ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»

ОБЩАЯ ХИМИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Под редакцией Е.А. Ананьевой

Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений

Москва 2010

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, Н.Д. Хмелевская; Под ред. Е.А. Ананьевой. — М: НИЯУ МИФИ, 2010. — 220 с.+ вклейка.

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-эмиссионой спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В работах по химическому равновесию и кинетике практикум знакомит студентов с методами изучения основных закономерностей протекания химических процессов.

Предназначен для студентов первого курса, обучающихся по направлениям: «Ядерные физика и технологии», «Физика металлов», «Медицинская физика», «Прикладные математика и физика», «Экономика и управление на предприятии (в энергетике)».

Рецензент доцент каф.№ 1 НИЯУ МИФИ О.Г. Скотникова

ISBN 978-5-7262-1284-5

© Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2010.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие…… 4
Список условных обозначений, названий, единиц измерения величин…… 5
Указания к выполнению лабораторных работ…… 7
Р а б о т а 1. Основы рациональной номенклатуры ……... неорганических соединений…… 11
Р а б о т а 2. Типы химических реакций…….. 21
Р а б о т а 3. Основы качественного анализа вещества…… 32
Р а б о т а 4. Основы количественного анализа. Титриметрия……. 47
Р а б о т а 5. Основы количественного анализа. Фотоколориметрия. Потенциометрия…… 68
Р а б о т а 6. Химическое равновесие в водных растворах электролитов……... 83
Р а б о т а 7. Скорость химических реакций…… 103
Р а б о т а 8. Окислительно-восстановительные реакции …. 125
Р а б о т а 9. Свойства коллоидных растворов…… 138
Р а б о т а 10. Комплексные соединения…… 144
Р а б о т а 11. Церий, торий, уран…… 160
Р а б о т а 12. Использование атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для контроля качества воды и изучения процесса очистки воды методом ионообменной сорбции…… 171
Р а б о т а 13. Методы разделения химических элементов. Карбонатная очистка урана……. 201
Список рекомендуемой литературы…… 212
Приложение к работе 13…… 213

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 (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

$\nu_A A(ж) + \nu_B B(г) \rightleftarrows \nu_C C(ж) + \nu_D D(г)$ – обобщенная запись уравнения химической реакции с указанием состояния реагентов

$\nu_A A(тв) + \nu_B B(р\text{-}р) \rightleftarrows \nu_C C(р\text{-}р) + \nu_D D(тв) \pm \overline{Q}$ – обобщенная запись термохимического уравнения

$\nu_A A(тв) + \nu_B B(г) \rightleftarrows \nu_C C(тв) + \nu_D D(г)$; $\Delta H^o_{реак} = ...кДж$ – 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)
$\tilde{C}$ – растворимость, моль/л
E – электродвижущая сила, электродный потенциал, В
E_a – энергия активации, кДж/моль
$E_{ср}$ – энергия сродства к электрону, кДж/моль
F – число Фарадея, $F = N_A \cdot e^- = 96484{,}6$ Кл·моль$^{-1}$
G – энергия Гиббса, кДж
H – энтальпия, кДж
I – энергия ионизации, кДж/моль
K_a – термодинамическая константа равновесия
$K_в$ – константа ионного произведения воды
$K_г$ – константа гидролиза
$K_д$ – константа диссоциации кислоты, основания
$K_н$ – константа нестойкости
M(X);M_X – молярная масса вещества X
М – сокращенное обозначение размерности “моль/л”
p – давление

Q	– теплота, кДж
$Q_р$,	– термодинамический изобарный тепловой эффект реакции, кДж
$\overline{Q}_р$	– 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
pH	– водородный показатель
t	– температура по шкале Цельсия, $^\circ$C
y	– молярный коэффициент активности неэлектролита
$y_\pm$	– среднеионный молярный 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
ρ	– плотность раствора, г/см^3
τ	– время
$\tau_{1/2}$	– период полупревращения (полураспада)
υ	– скорость химической реакции
ω_B	– массовая доля вещества B

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.

13. Нельзя вливать воду в раскаленную чашку или тигель, так как они могут лопнуть. Стеклянную 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.

