в полярных растворителях. Таким образом, макромолекула имеет электрический заряд, который компенсируется зарядом подвижных ионов (противоионов), находящихся в адсорбционной и диффузной частях электрического слоя. В отличие от растворимых полиэлектролитов (например, белков и нуклеиновых кислот), иониты обладают прочным пространственным каркасом и в воде не растворяются, а только набухают. Концентрация обменных групп в ионитах высока (до 10 моль/л), а противоионы локализованы около этих групп настолько сильно, что аналитически обнаружить присутствие противоионов в растворителе, контактирующем с ионитом, не удастся. Однако противоионы могут заменяться на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе. Иониты классифицируют в зависимости от происхождения – на природные и синтетические; и в зависимости от состава – на неорганические и органические.

В природе встречаются иониты как органического, так и неорганического происхождения. К органическим природным веществам, обладающим ионообменными свойствами, относятся гуминовые вещества, дерево, шерсть, роговые вещества и прочие, к неорганическим катионитам – силикаты (шабазит, глауконит и др.), к анионитам – апатит. Почвы содержат как органические, так и неорганические ионообменники, причем они могут обменивать как катионы, так и

анионы. Химическая стойкость и механическая прочность природных ионитов невелика, поэтому широкого применения в технике они не нашли.

Первыми синтетическими ионитами (катионитами) были плавильные и гелеобразные пермутиты (алюмосиликаты). Впоследствии были получены иониты (аниониты) на основе гелей гидроксидов железа, алюминия, а также других элементов IV – VI групп, используемых в специальных целях (например, $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – для поглощения ионов F^-). Из других ионитов следует отметить фосфат циркония, селективно сорбирующий ионы Pb^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ , Ba^{2+} и применяющийся для удаления ^{90}Sr и ^{137}Cs из радиоактивных вод. Неорганические иониты, как правило, имеют кристаллическую или полумикрокристаллическую структуру, а ионы, способные к обмену, находятся в их решетках. Недостатком неорганических ионитов является неустойчивость к действию кислот и щелочей.

В большей степени распространены органические иониты (крахмал, целлюлоза и др.). Однако особенно широко используют отличающиеся большой механической прочностью, химической стойкостью, высокой емкостью и производительностью синтетические ионообменные смолы. Они представляют собой каркас из трехмерной углеводородной сетки с закрепленными на ней функциональными группами (рис. 13.1).

Рис. 13.1. Изображение структуры частицы ионообменной смолы:

- – заряженные функциональные группы, ковалентно связанные с нитями решетки;
- – свободно перемещающиеся противоположнозаряженные протонеры, электростатически связанные с частицей ионита и способные претерпевать обмен с другими ионами



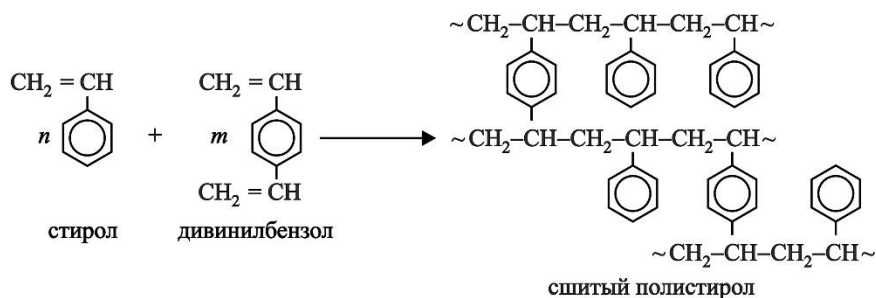
Первые ионообменные смолы были получены в 1934 г. Адамсом и Холмсом. Это были продукты поликонденсации фенолов или аминов с формальдегидом. Однако эти иониты обладали малой концентрацией способных к обмену протонов. Введение в матрицу группы – SO_3H улучшило ее характеристики, но принципиально ситуация изменилась только после открытия Штаудингером в 1937 г. сополиме-

ризации стирола и дивинилбензола, позволившей получить трехмерную матрицу, к которой пришивались ионогенные группы разной природы. Именно с этого началось промышленное производство ионитов. В качестве матрицы при изготовлении современных ионообменных смол применяют, в основном, такие полимеры, как полистирол, дивинилбензол, полиакриламид.

Выпускают смолы в виде мелких гранул сферической или неправильной формы, порошков, мембран, волокон, стержней и др.

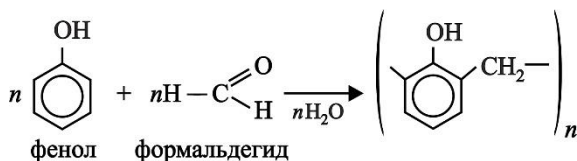
Для получения ионообменных смол используют реакции сополимеризации или поликонденсации мономера и сшивающего агента. Сшивание цепей происходит в пространстве, и образующиеся полимерные структуры являются трехмерными.

Катионит КУ-2, широкого спектра действия, способный обмениваться на многие катионы, является продуктом сополимеризации стирола и дивинилбензола:



Сшивающим агентом здесь является дивинилбензол. Изменение содержания дивинилбензола в реакционной смеси позволяет регулировать степень поперечной связанности (степень сшивки) полимера. Процентное содержание этого компонента указывают при маркировке смолы.

При поликонденсации образование макромолекулы из мономеров сопровождается выделением низкомолекулярных веществ (воды, газообразного водорода и пр.). Примером этого является реакция поликонденсации фенола с формальдегидом (сшивающим агентом), используемая при получении катионита КУ-1:

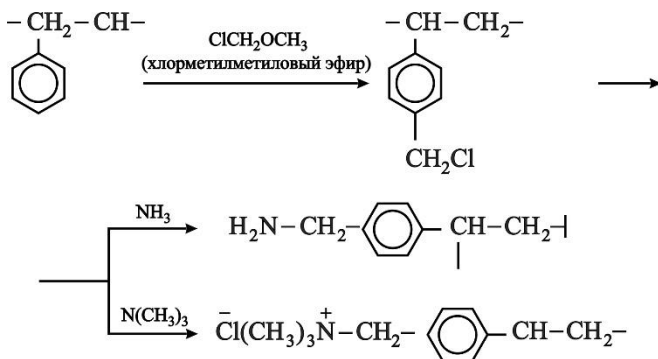


Как было отмечено выше, полученные полимеры практически не растворимы в воде и других растворителях и сами по себе не являются ядовитыми, однако в составе конечного продукта содержатся не полностью прореагировавшие мономеры, которые, будучи растворимыми, могут переходить в растворитель при контакте его со смолой. В свою очередь, эти вещества являются ядовитыми (например, формальдегид, бензол, акриламид, акрилонитрил – канцерогены (гигиенический норматив ГН 1.1.725-98)), поэтому при получении смол, особенно предназначенных для очистки потребляемой человеком воды, содержание остаточного мономера должно быть минимизировано. Для удаления остаточного мономера целесообразно предварительно промывать такие смолы большим количеством воды.

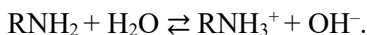
В катионитах активными группами могут быть кислотные группы: сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$), карбоксильные ($-\text{COOH}$), фосфорнокислотные ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), гидроксильные ($-\text{OH}$)¹, фосфиновая ($-\text{P}(\text{OH})_2$), фосфоновая ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) и пр. Например, в катионите КУ-1 в обмене катионов участвуют группы ($-\text{OH}$), изначально входящие в состав мономера (фенола), и группы ($-\text{SO}_3\text{H}$), образующиеся при сульфировании полимера. Этот катионит, содержащий два типа активных групп, относится к полифункциональным ионитам.

В анионитах ионный обмен обеспечивается за счет присутствия аминогрупп $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$. Присутствие таких групп достигается или за счет использования в качестве мономеров ароматических аминов, или в результате аминирования. Аминирование осуществляют, например, путем введения хлорметиловой группы с последующей обработкой аммиаком или аминами:

¹ В имеющейся в спиртах группе ($-\text{OH}$) водород является более подвижным и реакционноспособным, чем водород, непосредственно связанный с атомами углерода, поэтому спирты, особенно ароматические, обладают свойствами слабой кислоты. Присутствие гидроксильной группы не делает спирты основаниями, поскольку атом кислорода в таких молекулах связан с атомом углерода прочной ковалентной связью.



Аминогруппы можно рассматривать как результат замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле аммиака NH_3 углеводородными радикалами. В зависимости от количества замещенных ионов водорода различают первичные, вторичные, третичные амины. Четвертичное аммониевое основание можно представить, как результат замещения всего водорода в положительно заряженном ионе аммония NH_4^+ . Так же, как и аммиак, подобные соединения по месту расположения атома азота по донорно-акцепторному механизму могут присоединять молекулу воды. Полученное в результате соединение является органическим основанием и диссоциирует с образованием иона OH^- , например:

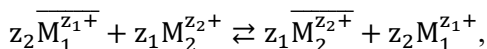


Анионит может быть полифункциональным, содержащим несколько различных аминогрупп одновременно.

Амфолиты всегда являются полифункциональными ионитами.

Равновесие ионного обмена. При контакте ионита и раствора электролита имеют место как ионообменная, так и молекулярная (или необменная) сорбции. Последнюю можно рассматривать как проникновение внешнего раствора между цепями полимерного каркаса.

Процесс ионного обмена подчиняется закону стехиометрии, т.е. подвижные противоионы ионита и ионы внешнего раствора обмениваются в эквивалентных количествах. Соответствующий процесс может быть представлен уравнением:



где z_1 и z_2 – зарядовые числа обменивающихся ионов $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$, а черта над символом иона означает, что он находится в фазе ионита. Таким образом, один ион Na^+ из внешнего раствора может заменить один подвижный противоион H^+ в ионите, один ион Ca^{2+} – два иона H^+ , один ион Al^{3+} – три.

Применительно к процессу ионного обмена закон действующих масс (ЗДМ) может быть записан в виде

$$K_a = \frac{a_1^{z_2} \bar{a}_2^{z_1}}{a_2^{z_1} \bar{a}_1^{z_2}},$$

где a – активность, а K_a – термодинамическая константа равновесия, называемая константой ионного обмена.

Для разбавленных растворов активности ионов можно заменить концентрациями. Уравнение ЗДМ в этом случае принимает вид:

$$K = \frac{c_1^{z_2} \bar{c}_2^{z_1}}{c_2^{z_1} \bar{c}_1^{z_2}}.$$

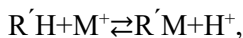
Константа обменного равновесия зависит от природы ионита и природы обменивающихся ионов и отражает относительное сродство этих ионов к иониту или селективность.

Важнейшими характеристиками иона, определяющими его адсорбируемость, являются заряд и размер. Чем выше заряд иона, тем сильнее его электростатическое взаимодействие с фиксированными ионами и тем сильнее тенденция к его поглощению поверхностью ионита. При оценке влияния размера следует учитывать, что ионы в водных растворах гидратированы. Радиусы гидратированных ионов могут быть рассчитаны по величине их эквивалентной электропроводности и называются стоксовскими радиусами. Если заряды ионов одинаковы, то чем выше в периодической таблице он располагается, тем больше напряженность электрического поля для этого иона, а, следовательно, тем больше диполей воды удерживается в составе его гидратной оболочки. Таким образом, в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ наибольшим стоксовским радиусом обладает имеющий самый маленький порядковый номер ион Li^+ . Адсорбция этого иона приведет к проникновению в гранулы ионита большего количества молекул воды, а, следовательно, вызовет большее набухание, которому противодей-

ствуют силы упругости сетки матрицы. Это означает, что из перечисленных ионов адсорбируемость иона Li^+ будет наименьшей. Это различие будет дополнительно увеличиваться при переходе к сильносшитым матрицам, отличающимся малым набуханием.

Принципиальное влияние на селективность оказывает химическое сродство иона к иониту. Так, если ионит относится к слабым кислотам, то, так как в этом случае взаимодействие между ионом H^+ и фиксированным ионом сильно, ион H^+ будет адсорбироваться сильнее, чем ионы щелочных металлов. Напротив, если ионит – сильная кислота, то соответствующая функциональная группа легко отщепляет водород и адсорбция щелочных металлов будет выше.

Наконец, следует учитывать, что процесс ионного обмена является обратимым, поэтому увеличение концентрации иона в растворе в соответствии с принципом Ле Шателье вызовет смещение положения равновесия в сторону поглощения этого иона ионитом. На этом основана регенерация ионообменных смол, которая состоит в вытеснении поглощенных ионов путем обработки концентрированным раствором соответствующего электролита. Так, если ионит представляет собой катионит в H^+ -форме, то уравнение ионного обмена для него может быть записано как



а значит, после насыщения ионита ионом M^+ регенерацию можно проводить путем обработки его кислотой. Это приведет к смещению равновесия влево, вытеснению поглощенных ионов M^+ в раствор и переводу ионита в исходную H^+ -форму. Именно это свойство позволяет многократно, даже в течение нескольких лет, использовать одну и ту же загрузку ионита.

На практике, в процессе ионного обмена участвует обычно более двух ионов. Можно считать, что обмен каждой пары ионов происходит независимо от присутствия в растворе других обменивающихся ионов. В этом случае количество ионов определенного типа, поглощенного ионитом, (Γ_1), определяется активностями всех ионов в растворе и для случая однозарядных ионов может быть описано уравнением

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma^0}{1 + \sum_{i=2}^n (a_i/a_1) K_{1-i}},$$

где G^0 – предельная обменная емкость, а K_{1-i} – константы обмена i -х ионов на ион 1. Уравнение хорошо выполняется при ионной силе раствора не более 0,1.

Проблема очистки воды от примесей

Источники воды бывают как поверхностными (реки, колодцы, родники, пруды), так и глубинными (скважины). При контакте с почвой, атмосферой и конструкционными материалами вода загрязняется различными неорганическими и органическими веществами. Некоторые из этих веществ, по крайней мере, в ограниченном количестве, полезны и даже необходимы для человека, некоторые являются вредными, и их содержание в питьевой воде строго регламентируется. Сведения о предельно допустимых концентрациях некоторых веществ в воде хозяйственно-бытового назначения приведены в табл. 13.1. Высокие требования к качеству воды предъявляются также в различных производственных процессах. Основными неорганическими примесями, присутствующими в воде, являются соединения железа и соли жесткости (соли кальция и магния).

Как правило, наибольшим содержанием железа отличаются болотные, кислые, грунтовые и термальные воды. Основным природным источником поступления железа в поверхностные воды являются процессы химического выветривания горных пород. Значительная часть железа поступает также с подземным стоком. Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями железа обусловлено их выносом со сточными водами предприятий горнодобывающей, металлургической и химической промышленности. Высокое содержание в питьевой воде солей железа ухудшает ее органолептические свойства и приводит к риску возникновения заболеваний.

Соли жесткости в естественных условиях поступают в воду в результате взаимодействия растворенного CO_2 с карбонатными минералами и при других процессах выветривания горных пород. Источником этих ионов являются также процессы, протекающие с участием микроорганизмов в почвах на площади водосбора и в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий и стоки с сельскохозяйственных угодий. Избыточное содержание солей жесткости ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус, может быть причиной образования накипи, а также способствует заболеваниям почек. Вместе с тем, недостаток солей жесткости в воде также вреден, так как связан с нарушением процессов обмена веществ. Поэтому в бутилированных водах регламентируется не

только максимальное, но и минимальное их содержание (для кальция – 25–130 мг/л, для магния – 5–65 мг/л). Вода с жесткостью менее 4 ммоль/л эквивалента характеризуется как мягкая, от 4 до 8 – средней жесткости, от 8 до 12 – жесткая, более 12 – очень жесткая. Вода московского водопровода имеет жесткость порядка 3–4. До 70 % жесткости обычно обусловлено присутствием ионов кальция.

В воде поверхностных источников, как правило, возрастает вероятность загрязнений ионами тяжелых металлов, источником которых являются выхлопные газы автомобилей и промышленные выбросы. Вместе с тем, наличие самых разнообразных примесей нельзя исключить и в воде глубинных источников из-за практики некоторых предприятий закачивать свои сточные воды в глубинные скважины. Сведения о некоторых вредных примесях и о их влиянии на здоровье человека приведены в табл. 13.1 Среди прочих примесей особо следует отметить относящиеся к канцерогенам бериллий, кадмий, мышьяк, никель, хром (шестивалентный) (ГН 1.1.725-98).

Для очистки воды от примесей используют различные фильтры. В частности, для связывания соединений железа эффективны фильтры на основе марганцевых руд, для удаления солей жесткости широко используют ионообменные смолы, органические соединения поглощают с помощью активированного угля и пр. Примеси, для которых трудно подобрать фильтрующие материалы, могут быть извлечены из воды при помощи специальных мембран с порами, размер которых не позволяет проходить частицам растворенных веществ. Однако подобные мембраны задерживают не только вредные, но и полезные вещества, недостаток которых в питьевой воде вредно сказывается на здоровье человека, поэтому применение этих фильтров требует использования минерализаторов для обогащения воды полезными веществами.

Таблица 13.1

Предельно допустимые концентрации некоторых веществ
в воде хозяйственно-бытового назначения

| № п/п | Показатели, мг/л | ПДК СанПиН 2.1.4.1074-01 | Примечание (поражаемые органы) |
|-------|------------------|--------------------------|---|
| 1 | Алюминий | 0,5 | ЦНС |
| 2 | Барий | 0,1 | Сердечно-сосудистая система, репродуктивная функция |

Продолжение Таблицы 13.1

| № п/п | Показатели, мг/л | ПДК СанПиН 2.1.4.1074-01 | Примечание (поражаемые органы) |
|-------|---------------------------|--------------------------|--|
| 3 | Бериллий | 0,0002 | Канцероген |
| 4 | Бор и бораты суммарно | 0,5 | ЖКТ, репродуктивная функция, углеводный обмен |
| 5 | Жесткость общая, мг-экв/л | до 7,0 | Избыток поражение почек, недостаток – нарушение обмена веществ |
| 6 | Железо общее | 0,3 | Раздражающее действие на слизистую и кожу, гемахроматоз, аллергия, ускоряет рост железобактерий, вытесняющих полезные микроорганизмы |
| 7 | Кремний | 10 | Канцероген |
| 8 | Кадмий | 0,001 | Почки, надпочечники, ЖКТ, костная система |
| 9 | Кобальт | 0,1 | Кроветворная система |
| 10 | Марганец суммарно | 0,1 | ЦНС, гемопоэз |
| 11 | Медь, мг/л | 1,0 | Печень, почки, ЖКТ, слизистые |
| 12 | Мышьяк суммарно | 0,05 | ЦНС, кожа, периферическая сосудистая система, канцероген |

| № п/п | Показатели, мг/л | ПДК СанПиН 2.1.4.1074-01 | Примечание (поражаемые органы) |
|-------|------------------|--------------------------|--|
| 13 | Никель | 0,1 | ЖКТ, красные кровяные тельца |
| 14 | Нитраты | 45 | Кровь, сердечно-сосудистая система, канцероген |
| 15 | Ртуть | 0,0005 | ЦНС, кровь, почки, нарушение репродуктивной функции |
| 16 | Свинец | 0,03 | Центральная и периферическая нервная система, метаболизм кальция, гемопоэз, порфириновый обмен |
| 17 | Селен | 0,01 | Печень, соединительная ткань, ЖКТ, сосудистая система, кожа, ЦНС |
| 18 | Сурьма | 0,05 | Нарушение жирового и углеводного обмена |
| 19 | Формальдегид | 0,05 | Канцероген |
| 20 | Фториды | 1,5 | Флюороз зубов и скелета, кретинизм |
| 21 | Хром (VI) | 0,05 | Печень, почки, ЖКТ, слизистая, канцероген |
| 22 | Цианиды | 0,35 | Щитовидная железа, ЦНС |
| 23 | Цинк | 5,0 | Нарушение метаболизма меди и железа |

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой является современным, обладающим широкими возможностями, методом для успешного выполнения наиболее востребованных аналитических задач, в том числе и контроля качества воды. С

помощью этого метода можно оперативно определять наличие и концентрацию 72 химических элементов в воде разных водисточников для бытовых и производственных целей.

Основные положения. Используемые в данной работе водные системы содержат одновременно большое число компонентов, причем их содержание может различаться на порядки. В таких условиях применение рутинного химического или фотоколориметрического анализа требует проведения предварительного разделения компонентов и концентрирования тех из них, которые присутствуют в следовых количествах. Огромное количество предварительных стадий в подобных случаях не только требует больших затрат времени, но и связано с увеличением ошибок измерения, загрязнением пробы дополнительными примесями, причем устранение мешающих влияний на практике часто вызывает огромные затруднения и не позволяет получить достоверные результаты. В подобных случаях предпочтение при выборе метода анализа целесообразно отдать атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Спектральные методы анализа включают атомную и молекулярную оптическую спектроскопию. Первая основана на наблюдении за результатами взаимодействия электромагнитного вещества с атомами (в том числе ионизированными), а вторая – с молекулами. Атомная спектроскопия позволяет установить элементный состав пробы, однако определить, в каком валентном состоянии и в виде какого соединения присутствует определяемый элемент, используя этот метод в чистом виде, нельзя. Если принципиально важным является определение содержания какого-либо элемента в конкретной форме, то следует провести предварительную пробоподготовку для выделения из пробы именно этой формы с последующим атомным спектральным анализом соответствующей фракции.