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 обоженное место следует насыпать питьевой соды (гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$) и приложить бинт, смоченный водой. Еще лучше обоженное 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 йодом 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.

5. На основании полученных и соответствующим образом обработанных данных студент должен сформулировать и записать краткие выводы, письменно ответить на контрольные вопросы.

6. В конце занятия студент визирует выполнение лабораторной работы у преподавателя, а после защиты работы и при условии положительной оценки за контрольный тест визирует сдачу работы.

7. В случае пропуска лабораторной работы по уважительной причине студент обязан выполнить ее в течение двух недель по договоренности с преподавателем, а в случае пропуска по неуважительной причине – на зачетной неделе.

8. При оформлении химических уравнений рекомендуется пользоваться следующими обозначениями:

малорастворимые соединения – $BaSO_4\downarrow$, $Th(CO_3)_2\downarrow$;

газообразные, летучие вещества – $CO_2\uparrow$, $NH_3\uparrow$;

цвет вещества – $\underset{\text{белый}}{AgCl\downarrow}$, $\underset{\text{бурый}}{NO_2\uparrow}$, $\underset{\text{желтый}}{K_2CrO_4}$;

неустойчивые соединения – $\boxed{H_2CO_3} \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$;

выведение вещества из сферы реакции – HCl, $NaOH$;

степень окисления элемента – $\overset{+7}{Mn}$, $\overset{+6}{Cr}$, $\overset{-2}{S}$;

заряд иона – CO_3^{2-}, Ba^{2+}.

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_2CO_3	Карбонат калия	Углекислый калий	Поташ
Na_2CO_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 (МА) 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, бромидами, 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; сексви – 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 – динитрид трицинка; Ca_3P_2 – дифосфид трикальция.

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 её не указывают. Например, Al_2O_3 – оксид алюминия, $BaCl_2$ – хлорид бария, Cu_2S – сульфид димеди, 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, поскольку в этих соединениях водород имеет меньшую электроотрицательность, т.е. как бы замещает ион металла.

Пример. HF – фторид водорода; H_2S – сульфид диводорода; H_2O – оксид диводорода; NH_3 – нитрид триводорода; CH_4 – карбид тетраводорода.

Для химических соединений водорода также используются краткие традиционные специфические названия.

Пример. H_2O – вода; NH_3 – аммиак; PH_3 – фосфин; AsH_3 – арсин; CH_4 – метан; SiH_4 – силан; B_2H_6 – диборан.

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

Пример. CCl_4 – тетрахлорид углерода; PBr_5 – пентабромид фосфора.

1.2. НАЗВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ТРЁХ 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: HNO_3 – азотная кислота или триоксонитрат(V) водорода, H_2SO_4 – 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: $HClO_4$ – хлорная, H_2SeO_4 – селеновая, H_3AsO_4 – мышьяковая, $HReO_4$ – рениевая, $HAlO_2$ – метаалюминиевая.

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

Пример. Кислоты: $H\overset{+5}{Cl}O_3$ – хлорноватая, $H\overset{+3}{Cl}O_2$ – хлористая, $H\overset{+1}{Cl}O$ – хлорноватистая, $H_2\overset{+4}{Se}O_3$ – селенистая, $H\overset{+3}{N}O_2$ – 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: $H\overset{+3}{B}O_2$ – метаборная; $H_3\overset{+3}{B}O_3$ – ортоборная; $H_2\overset{+4}{Si}O_3$ – метакремниевая; $H_4\overset{+4}{Si}O_4$ – ортокремниевая.

В названиях изополикислот указывается число атомов X, например $H_4P_2O_7$ – дифосфорная кислота, $H_2U_2O_7$ – диурановая кислота, $H_2B_4O_7$ – тетраборная кислота.

Названия пероксо- и тиокислот содержат соответствующие приставки, например H_2SO_5 – пероксомоносерная кислота, $H_2S_2O_3$ – 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; $Th(OH)_4$ – тетрагидроксид тория; $Fe(OH)_2$ – дигидроксид железа или гидроксид железа(II); $Fe(OH)_3$ – 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 соединённых с ним гидроксогрупп.