Определение элементного состава в атомной спектроскопии проводят либо по спектрам поглощения, либо по спектрам излучения атомов. В соответствии с этим атомную спектроскопию подразделяют на абсорбционную или эмиссионную. Для наблюдения спектров излучения следует сообщить атомам дополнительную энергию для перевода их в возбужденное состояние, что происходит при соударении атомов с обладающими высокой энергией электронами. Время жизни возбужденного состояния составляет 10^{-8} с, после чего атомы спонтанно переходят на более низкие энергетические уровни с испусканием кванта света. Спектр излучения атома является линейчатым, по

набору линий этот атом может быть идентифицирован. При возбуждении внешних (валентных) электронов атомы излучают в видимой и ультрафиолетовой области спектра. При возбуждении электронов с внутренних уровней атома наблюдается более жесткое рентгеновское излучение. Для идентификации элементов по спектрам излучения в видимой или УФ области следует разрушить химические связи между атомами, т. е. перевести вещество в состояние атомного пара, так как только в этом случае внешние электроны не будут испытывать влияния других атомов. Такое состояние достигается в плазме. При измерениях в рентгеновской области спектра эта процедура не является необходимой, так как переходы между энергетическими уровнями осуществляются за счет электронов, не участвующих в образовании химических связей.

Возможными являются не любые электронные переходы, а лишь те, которые удовлетворяют квантово–механическим правилам отбора. В связи с этим число линий в спектрах различных атомов неодинаково. Наиболее простые спектры характерны для щелочных металлов, имеющих всего один валентный электрон. Значительно сложнее они для f -элементов. Дополнительное усложнение спектров происходит в случае, если имеет место не только атомизация вещества, но и ионизация атомов, чему способствует использование высокотемпературной плазмы (как в ИСП-спектрометре). Кроме того, поскольку в плазме содержатся также молекулы и радикалы, в спектре излучения присутствуют соответствующие им полосы, существенно отличающиеся от линий атомов и ионов по ширине. Наконец, следует учитывать наличие сплошного фона. Оно обусловлено свечением, возникающим: 1) при торможении электронов вблизи ионов, 2) при рекомбинации радикалов, 3) из-за свечения твердых частиц, попавших в плазму, 4) из-за свечения электродов. Уровень фона и наличие молекулярных полос зависят от природы источника излучения и его температуры.

Следует также отметить, что линии в спектре отдельного атома различаются по интенсивности, причем наиболее интенсивная линия соответствует переходу с ближайшего возбужденного уровня на основной. При изменении температуры относительная интенсивность отдельных линий изменяется. Так, для линий с энергией, сильно отличающейся от kT , она слабо зависит от температуры, причем если соответствующая энергия значительно превосходит kT , то интенсивность такой линии близка к нулю. Напротив, для линий с энергией,

соизмеримой с kT , интенсивность с ростом температуры сильно увеличивается. Вместе с тем, по мере роста температуры увеличивается доля атомов, подвергшихся ионизации, а изменение соотношения между содержанием атомов и ионов ведет к соответствующему перераспределению интенсивностей их линий. В целом интенсивность линий, принадлежащих определенным частицам, растет по мере увеличения их числа, однако в области высоких концентраций частиц линейность характеристики нарушается из-за эффекта самопоглощения, т. е. поглощения плазмой испускаемых возбужденными частицами квантов света.

Для перевода вещества в состояние атомного пара используют плазму различного происхождения. Это может быть плазма пламени, газоразрядных трубок, плазмотронов, плазма дугового разряда постоянного или переменного тока, искрового разряда. Плазмы различного происхождения отличаются температурой. Так, если температура плазмы пламени составляет 2000–5000 К, то температура ИСП плазмы достигает 10000 К. Температура плазмы дает возможность определения конкретного вещества: если первый потенциал ионизации атома невелик, для его возбуждения достаточно низкотемпературной плазмы. Оптимальной будет та температура, при которой проявления, связанные с ионизацией атомов, только начинаются. Чем выше потенциал ионизации, величина которого зависит от радиуса атома и устойчивости его электронной конфигурации, тем более высокотемпературная плазма требуется для его возбуждения. Кроме того, высокая температура плазмы необходима в тех случаях, когда исходные соединения присутствуют в виде термически устойчивых молекул.

Устройство (основные узлы) и принцип действия спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ИСП, ИСР). Создание атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно связанной плазмой относится к началу 60-х годов прошлого века. Атомизация пробы (в классическом варианте жидкой) и возбуждение эмиссии в таких спектрометрах происходят при индукционном разогреве вещества в плазменной горелке.

Горелка, изображенная на рис. 13.2, представляет собой три коаксиальные трубки с протекающим внутри газом (аргоном), помещенные внутрь индукционной 2-3-витковой катушки, по которой течет ток высокой частоты (10–50 МГц).

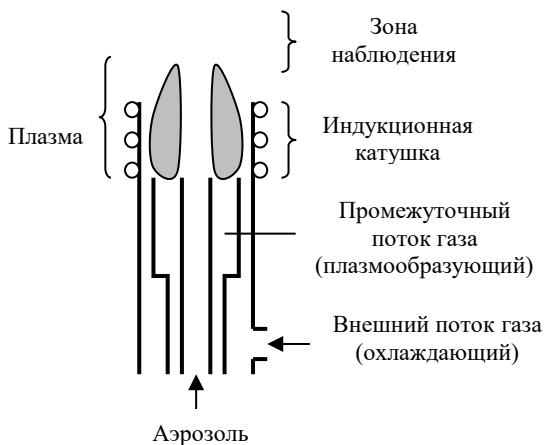


Рис. 13.2. Схема получения высокочастотной индуктивно связанной плазмы

Внешний поток газа является охлаждающим. Он подается в трубку тангенциально и при движении создает вихри. По внутренней трубке течет поток транспортирующего газа, переносящий в виде аэрозоля анализируемую пробу. Этот поток газа пробивает канал в высокотемпературной плазме. Проходя по внутренней трубке, проба разогревается. Изменение температурного профиля по мере движения потока сквозь катушку отображено на рис. 13.3.

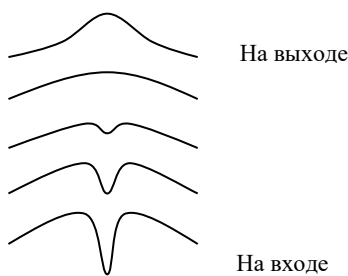


Рис. 13.3. Распределение температур в пламени по длине ИСП-горелки

плазмы создает факел, являющийся источником излучения. Для анализа используют область факела протяженностью в 1 мм, находящуюся на расстоянии 12–20 мм от выхода из катушки. Назначение промежуточного потока газа, называемого плазмообразующим, состоит в поддержании определенной высоты факела, однако горелка может работать и с нулевым потоком газа в средней

трубке. Расход газа (л/мин) составляет: для внешнего потока – 10–20, для внутреннего – 1, для промежуточного – 0–1.

Индуктивная связь, т.е. взаимодействие пульсирующего магнитного поля и протекающего сквозь катушку потока, обеспечивающее

разогрев, возникает только в том случае, если поток является электропроводящим. В исходном состоянии он таковым не является, поэтому сначала в газе создают ионы, используя кратковременный высокочастотный разряд (искру) от катушки Тесла. При этом происходит образование нитевидных светящихся областей. Когда плотность нитей становится достаточной для существенного увеличения электропроводности, магнитная индукция будет связывать в газе большие количества энергии, приводя к образованию плазмы. Далее существование плазмы поддерживается за счет индуктивной связи.

Температура получающейся плазмы зависит от частоты тока в катушке и определяется параметрами высокочастотного генератора, от которого она работает. Так при более высоких частотах, например, при 40 и 56 МГц (по сравнению с 27,12 МГц для кварцевого генератора), создается плазма с более низкой температурой. Плотность электронов при этом падает, а шум растет, приводя к снижению пределов обнаружения элементов. Следует также отметить влияние мощности, увеличение которой способствует росту интенсивности как сигнала, так и шума, уровень которого в области высоких мощностей растет даже сильнее уровня сигнала. Оптимальной считается мощность порядка 1 кВт. Так как сигнал чувствителен к колебаниям мощности генератора, для обеспечения воспроизводимости результатов измерений в пределах 1 %: колебания мощности должны быть не более 0,05 %.

Особенности ИСР-горелки состоят в том, что: 1) температура в центре канала меньше температуры окружающей плазмы, но она достаточно высока для осуществления атомизации; 2) проба разогревается по мере прохождения сквозь горелку (см. рис. 13.2), причем такой способ нагрева уменьшает самопоглощение; 3) полученная таким образом плазма обеспечивает высокую стабильность условий воздушного излучения.

Проба поступает в горелку в виде аэрозоля, в котором транспортирующим газом является аргон. Создание аэрозоля происходит в распылителе, изображенном на рис. 13.4.

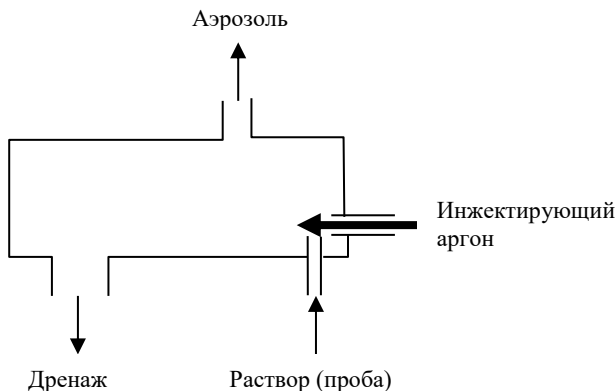


Рис. 13.4. Принципиальное устройство распылителя

Для эффективного распыления скорость газа должна быть соизмерима со скоростью звука. При расходе порядка 1 л/мин это обеспечивается за счет подвода газа по капилляру с диаметром 0,5 мм. Распыление происходит, когда газовый поток инжектируется под углом в поступающий поток жидкости. Образовавшийся при этом аэрозоль поступает в распылительную камеру, где происходит удаление крупных капель (более 10 мкм). Аэрозоль, не содержащий таких капель, подается в плазменную горелку, а неиспользованная жидкость сливается в дренаж. Для стабильной работы распылителя следует обеспечить высокую стабильность газового потока и предотвратить колебания давления в распылителе.