Пример. Катионы: $AlOH^{2+}$ – гидроксоалюминия, $Al(OH)_2^{+}$ – дигидроксоалюминия, $FeOH^{+}$ – 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**, соединённых дефисом.

Пример. F^{-} – фторид-ион; O^{2-} – оксид-ион; S^{2-} – сульфид-ион; H^{-} – гидрид-ион; O_2^{2-} – пероксид-ион; S_2^{2-} – персульфид-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. $\overset{+6}{S}O_4^{2-}$ – сульфат-ион; $\overset{+4}{S}O_3^{2-}$ – сульфит-ион.

Если анион содержит элемент X, который имеет более двух степеней окисления, то в названия дополнительно вводятся приставки. При трёх и более степенях окисления X используют приставку **“гипо”** для самой низшей, при четырёх степенях окисления – приставку “**пер”** для самой высшей.

Пример.

$H\overset{+1}{Cl}O$ – хлорноватистая кислота, $\overset{+1}{Cl}O^-$ – гипохлорит-ион;

$H\overset{+3}{Cl}O_2$ – хлористая кислота, $\overset{+3}{Cl}O_2^-$ – хлорит-ион;

$H\overset{+5}{Cl}O_3$ – хлорноватая кислота, $\overset{+5}{Cl}O_3^-$ – хлорат-ион;

$H\overset{+7}{Cl}O_4$ – хлорная кислота, $\overset{+7}{Cl}O_4^-$ – перхлорат-ион.

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

Пример. $\overset{+5}{P}O_4^{3-}$ – ортофосфат-ион; $\overset{+5}{P}O_3^-$ – 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”**.

Пример. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ – катион тетраамминмеди(II);
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ – гексацианоферрат(III)-ион;
$[(Fe(CN)_6]^{4-}$ – гексацианоферрат(II)-ион.

1.4. НАЗВАНИЯ СОЛЕЙ

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

Примеры названий средних солей: $Lu_2(CO_3)_3$ – карбонат лютеция; $U(SO_4)_2$ – сульфат урана(IV); $Fe_3(PO_4)_2$ – 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; $Ca(H_2PO_4)_2$ – дигидроортофосфат кальция.

Примеры названий основных солей: $(CuOH)_2CO_3$ – карбонат гидроксомеди(II); $AlOHSO_4$ – сульфат гидроксоалюминия; FeOHBr – бромид гидроксожелеза(II); $FeOHSO_4$ – сульфат гидроксожелеза(III); $UO_2(NO_3)_2$ – нитрат диоксоурана(VI); $ZrOCl_2$ – хлорид оксоциркония.

Примеры названия двойных солей: $KCr(SO_4)_2$ – сульфат калия-хрома(III); $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ – сульфат аммония-железа(II).

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

Примеры названий комплексных солей: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – сульфат тетраамминмеди(II); $[Pt(OH)_2(NH_3)_4]Br_2$ – бромид тетраамминдигидроксоплатины(IV); $K_4[Fe(CN)_6]$ – 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 чётко 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_2O_2	Hg_2O	K_2O_2
Ca_3N_2	Mg_3As_2	Ba_3Sb_2	Mg_3P_2
YH_3	GdH_3	CaH_2	CeH_3
$PC1_3$	SiH_4	BH_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_2SO_4	H_2SiO_3	H_2MnO_4
HNO_2	H_2SO_3	H_4SiO_4	$HMnO_4$
H_2SiO_3	HIO	$HClO$	$HClO_4$
H_2SeO_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_3CrO_3	$HAlO_2$	H_3PO_4	$HFeO_2$
$HCrO_2$	H_3AlO_3	HPO_3	H_3FeO_3
$H_2Cr_2O_7$	$H_2U_2O_7$	$H_4P_2O_7$	H_2SeO_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^{-}	$HCrO_4^{-}$
$Bi(OH)_2Cl$	$Zr(OH)_2SO_4$	$As(OH)_2NO_3$	$Al(OH)_2Cl$

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-}
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Th(CO_3)_4]^{4-}$	$[AlF_6]^{3-}$
$Ca(H_2PO_4)_2$	$MgHPO_4$	$KHSO_3$	$KHCrO_4$
$K_3[Fe(CN)_6]$	$KFe(SO_4)_2$	$Na_4[Th(CO_3)_4]$	$LiAl(SO_4)_2$