В конечном итоге выполнение перечисленных требований приводит к тому, что только порядка 1–2 % пробы переносится в горелку, а остальная ее часть сбрасывается в дренаж.

Режим работы распылительной камеры влияет на скорость получения аэрозоля; это, в свою очередь, вызывает изменение условий возбуждения плазмы и в конечном итоге сильно отражается на качестве измерений. В частности, соотношение «сигнал/шум» зависит от скорости подачи жидкости. Изменение режима может быть обусловлено засаливанием распылителя, поэтому проведение анализа растворов с высоким общим содержанием солей (порядка 1–4 г/л) недопустимо.

Регистрация излучения в ИСР-спектрометрах происходит при помощи или полихроматоров, или сканирующих монохроматоров. В полихроматорах происходит одновременная обработка сигналов на разных длинах волн, в монохроматорах – поочередная, таким образом, продолжительность анализа при использовании полихроматоров ниже, однако стоимость таких приборов выше. В полихроматорных спектрометрах обеспечение обработки большого числа фиксируемых линий является дорогостоящим, и поэтому количество элементов, определяемых с их помощью, меньше, чем в сканирующих спектрометрах. Дополнительным достоинством сканирующих приборов является гибкость в выборе линий, служащих для идентификации какого-либо элемента. Так как любой элемент дает несколько линий в спектре, то для анализа можно выбрать ту линию, которая не перекрывается с линиями других элементов, присутствующих в этой пробе. Если для конкретной пробы имеется несколько неперекрывающихся линий определяемого элемента, то выбирать целесообразно ту, для которой отношение «сигнал-фон» выше. Возможность выбора линии особенно ценна при определении следовых количеств элемента, на некоторые линии которого накладываются линии макроэлементов. Вместе с тем, если приходится использовать линию, которая хотя незначительно, но все-таки перекрывается с линией другого элемента, то в сканирующих приборах учет поправки на перекрывание будет хуже, поскольку при неодновременной обработке сигналов называется фактор флуктуации интенсивности во времени. Что же касается поправок на увеличенный фон, то они, напротив, лучше учитываются при многократном позиционном сканировании.

В целом можно отметить, что, если состав анализируемых проб не очень сложен, лучше использовать полихроматорный прибор. При проведении анализа на следы элементов, особенно в сложных многокомпонентных системах, предпочтение следует отдать сканирующим приборам.

Режим генерации гидридов. Если вводить пробу в горелку не в виде аэрозоля, а в виде газа, то чувствительность прибора возрастает на несколько порядков. Перевод анализируемых элементов в газообразное состояние достигается путем смешивания в непрерывном потоке подкисленной пробы с раствором тетрагидробората (NaBH_4 или LiBH_4), приводящего к образованию летучих гидридов некоторых

элементов, испаряющихся уже при комнатной температуре. Этот процесс называется генерацией гидридов. Чтобы исключить колебания скорости процесса, вызываемые различием температур проб, их перед анализом выдерживают при комнатной температуре в течение нескольких часов. Генерацию гидридов целесообразно проводить только тогда, когда выход реакции близок к 100 %. В противном случае даже небольшие изменения внешних условий могут привести к значительному изменению эффективности генерации, а, следовательно, к уменьшению стабильности плазмы и к плохой воспроизводимости результатов.

Летучие гидриды образуют только некоторые элементы (например, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Hg), причем часто только в определенных степенях окисления. Так, для эффективного образования гидридов As, Sb и Bi должны иметь степень окисления As (+3), Se (+4), Te(+5). Поскольку эти элементы могут присутствовать в пробе и в более высоких степенях окисления, предварительно следует обеспечить их восстановление, причем именно до нужной степени окисления. Особенно трудно это сделать для селена, легко восстанавливающегося до элементарного состояния. Подходящим восстановителем в этом случае является бромид. Эффективность образования гидридов сильно зависит от pH среды, причем оптимальное значение pH для разных элементов различно. Отсюда следует, что одновременно перевести все гидридообразующие элементы в газообразное состояние нельзя, а значит их одновременный анализ в режиме генерации гидридов невозможен. При получении гидридов в ИСП-спектрометрах смешивание соответствующих растворов происходит в капиллярном узле, после чего полученная смесь подается в разделитель фаз, изображенный на рис. 13.5. Из разделителя фаз газообразные продукты переносятся аргоном в плазму, а оставшаяся жидкость через U-образную трубку поступает в слив. Наличие такой трубки обеспечивает небольшое избыточное давление, способствующее выталкиванию газов. Если проба содержит поверхностно-активные вещества, то стабильность работы разделителя фаз может нарушиться из-за вспенивания жидкости. Для предотвращения этого процесса можно вводить антивспениватели, однако эффективнее провести предварительную пробоподготовку для удаления органических веществ.

Повышение чувствительности при работе в режиме генерации гидридов обусловлено несколькими причинами. К ним относятся: 1) снижение фона при наличии в плазме водорода; 2) однородность газа (в отличие от аэрозоля), позволяющая подводить к плазменной горелке меньшую мощность; 3) высокая эффективность переноса аналита в плазму; 4) исключение мешающего влияния некоторых макроэлементов, не образующих летучих гидридов (например, Са, Mg, Al, Fe и др.). Последнее очень важно при определении следовых количеств ртути, линии которой перекрываются с линиями перечисленных элементов.

Пробоподготовка при выполнении анализа на ICP-спектрометре. В классическом варианте проба, анализируемая на ICP-спектрометре, должна быть жидкой. Присутствие твердых частиц, оседающих на стенках системы и вызывающих засорение узких трубок, должно быть исключено, поэтому пробы предварительно фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

Для стабилизации проб их подкисляют азотной кислотой. Это предотвращает выпадение гидроксидов и препятствует изменениям, связанным с биоактивностью. Последнее особенно важно при определении ртути и мышьяка, легко включающихся в биоцикл. Концентрация кислоты в пробе и в стандарте, использованном при градуировке, должна быть примерно одинакова. Это связано с тем, что при изменении концентрации кислоты в растворе изменяется соотношение «сигнал – шум», причем в наибольшей степени матричный эффект характерен для серной кислоты. В принципе, это относится и к другим матричным веществам. Так, при проведении более точных исследований следует учитывать помехи, создаваемые такими элементами, обычно присутствующими в макроколичествах, как К, Na, Mg, Са. В этом ряду элементы расположены в порядке усиления создаваемых ими помех. Например, если использовать для градуировки стандарт, не содержащий эквивалентного количества кальция и магния,

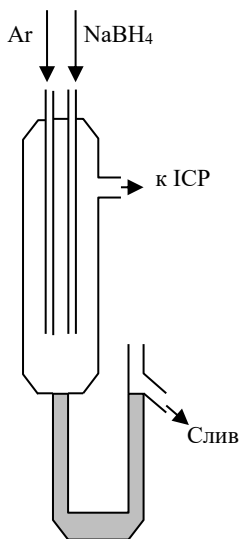


Рис. 13.5. Устройство разделителя фаз

то ошибка, обусловленная наличием их макроколичеств в пробе, составит для большинства элементов примерно 0,01 мкг/л (для кремния и серы она больше: порядка нескольких мкг/л).

При анализе морской воды или других вод с высоким содержанием (свыше 1000 мг/л) пробоподготовка должна обязательно включать разбавление. В противном случае происходит засоление системы, а плазма будет нестабильной.

Если определяемые элементы присутствуют в пробе в ультраследовых количествах, то для повышения чувствительности следует проводить концентрирование. Простейшим методом концентрирования является выпаривание, но применение этого приема часто невозможно из недопустимого увеличения общего содержания (свыше 1000 мг/л) или потери летучих компонентов пробы. В таких случаях используют методы селективного концентрирования, позволяющие в значительной степени удалить из пробы мешающие макроэлементы. К ним относятся экстракция и соосаждение. Ионный обмен может быть и селективным, и нет. При селективном ионном обмене удастся уменьшить содержание мешающих макроэлементов до 90 %.

Метод соосаждения рекомендуется применять при определении селена и теллура в присутствии меди и никеля при работе в режиме генерации гидридов. Мешающее влияние этих элементов обусловлено их способностью образовывать плохо растворимые селениды и теллуриды, что препятствует переводу селена и теллура в газовую фазу.

Основные характеристики ИСР-спектрометров следующие.

1. ИСР-спектрометрия не выявляет различия между валентными состояниями и формами, в которых элемент присутствует в пробе. Если эта информация является необходимой, требуется пробоподготовка, обеспечивающая перевод разных форм элемента в разные фракции с последующим анализом полученных фракций.

2. Этот метод анализа является разрушающим.

3. Метод позволяет определять 72 элемента (одновременно 30 – 50), включая легкие (Li, Be, B), РЗЭ, тугоплавкие металлы.

4. По элементному составу ИСР-спектрометрия имеет следующие ограничения. Для определения фтора, хлора, брома требуется использование специальной оптики, прозрачной в ультракоротковолновой области. Чувствительность метода по азоту и кислороду мала, чувствительность по рубидию, вольфраму, танталу и благородным металлам – выше, но в ряде случаев недостаточна. Следует отметить, что в случае

рубидия использование других методов анализа позволяет достичь значительно лучшей чувствительности. Сведения о чувствительности по различным элементам для ICP- спектрометра Profile Plus, используемого в настоящей работе, приведены в табл. 13.2.

5. Температура в рабочей зоне ICP-горелки высока и составляет порядка 10000 К, что обеспечивает высокую эффективность возбуждения. В сочетании с низким фоном это обуславливает высокую чувствительность метода. Пределы обнаружения для большинства элементов лежат в диапазоне 1–100 мкг/л. Возможно одновременно проанализировать в пробе элементы, содержание которых отличается на несколько порядков, например, присутствующие в ультраследовых количествах (менее 1 мкг/л) и в макроколичествах (до 1000 мкг/л).

6. Самопоглощение в ICP-спектрометрах практически отсутствует, поэтому интенсивность сигнала в них сохраняет линейность при увеличении концентрации в пределах 4-5 порядков.

7. Низкий уровень матричных и межэлементных влияний обеспечивает высокую для инструментальных методов воспроизводимость результатов (порядка 1 % за исключением случая ультраследовых количеств). Правильность в ICP-спектрометрии определяется воспроизводимостью.

8. Для обеспечения устойчивости плазмы солевой фон анализируемых проб должен быть небольшим (желательно до 1000 мг/л). В связи с этим при анализе проб с высоким солесодержанием требуется разбавление. Это является недостатком метода, поскольку разбавление ведет к увеличению погрешности и связано с возможностью загрязнения пробы.

9. Эффективность переноса пробы в плазменную горелку невелика (порядка 1–2 %), что приводит к относительно большому ее расходу при анализе (порядка десятков миллилитров на одно измерение), существенно превышающему расход для атомно-абсорбционных спектрометров.

10. Дополнительное расширение возможностей ICP-спектрометра достигается при введении в его состав блоков, использующих для обработки сигналов на выходе из плазменной горелки или атомную флуоресценцию, или масс-спектрометрию.

Таблица 13.2

Пределы обнаружения для ICP- спектрометра Profile Plus

| № п/п | Элемент | Предел обнаружения, мкг/л | № п/п | Элемент | Предел обнаружения, мкг/л | № п/п | Элемент | Предел обнаружения, мкг/л |
|-------|---------|---------------------------|-------|---------|---------------------------|-------|---------|---------------------------|
| 1 | Ag | 0,5 | 25 | Hg | 1,0 | 49 | Rh | 9,0 |
| 2 | Al | 1,0 | 26 | Ho | 0,5 | 50 | Ru | 1,3 |
| 3 | As | 4,0 | 27 | I | 12,0 | 51 | S | 7,0 |
| 4 | Au | 5,0 | 28 | In | 5,0 | 52 | Sb | 2,0 |
| 5 | B | 0,5 | 29 | Ir | 6,0 | 53 | Sc | 0,07 |
| 6 | Ba | 0,004 | 30 | K | 5,0 | 54 | Se | 3,0 |
| 7 | Be | 0,08 | 31 | La | 0,7 | 55 | Si | 1,5 |
| 8 | Bi | 2,0 | 32 | Li | 0,4 | 56 | Sm | 3,0 |
| 9 | C | 202 | 33 | Lu | 1,0 | 57 | Sn | 3,0 |
| 10 | Ca | 0,1 | 34 | Mg | 0,04 | 58 | Sr | 0,1 |
| 11 | Cd | 0,15 | 35 | Mn | 0,07 | 59 | Ta | 9,0 |
| 12 | Ce | 6,0 | 36 | Mo | 0,7 | 60 | Tb | 3,0 |
| 13 | Co | 0,3 | 37 | Na | 1,0 | 61 | Te | 6,0 |
| 14 | Cr | 0,5 | 38 | Nb | 2,0 | 62 | Th | 7,0 |
| 15 | Cs | 2,0 | 39 | Nd | 3,0 | 63 | Ti | 0,2 |
| 16 | Cu | 0,7 | 40 | Ni | 0,4 | 64 | Ta | 3,0 |
| 17 | Dy | 1,0 | 41 | Os | 10 | 65 | Tm | 1,0 |
| 18 | Er | 1,0 | 42 | P | 7,0 | 66 | U | 13 |
| 19 | Eu | 1,0 | 43 | Pb | 1,4 | 67 | V | 0,4 |
| 20 | Fe | 0,3 | 44 | Pd | 1,4 | 68 | W | 8,0 |
| 21 | Ga | 2,3 | 45 | Pr | 5,0 | 69 | Y | 0,5 |
| 22 | Gd | 3,0 | 46 | Pt | 2,6 | 70 | Yb | 5,0 |
| 23 | Ge | 2,0 | 47 | Rb | 9,0 | 71 | Zn | 0,3 |
| 24 | Hf | 0,8 | 48 | Re | 5,0 | 72 | Zr | 0,3 |

11. ICP-спектрометрия используется, как правило, для анализа жидких проб, которые переводятся в распылителе в аэрозольное состояние. В принципе, в плазменную горелку можно подавать и аэрозоль, содержащий твердые частицы, но их размер должен быть ограничен 10 мкм.

12. При необходимости анализа твердых веществ осуществляют пробоподготовку, направленную на их перевод в жидкое состояние. Однако существуют модификации ICP-спектрометров, в которых твердая фаза может быть переведена в газообразное состояние и в таком виде проанализирована.

ОПЫТ 13.1. ПРОВЕДЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ОБРАЗЦА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ICP-СПЕКТРОМЕТРА

1. Ознакомьтесь с методикой работы на ICP-спектрометре изложенной в приложении к лабораторному практикуму.

2. Выполните включение прибора в соответствии с методикой.

3. После запуска прогрейте прибор в течение 10–15 мин, после чего можно приступить к проведению анализа.

4. Перед выполнением анализа следует проверить градуировку прибора. Эту операцию проводит преподаватель до начала лабораторной работы.

5. Выполните анализа образцов воды.

5.1. Пробы, предназначенные для анализа, следует очистить от механических примесей, профильтровав их через мембранный фильтр при помощи, подключенной к водоструйному насосу, колбы Бюхнера. Пробы с высоким содержанием (более 1000 мг/л) следует разбавить дистиллированной водой.

5.2. Методика анализа зависит от того, известен ли предварительно качественный состав пробы воды.

5.3. Если качественный состав пробы воды примерно известен, то анализ образца можно провести в режиме «Sample» для этого, находясь в приложении «ICP RUNNER», выберите вкладку «Sample» и далее выполните следующее:

5.3.1. Перейдите на вкладку «Sample» в приложении «ICP Runner» и выберите элементы, которые следует определить. Если нужно включить или исключить очень много элементов, нажмите кнопку «all on» или «all off». При этом будут соответственно включены или исключены все символы. После этого следует исключить или добавить только отдельные символы. Если нет особого указания преподавателя, далее сразу переходите к п. 5.4.

5.3.2. В расположенном окне слева галочками отметьте те элементы, по которым следует провести измерение.

5.3.3. Введите имя образца в поле редактирования «Sample ID».

5.3.4. Нажмите кнопку «Run Manual». При этом анализ будет запущен.

5.3.5. После завершения измерений для вывода результатов определения концентрации проделайте следующее:

5.3.5.1. Перейдите в приложение «DATABASE» нажатием кнопки «DB». В появившемся окне справа расположена таблица, в которой перечислены все проанализированные пробы. Отметьте галочкой только те пробы, которые проанализированы вами.

5.3.5.2. Нажмите кнопку «Generate Report».

5.3.5.3. В группе «Destination» («Назначение») щелкните на переключатель «viewer only» («только просмотр»). Далее нажмите кнопку «Generate». Прогресс отчета демонстрируется в группе «Status». По окончании процедуры закройте окно кнопкой Cancel. Вновь появится предыдущее окно. Щелкните в нем на вкладке «Viewer», чтобы увидеть созданный отчет.

5.4. Если качественный состав пробы неизвестен, то следует провести сканирование с целью выявления присутствующих в пробе элементов. Сканирование образцов выполните в соответствии с методикой, изложенной в приложении к работе 14.

6. Выключение прибора:

6.1. Не прерывая горения плазмы, промойте тракт в течение 15–20 мин, опустив капилляр, по которому происходит подача раствора, в дистиллированную воду.

6.2. Закройте программу WINICP.

6.3. Выключите прибор.

6.4. Ослабьте натяжение капилляров, по которым проходит раствор, предварительно повернув ручки держателя.

6.5. Выключите подачу аргона.

6.6. Охладитель можно выключать спустя не менее 20 мин после завершения работы прибора.

7. Результаты анализа образца воды занесите в табл. 13.3.

Результаты анализа пробы №...

| № п/п | Наименование показателей, ед.изм. | Значение показателей | ПДК СанПиН 2.1.4.1074-01 |
|-------|-----------------------------------|----------------------|--------------------------|
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| ... | | | |

ОПЫТ 13.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ПРИМЕСЕЙ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ КАТИОНИТА

1. Ознакомьтесь с установкой для очистки воды методом ионообменной сорбции (рис. 13.6).
2. Если колонка не была заполнена предварительно, то залейте ее дистиллированной водой, а затем введите указанный преподавателем катионит.

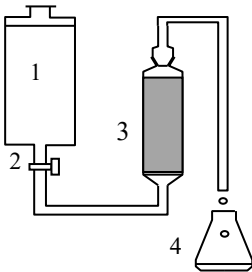


Рис. 13.6. Установка для очистки воды методом ионообменной сорбции: 1 – делительная воронка, заполненная водой; 2 – кран; 3 – колонка с катионитом; 4 – коническая колба для сбора очищенной воды

3. Слейте воду. Перекройте кран на выходе колонки и заполните ее раствором соли NaCl или кислоты HCl (по указанию преподавателя). Немного откройте кран так, чтобы раствор вытекал из колонки по каплям со скоростью примерно 10 капель в минуту. Время пропускания раствора через колонку должно составить порядка 40 мин.

- По каплям пропустите через катионит 250 мл указанной преподавателем пробы воды, собирая очищенную воду в коническую колбу.
- Проведите количественный анализ исходной и очищенной воды, используя ИСП-спектрометр. Перечень определяемых металлов задается преподавателем. Результаты измерений внесите в Таблицу 13.3.

Таблица 13.3

Результаты очистки пробы воды с использованием ионообменной смолы

| Определяемая примесь | Концентрация определяемой примеси, мг/л | | ПДК СанПиН 2.1.4.1074-01 | Эффективность очистки, % |
|----------------------|---|------------------|--------------------------|--------------------------|
| | В исходной воде | В очищенной воде | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

- Эффективность очистки воды от примесей ионов металлов рассчитайте по формуле:

$$K_{\text{эф}} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{очищ}}}{C_{\text{очищ}}} \cdot 100 \%$$

- Рассчитайте коэффициент распределения примеси между жидкой фазой (вода) и фазой ионита:

$$K_{\text{распр}} = \frac{\bar{C}}{C_{\text{очищ}}} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{очищ}}}{C_{\text{очищ}}}$$

- Превышало ли содержание ионов металла в исходной воде ПДК, и насколько эффективно удалось снизить его концентрацию в очищенной с помощью катионита воде?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Что называется ионным обменом (ионообменной сорбцией)?
- Что представляет собой ионит? Какие функциональные группы обеспечивают способность ионита к обмену катионами и какие – анионами? Приведите реакции ионного обмена.
- Перечислите иониты природного происхождения.
- Какие реакции используют для синтеза ионообменных смол?

5. Какие характеристики ионов влияют на величину их адсорбируемости?
6. Какие реакции используют для регенерации ионообменных смол?
7. Какие примеси в природной воде являются наиболее распространенными?
8. Перечислите примеси, обладающие канцерогенными свойствами?
9. Каковы источники поступления в воду примесей тяжелых металлов?
10. Какими примесями могут загрязнять воду плохо приготовленные ионообменные смолы?

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. КАРБОНАТНАЯ ОЧИСТКА УРАНА

Цель работы: изучение метода карбонатной очистки урана, ознакомление с устройством ИСП-спектрометра и с методикой работы с ним при определении состава растворов.

Приборы и оборудование: ИСП-спектрометр, рН-метры, стеклянные и хлорсеребряные электроды (или комбинированные электроды), магнитные мешалки с перемешивающими стержнями, бюретки на 25 – 50 мл, воронки, промывалки, термометр настенный, водоструйные насосы, колбы Бунзена с воронками Бюхнера, мембраны с микропорами (0,4 мкм), колбы конические на 100 мл, цилиндры на 100 мл, стаканы на 50 и 100 мл, пипетки на 1 мл, колбы мерные на 100 мл с пробками, пластинки для проведения капельных реакций, фильтровальная бумага.

Реактивы: растворы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (5 г/л), $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (5 г/л), CeCl_3 (5 г/л), MnCl_2 (4 г/л), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 г/л), CuSO_4 (1 г/л), подкисленные азотной кислотой для предотвращения гидролиза, концентрированный (50 г/л) и разбавленный раствор Na_2CO_3 , стандартный буферный раствор с $\text{pH} = 4,01$, концентрированный раствор HNO_3 .

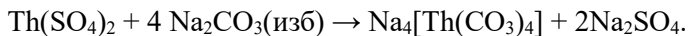
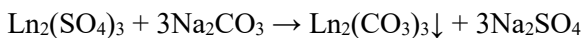
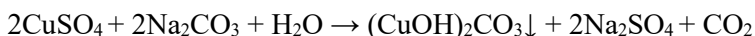
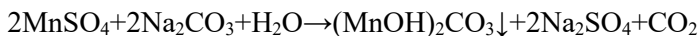
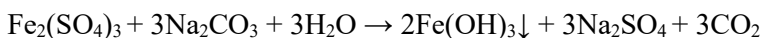
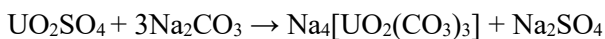
Метод карбонатной очистки урана относится к химическим осадительным методам разделения элементов. Сущность осадительного метода состоит в добавлении к раствору, содержащему соединения нескольких элементов, реагента, который позволяет перевести некоторые элементы, подлежащие разделению, из раствора в осадок, в то время как целевой продукт остается в растворе. Таким образом, элементы, образующие при действии осадителя сильно отличающиеся по растворимости соединения, оказываются при этом в разных фазах (в фазе осадка или фазе раствора), а значит могут быть отделены друг от друга фильтрацией.

Уран встречается в природе в виде различных минералов. К ним относятся: уранинит $(\text{U,Th})\text{O}_2$, настуран UO_2 , урановые черни UO_2 , коффинит $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$, браннерит $(\text{U,Th})\text{Ti}_2\text{O}_6$, отенит

Ca(UO₂)₂(PO₄)₂·10H₂O, уранофан Ca[UO₂(SiO₃OH)]₂·5H₂O, карнотит K₂(UO₂)₂(VO₄)₂·3H₂O, торбернит Cu(UO₂)₂(PO₄)₂·12H₂O, тьюмунит Ca(UO₂)₂(VO₄)₂·8H₂O, казалит Pb[UO₂SiO₄]·H₂O, нингиоит CaU(PO₄)₂·2H₂O, цейнерит Cu(UO₂)₂(AsO₄)₂·12H₂O, даесидит (Fe, Ce, U)(Ti, Fe, V, Cr)₃(O, OH)₇. Содержание урана в руде не высоки и требуются значительные затраты для удаления пустой породы и примесей.

При извлечении урана из руд их обрабатывают минеральными кислотами. В этом случае одновременно с ураном в раствор переходят и другие элементы, содержащиеся в руде. В результате помимо урана раствор содержит значительные количества примесей железа, кремния, кальция, алюминия и других элементов. Кроме того, выщелачивание целесообразно проводить в присутствии окислителей (в частности, MnO₂), переводящих уран в шестивалентное состояние, поэтому в растворе содержатся также примеси марганца.

Очистка раствора соли шестивалентного урана от многих примесей происходит при обработке его раствором карбоната натрия, поскольку уран при этом образует хорошо растворимое комплексное соединение Na₄[UO₂(CO₃)₃], а примеси (железа, марганца, РЗЭ, хрома, меди, цинка, магния, титана и пр.) – труднорастворимые соединения. Соответствующие процессы описываются следующими реакциями:



Что касается катионов тория (две последние реакции), то они в зависимости от pH, определяемого концентрацией Na₂CO₃, могут образовывать как осадок оксикарбоната, так и растворимое комплексное соединение. Осаждение карбонатом проводят при контроле pH, значение которого увеличивается с ростом концентрации карбоната. Оптимальным считается pH = 8 – 9. Осаждение при таких значениях pH

обеспечивает достаточную степень очистки, то есть позволяет перевести в осадок катионы Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ln^{3+} и др., но не ведет к образованию растворимого комплексного соединения тория, а также не связано с перерасходом дорогостоящего реактива.

В данной лабораторной работе предусмотрен анализ раствора, содержащего соль урана и различные примеси до и после карбонатной очистки. Поскольку анализируемые растворы имеют сложный состав, проведение анализа с использованием химических методов сопряжено с большими трудностями, связанными с взаимным мешающим влиянием различных ионов. В этом случае целесообразно проводить анализ спектральным методом с использованием ИСП-спектрометра. Принцип действия этого прибора дан в описании лабораторной работы 13.

ОПЫТ 14.1. ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ U, Th, Ce, Mn, Fe, Cu, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТ-ИОНА

Выполнение опыта

1. Нанесите на пластинку 1 каплю раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Добавьте к ней 1 каплю раствора Na_2CO_3 . Отметьте, происходит ли образование осадка

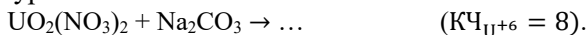
2. Нанесите на пластинку рядом 2 капли раствора FeCl_3 . Добавьте к каждой из них по 1 капле раствора Na_2CO_3 . Запишите цвет образовавшегося осадка. После этого добавьте ко второй капле раствор Na_2CO_3 в избытке. Отметьте, происходит ли растворение полученного ранее осадка в избытке карбоната.

3. Прodelайте то же самое с растворами $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, MnCl_2 , CuSO_4 .

4. Сделайте вывод, какие из исследованных катионов могут быть осаждены из раствора действием карбоната натрия и какие из полученных осадков можно снова перевести в раствор, подействовав избытком карбоната.

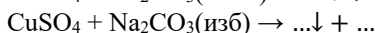
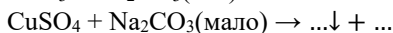
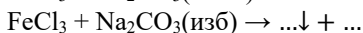
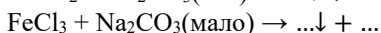
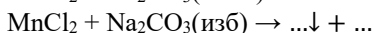
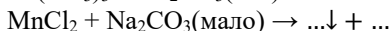
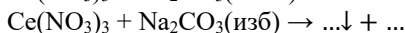
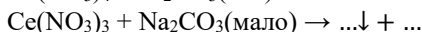
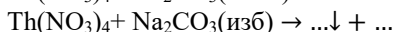
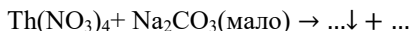
Оформление опыта

1. Запишите реакцию образования комплексного соединения шестивалентного урана:



Укажите цвет полученного соединения и отметьте, растворимо ли оно.

2. Запишите реакции взаимодействия солей $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, MnCl_2 , FeCl_3 , CuSO_4 с Na_2CO_3 , добавленного в малых количествах или в избытке:



Под формулой каждого осадка укажите его цвет.

3. Отметьте те вещества, которые не растворяются в избытке Na_2CO_3 , и те, которые образуют с ним растворимые комплексные соединения.

4. Используя полученные сведения о растворимости, укажите, от каких примесей раствор соли диоксиурана может быть очищен при обработке карбонатом, а от каких – нет.

ОПЫТ 14.2. ПРОВЕДЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ОЧИСТКИ

Выполнение опыта

1. Для проведения карбонатной очистки используйте имеющийся в лаборатории исходный раствор, содержащий соединения U, Th, Ce, Mn, Fe, Cu и других элементов, указанных преподавателем. При помощи цилиндра перенесите 50 мл исходного раствора в стакан на 100 мл.

2. Получите у преподавателя задание, до какого значения следует довести рН исходного раствора. Для определения оптимального значения рН осаждения следует использовать результаты всех студентов группы, касающиеся качества очистки, достигнутого при различных рН.

3. Поместите в стакан с раствором перемешивающий стержень, поставьте стакан на рабочую поверхность магнитной мешалки (см. рис. 7.9), включите мешалку, установив тумблер включения вращения в положение «вкл», и, вращая ручку регулирования скорости, добейтесь умеренного перемешивания раствора.

4. Включите рН-метр с подсоединенными к нему стеклянным и хлорсеребряным электродами (или только с комбинированным стеклянным электродом) и прогрейте не менее 15 мин. (методика работы с прибором – см. *Работу 5* (опыт 5.2), устройство электродов – см. *Работу 8* (опыт 8.5). Нажимая соответствующую кнопку, переключите прибор в режим измерения рН. Прибор уже откалиброван.

5. Стеклянный (или комбинированный) электрод погрузите в стакан с исходным раствором таким образом, чтобы уровень раствора был выше микроотверстия на корпусе электрода примерно на 1 см, но он при этом не касался перемешивающего стержня. Если используется некомбинированный электрод, в тот же раствор погрузите хлорсеребряный электрод сравнения.

6. Измерьте значение рН раствора.

7. Заполните бюретку Na_2CO_3 раствором и расположите ее над стаканом, в который уже погружены электроды.

8. Наблюдая за значением рН медленно по каплям добавляйте в стакан с исходным раствором раствор карбоната из бюретки до тех пор, пока рН не достигнет заданного преподавателем значения. При этом значении рН выдержите раствор при перемешивании в течение 2–3 мин. Если за это время значение рН понизится, вновь добавьте карбонат и подождите 1 – 2 мин. Запишите, какой объем карбоната ($V_{\text{карб}}$) потребовался для достижения заданного значения рН.

9. Выключите мешалку, извлеките из колбы электроды, промойте их из промывалки дистиллированной водой и погрузите электроды в дистиллированную воду.

10. Отделите полученный раствор с заданным значением рН от твердой фазы вакуумной фильтрацией (рис. 14.1). Для этого:

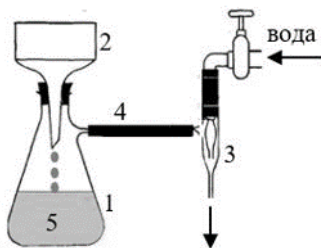


Рис. 14.1 Схема установки для вакуумной фильтрации:
 1 – колба Бунзена;
 2 – воронка Бюхнера;
 3 – водоструйный насос;
 4 – шланг;
 5 – отфильтрованный раствор

10.1. Подайте воду на водоструйный насос и, закрыв пальцем отверстие резиновой трубки на выходе насоса, убедитесь, что он создает разрежение.

10.2. Тщательно промойте колбу Бунзена дистиллированной водой, полностью вылейте воду и подсоедините резиновую трубку от насоса к колбе Бунзена.

10.3. Снимите зажим, соединяющий верхнюю и нижнюю часть воронки Бюхнера (рис. 14.2). Установите между этими частями мембрану с микропорами и вновь соедините их зажимом.

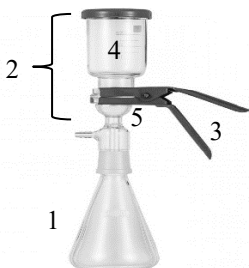


Рис. 14.2. Колба Бунзена с разборной воронкой Бюхнера:
 1 – колба Бунзена;
 2 – разборная воронка Бюхнера;
 3 – зажим;
 4 – верхняя часть воронки;
 5 – нижняя часть воронки

10.4. Зафиксируйте воронку Бюхнера в колбе Бунзена. Прикрыв воронку ладонью, убедитесь, что в системе создается разрежение.

10.5. Промойте систему исследуемым раствором. Для этого, перемешивая содержимое стакана, в котором проводилось осаждение примесей, перелейте примерно его четверть в воронку Бюхнера. Получившимся в результате фильтрации раствором ополосните внутреннюю поверхность колбы Бунзена. После этого отсоедините систему от водоструйного насоса, извлеките воронку из колбы Бунзена и вылейте раствор.

10.6. Вновь подсоедините колбу к насосу, закрепите в ней воронку и профильтруйте оставшуюся часть содержимого стакана.

10.7. Часть полученного раствора налейте в коническую колбу, ополосните им стенки колбы, после чего раствор вылейте. Затем перелейте в коническую колбу из колбы Бунзена оставшуюся часть профильтрованного раствора.

10.8. Вымойте колбу Бунзена.

10.9. Аналогичным образом профильтруйте исходный контрольный раствор (один на всю группу).

11. С помощью ИСР-спектрометра определите содержание примесей в исследуемых растворах. Так как ИСР-спектрометр предназначен для работы только с разбавленными растворами, следует предварительно разбавить исследуемые растворы в 100 раз. Для этого:

11.1. Чистой пипеткой на 1 мл при помощи груши перенесите 1 мл отфильтрованного исходного контрольного раствора в мерную колбу на 100 мл. Доведите объем раствора до метки дистиллированной водой. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте ее содержимое, несколько раз переворачивая колбу вверх дном. На всю группу готовят один разбавленный контрольный раствор. Аналогичным образом разбавьте уже отфильтрованный раствор с заданным значением pH. Этот раствор у каждой пары студентов свой.

11.2. Определите в полученных после разбавления растворах содержание катионов U, Th, Ce, Mn, Fe, Cu или других, указанных преподавателем, а также катионов Na, внесенных в раствор при карбонатной очистке ($C_{\text{разб}}$). Анализ общего для всей группы контрольного раствора проводят при помощи преподавателя. Анализ раствора, полученного после добавления Na_2CO_3 , студенты проводят сами, но **ОБЯЗАТЕЛЬНО** под контролем преподавателя. Методика проведения измерений приведена в приложении к данной лабораторной работе.

12. Проведите ориентировочную оценку качества очистки при обработке раствора карбонатом натрия. Для этого:

12.1. Определите концентрацию катионов в неразбавленных растворах ($C_{\text{неразб}}$), для этого учтите разбавление в 100 раз:

$$C_{\text{неразб}} = 100 C_{\text{разб}} .$$

12.2. Так как при добавлении карбоната объем раствора увеличился, перед сравнением концентраций катионов в исходном и

полученном после карбонатной очистки растворах результаты следует скорректировать с учетом разбавления. Для этого значения $C_{\text{неразб}}$, полученные в соответствии с п. 12.1 для обработанного карбонатом раствора, следует умножить на величину $\frac{(50+V_{\text{карб}})}{50}$, где 50 – объем исходного раствора в мл, а $V_{\text{карб}}$ – объем раствора карбоната натрия, доавленного для достижения заданного значения рН:

$$C_{\text{неразб, корр}} = C_{\text{неразб}} \cdot \frac{(50+V_{\text{карб}})}{50}.$$

12.3. Для каждого катиона определите соотношение его концентраций в растворе до и после очистки ($K_{\text{очистки}}$), используя для раствора после очистки концентрацию, полученную по п. 12.2, а для исходного раствора – по п. 12.1:

$$K_{\text{очистки}} = \frac{C_{\text{неразб.}}^{\text{до очистки}}}{C_{\text{неразб. корр.}}^{\text{после очистки}}}$$

Оформление опыта

1. Внесите данные о об условиях проведения очистки в Таблицу 14.1.

2. Внесите результаты измерения концентраций катионов в исходном растворе и в растворе, полученном в результате карбонатной очистки, в табл. 14.2. На основании полученных данных рассчитайте для каждого из катионов концентрации в неразбавленных растворах $C_{\text{неразб}}$ и $C_{\text{неразб, корр}}$ и коэффициент очистки $K_{\text{очистки}}$. Соответствующие данные также внесите в табл. 14.2.

3. Внесите в Таблицу 14.3 собственные данные, а также данные других студентов о величинах коэффициентов очистки, полученных для исследованных элементов при различных значениях рН осаждения. В столбце «Примечание» отметьте собственные данные.

4. На одном графике постройте зависимости $K_{\text{очистки}}=f(\text{pH})$ для всех элементов.

5. На основании полученного графика определите оптимальное значение рН осаждения при карбонатной очистке, обеспечивающее хорошую очистку от примесей при незначительной потере основного элемента (урана) и относительно небольшом расходе осадителя (карбоната натрия).

Таблица 14.1

Состав исходного раствора
и условия проведения карбонатной очистки

| | | |
|---|--|--|
| Состав исходного раствора ¹ | UO ₂ (NO ₃) ₂ , Th(NO ₃) ₄ , Ce(NO ₃) ₃ , MnCl ₂ , FeCl ₃ , CuSO ₄ | |
| Температура опыта | | |
| рН | | |
| Раствор Na ₂ CO ₃ | Концентрация, г/л ² | |
| | Объем V _{карб} , мл | |

Таблица 14.2

Концентрации элементов в растворах до и после
карбонатной очистки

| Элемент | Концентрации, усл. ед. | | | | | $K_{\text{очистки}} = \frac{C_{\text{до очистки}}}{C_{\text{после очистки}}}$ $\frac{C_{\text{неразб.}}}{C_{\text{неразб.корр.}}}$ |
|---------|------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|---|
| | Раствор до очистки | | Раствор после очистки | | | |
| | C _{разб.} | C _{неразб.} | C _{разб.} | C _{неразб.} | C _{неразб. корр.} | |
| U | 1 | | | | | |
| Th | 1 | | | | | |
| Ce | 1 | | | | | |
| Mn | 1 | | | | | |
| Fe | 1 | | | | | |
| Cu | 1 | | | | | |
| Na | 1 | | | | | |
| ... | | | | | | |

¹ Перечень исходных компонентов может быть изменен по указанию преподавателя.

² Концентрация указана на колбе с раствором.

Таблица 14.3

Влияние рН осаждения на качество карбонатной очистки урана

| рН | K _{очистки} по различным элементам | | | | | | | | Примечание |
|----|--|----|----|----|----|----|----|-----|------------|
| | U | Th | Ce | Mn | Fe | Cu | Na | ... | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основан принцип карбонатной очистки урана?
2. Какие элементы при обработке карбонатом натрия выделяются в виде осадков, а какие остаются в растворе? Приведите соответствующие химические реакции.
3. От примесей каких элементов может быть очищен раствор соли диоксиурана при карбонатной очистке?
4. Как влияет величина рН на степень очистки по каждому из изученных элементов?
5. Какие факторы следует учитывать при выборе оптимального значения рН осаждения? Какое значение рН считается оптимальным при проведении карбонатной очистки?
6. Какие еще методы очистки существуют?
7. Каков принцип действия ИСП-спектрометра?
8. Каковы достоинства и недостатки метода определения концентрации с помощью ИСП-спектрометра?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. Общая химия: учебник, Москва: Издательский центр «Академия», 2011, 2013.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов, изд-во Лань, 2023.
3. Глинка Н.Л. Общая химия , изд-во: RUGRAM, 2014 г.
4. Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н. Химия: учебник для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004.
5. Неорганическая химия. Химия элементов. / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Т. 1, 2. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
6. Лабораторный практикум по общей химии. Е.А. Ананьева, А.В. Вальков, М.А. Глаголева, Т.В. Жукова, М.Ф. Звончевская, Ж.С. Кучук, В.И. Петров, И.В. Сорока /Под ред. Е.А. Ананьевой. М.: МИФИ, 2010, 2024.
7. Сергиевский В.В., Вагина Н.С., Вальков А.В. Несмеянова Г.М. Химия переходных металлов. М.: МИФИ, 1989.
8. Ананьева Е.А., Звончевская М.Ф., Кучук Ж.С., Сорока И.В. Закономерности протекания химических реакций (химическая термодинамика, кинетика, равновесие): учебное пособие по курсу общей химии, Москва: НИЯУ МИФИ, 2015.
9. Ананьева Е.А., Звончевская М.Ф. Химическая термодинамика, равновесие, кинетика. М.: МИФИ, 2004.
10. Сергиевский В.В., Ананьева Е.А., Звончевская М.Ф., Котыхова О.А., Кучук Ж.С., Рудаков А.М. Химия растворов. М.: МИФИ, 2005.
11. Сергиевский В.В., Ананьева Е.А., Жукова Т.В., Кучук Ж.С., Звончевская М.Ф., Котыхова О.А. Неорганическая химия: учебное пособие для внеаудиторной работы. М.: МИФИ, 2007.
12. Ананьева Е.А., Глаголева М.А., Звончевская М.Ф., Сергиевский В.В.. Электрохимия. М.: МИФИ, 2006.
13. Основы аналитической химии: Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Лаборатория знаний, 2018.
14. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988.
15. Светозаров В.В. Основы статистической обработки результатов измерений. Учебное пособие. – М.: Изд. МИФИ, 2005.
16. Хомченко Г.П. Химия для поступающих в вузы. М.: Новая волна. 2016.
17. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983, 2003.
18. LMS и интернет-ресурсы: <https://online.mephi.ru/>

Методика работы на ICP-спектрометре при определении концентраций элементов в растворах в режиме сканирования

1. Включение прибора

- 1.1. Включите вытяжную вентиляцию.
- 1.2. **ВКЛЮЧИТЕ ОХЛАДИТЕЛЬ** Lytron переключателем на передней панели (охладитель находится под приборным столом).
- 1.3. Включите прибор переключателем на передней панели.
- 1.4. Включите компьютер.
- 1.5. Запустите программу WinICP. При этом откроется приложение ICP Runner.
- 1.6. Подайте аргон, вращая вентиль на баллоне с газом до отказа против часовой стрелки, а затем в обратном направлении примерно на 0,5–1 оборот. Давление на манометре должно составлять 6–6,5 атм. Если давление аргона будет слишком высоким или слишком низким, в верхней строке приложения ICP Runner высвечиваются надписи соответственно «Argon high» или «Argon low» (и даже «Argon Off»), а работа прибора будет заблокирована.
- 1.7. Натяните капилляры и закрепите их при помощи черных держателей, поворачивая держатели до щелчка.
- 1.8. Опустите трубку для подачи раствора в стакан с дистиллированной водой.
- 1.9. Проверьте работу насоса. Для этого находясь в приложении ICP Runner выберите вкладку Control и запустите насос, нажав кнопку On в поле Pump. Если насос заработал и жидкость перемещается по капилляру, насос можно выключить, нажав кнопку Off.
- 1.10. Зажгите плазму. Для этого на вкладке Control в приложении ICP Runner в поле Plasma нажмите кнопку Cold Autostart. Если с момента последнего включения прибора прошло не более двух часов, можно осуществить горячий запуск плазмы, используя кнопку Hot Autostart. Если сканирование, анализ образцов или промывка прибора не производятся, нужно в целях экономии сразу же **ГАСИТЬ** плазму нажатием кнопки Extinguish now.
- 1.11. Промойте прибор дистиллированной водой при зажженной плазме в течение 10 мин. Если после завершения промывки Вы не готовы к выполнению измерений, погасите плазму.

1.12. Пока проводится промывка, подкислите пробу азотной кислотой из расчета 1 мл кислоты на 1 л пробы.

1.13. Проверьте, чтобы в окне Pronocol и Dataset были записаны имена. В противном случае полученные при анализе данные нигде записаны не будут и не смогут быть обработаны. Уточните у преподавателя имя протокола и базы данных.

2. Сканирование образцов

2.1. Перейдите на вкладку Sample в приложении ICP Runner и в окне слева галочками отметьте те элементы, по которым следует проводить сканирование. Если нужно включить или исключить очень много элементов, нажмите кнопку all on или all off. При этом будут соответственно включены или исключены все символы. После этого следует исключить или добавить только отдельные символы. Если нет особого указания преподавателя, далее сразу переходите к п. 2.4.

2.2. ЕСЛИ НЕОБХОДИМО УВЕЛИЧИТЬ СПИСОК ЭЛЕМЕНТОВ, сделайте следующее:

2.2.1. Перейдите в приложение Database нажатием кнопки DB. Затем выберите вкладку Line Select.

2.2.2. Для добавления в список новых элементов нажмите на символ элемента в периодической таблице. Если в строке «use best line» стоит галочка, то для выбранного элемента будет сразу же введена в протокол та линия, которая по умолчанию считается лучшей. Если галочка не стоит или если у элемента есть несколько лучших линий, то следует выбрать какую-либо линию во всплывающем окне, после чего нажать кнопку Insert. Какие элементы оказывают мешающее влияние при выборе этой линии, можно определить, нажав кнопку Interferents. При прочих равных характеристиках предпочтение следует отдавать линиям, соответствующим эмиссии ионов, отмеченных цифрой II. Кроме того нежелательно выбирать линии с длиной волны менее 185. Если подстройка по выбранной линии проведена не была, появится соответствующее сообщение (... is not aligned) и вопрос (insert anyway?). Если Вы все-таки собираетесь ввести неподстроенную линию (или с целью подстройки, или для грубой качественной оценки содержания соответствующего элемента), нажмите ОК, если нет – закройте окно (Cancel).

2.2.3. После внесения дополнительных линий в протокол вновь перейдите на вкладку Sample в приложении ICP Runner и уточните перечень элементов в окне слева.

2.3. ПО УКАЗАНИЮ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ ПРОВЕРЬТЕ ВЫБОР ВАРИАНТА ОБЗОРА ПЛАЗМЫ для выбранных элементов. Для этого проделайте следующее:

2.3.1. Перейдите на вкладку Line Info в приложении Data Bast и просмотрите вариант обзора, поочередно нажимая на символ каждого элемента. Используем аксиальный вариант обзора (Axial).

2.3.2. Если нужно изменить вариант обзора плазмы или какой-либо другой параметр только для одной линии, то следует выделить только эту линию, после чего ввести требуемое значение параметра и нажать кнопку apply to one line only. Если одинаковые изменения следует внести для нескольких линий, то следует выделить их при нажатой кнопке Ctrl, затем установить желаемое значение параметра и нажать кнопку set selected. При этом возникнет новое окно. Уточняем, все ли параметры введены правильно, и если это так, нажимаем кнопку ОК. При этом вновь появится предыдущее окно.

2.4. Зажгите плазму.

2.5. Выберите в приложении ICP Runner вкладку Scan.

2.6. Введите номер или название пробы в строке ID.

2.7. Удостоверьтесь, что поля Protocol и Dataset не пусты.

Накопление данных производим в MAG, используя протокол MAG.

2.8. Опустите капилляр в раствор пробы и пропускайте его при включенной плазме 1 мин.

2.9. Нажмите кнопку Scan. Результаты сканирования можно наблюдать на вкладке Profile. После появления кривой в поле элемента, в тех случаях, когда прибор фиксирует явно выраженный пик, в окошке около символа элемента появляется галочка. Если пика нет или высота его соизмерима с фоновыми колебаниями интенсивности сигнала, или если соизмеримый по высоте пик присутствовал в скане дистиллированной воды, проанализированной ранее, галочка не появляется. Окошки для элементов расположены на нескольких страницах. Чтобы перейти на следующую страницу, нужно нажать кнопку Page.

2.10. После завершения сканирования, когда в верхней строке приложения ICP Runner появляется надпись Idle, следует перенести капилляр в дистиллированную воду и промыть систему при зажатой плазме в течение 1 мин. Если сразу же после завершения промывки какой-либо другой анализ проводится не будет, следует **ПОГАСИТЬ ПЛАЗМУ**.

2.11. Чтобы просмотреть результаты сканирования, нужно перейти в базу данных (кнопка DB) и выбрать в ней вкладку Scans. На этой вкладке нажмите кнопку Add Scans. Во всплывающем окне галочками пометьте сканы интересующих Вас проб (желательно сразу выбрать сканы всех студентов группы), а также **ОБЯЗАТЕЛЬНО** два скана стандартов, один из которых – стандарт 1, соответствующий дистиллированной воде, не содержащей примесей, а второй – стандарт 2, содержащий примеси в концентрациях немного выше, чем они могут оказаться в пробе. Скан дистиллированной воды содержится в памяти прибора. Его номер указывает преподаватель. В качестве стандарта 2 в данной работе можно использовать исходный раствор (до очистки), профильтрованный и разбавленный в 100 раз. Концентрации элементов в этом скане задайте условно равными 1. Для определения содержания ионов натрия в качестве стандарта следует использовать уже содержащийся в памяти прибора скан раствора карбоната натрия, номер которого также указывает преподаватель. После выбора сканов, нажмите кнопку ОК.

2.12. После этого в окне справа появятся графики. Они отражают результаты сканирования в области длин волн, соответствующей элементу, символ которого высвечен в строке, расположенной в левой части окна. В этой строке можно вывести символ любого элемента, определенного при сканировании. Обратите внимание на то, чтобы черная вертикальная линия на графике **ОБЯЗАТЕЛЬНО** проходила через точку максимума. Если это не так, поместите курсор в нужное место и щелкните левой кнопкой мыши.

2.13. Чтобы определить концентрацию элемента, нажмите кнопку Calc Conc. Появится новое окно, содержащее строки «Standart 1», «Standart 2» и «Concentration», а также таблицу, в которой приведены данные по всем рассматриваемым сканам. Уточните, какие сканы заданы как стандарты, и каковы концентрации выбранного элемента в них. Если значения концентраций или наименования стандартов заданы неверно, внесите соответствующие изменения. Новые

концентрации вводят вручную. Выбор сканов производят из перечня, доступного для строк «Standart 1» и «Standart 2» (это те сканы, выбор которых был подтвержден при нажатии кнопки Add Scans в предыдущем окне). Если стандарт 1 и стандарт 2 не заданы, т. е. не заданы нулевая точка и точка с известной концентрацией интересующего элемента, расчет концентрации в пробе невозможен. После задания всех параметров расчет концентрации производится путем нажатия кнопки Calculate Concentrations. Значения концентраций элемента появятся в таблице рядом с именем соответствующего скана.

2.14. Чтобы определить концентрацию следующего элемента, нужно закрыть окно Concentrations from Scans, аналогичным образом выбрать следующий элемент и т.д.

2.15. При просмотре сканов можно уточнить, какие элементы при данной длине волны оказывают мешающее действие. Для этого нужно нажать кнопку Interferents. Чтобы вернуться из окна Interferents в предыдущее окно, нажмите кнопку ОК.

3. *Выключение прибора*

3.1. Зажгите плазму и промойте установку дистиллированной водой в течение 10 мин.

3.2. Погасите плазму нажатием кнопки Extinguish now на вкладке Control.

3.3. Закройте программу WinICP, нажав на крестики в углу каждого из полей.

3.4. Выключите прибор, нажав красную кнопку на его передней панели.

3.5. Ослабьте капилляры.

3.6. Перекройте подачу газа, закрутив вентиль на баллоне до упора.

3.7. Выключите компьютер.

3.8. **ВНИМАНИЕ!** Охладитель можно выключать только спустя 20 мин после того, как плазма была погашена.

3.9. Выключите вытяжную вентиляцию.