Упражнение 4

По названию химического соединения напишите его формулу:

Вариант 1

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

Вариант 2

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

Вариант 3

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

Вариант 4

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

Вариант 5

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

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, TeO_4^{2-} – теллурат-ион,
H_6TeO_6 – теллуровая кислота, TeO_6^{6-} – теллурат-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, железный штатив с кольцом и асбестовой сеткой, стеклянные пластины для капельных реакций, фарфоровая чашка, воронка, водяная баня, держатель пробирок, стакан на 500 мл, микрошпатель;

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 (0,1М), 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 (0,01М), 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.

$$CuSO_4 + Na_2S \rightarrow CuS\downarrow + Na_2SO_4;$$

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + \underline{2H_2O;}$$

$$K_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2KCl + CO_2\uparrow + \underline{H_2O.}$$

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

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.

$$\underline{NH_4OH} + HNO_3 \rightleftarrows NH_4NO_3 + \underline{H_2O;}$$

$$2SO_2\uparrow + O_2\uparrow \rightleftarrows 2SO_3\uparrow;$$

$$AgCl\downarrow + NaI \rightleftarrows AgI\downarrow + NaCl.$$

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:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl + \overline{Q} \quad \text{(экзотермическая);}$$

$$MgCO_3 \xrightarrow{t} MgO + CO_2\uparrow - \overline{Q} \quad \text{(эндотермическая).}$$

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 – это часть системы, ограниченная физической поверхностью раздела. Гомогенные реакции протекают в однородной среде, не имеющей физических границ раздела между отдельными частями (т. е. в системах, состоящих из одной фазы):

$$NH_4Cl(р\text{-}р) + KOH(р\text{-}р) \rightarrow NH_4OH(р\text{-}р) + KCl(р\text{-}р);$$

$$H_2(г) + Cl_2(г) \rightarrow 2HCl(г).$$

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

$$Fe(тв) + 2\,HCl\,(р\text{-}р) \rightarrow FeCl_2(р\text{-}р) + H_2\,(г);$$

$$Na_2SO_4(р\text{-}р) + BaCl_2(р\text{-}р) \rightarrow BaSO_4(тв) + 2NaCl(р\text{-}р).$$

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, $HClO_4$, $HMnO_4$, 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, KNO_3, Na_2SO_4, $FeCl_3$ и др.).

Кислые ($KHCO_3$, Na_2HPO_4, NaHS и др.) и основные (ZnOHCl, $Al(OH)_2NO_3$, $CrOHSO_4$ 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 (CH_3COOH, $H_2C_2O_4$,HCOOH и др.), а также слабые неорганические кислоты (H_2S, H_2SO_3, HCN, H_2CO_3, HClO, HNO_2, H_2SiO_3, H_3BO_3 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 NH_4OH).

Оксиды и H_2O в ионно-молекулярных уравнениях записываются в виде молекул.

Методика проведения реакций капельным методом

1. Капельные реакции выполняются на стеклянных пластинах. Для предотвращения растекания капель пластины перед началом работы необходимо просушить или протереть насухо фильтровальной бумагой.

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. На стекло 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 не должен касаться пластины или 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:*

1) $Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow \underset{\text{желтый}}{PbI_2\downarrow} + 2KNO_3$ молекулярное уравнение,

$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow \underset{\text{желтый}}{PbI_2\downarrow}$ ионно-молекулярное уравнение;

2) $Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow ...$;

3) $CuSO_4 + NaOH \rightarrow ...$.

2.1.2. Реакции, протекающие с образованием неустойчивых соединений и газов

Выполнение опыта

В пробирку внесите 5-6 капель раствора хлорида аммония и добавьте 2-3 капли раствора гидроксида натрия. Подогрейте пробирку на водяной бане. Выделяющийся газ определите по запаху и посинению красной лакмусовой бумаги, смоченной водой (бумажку следует держать над пробиркой, не касаясь стенок, 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?

1) $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_4OH + NaCl$ молекулярное уравнение,

$NH_4OH \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + H_2O$

$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$ ионно-молекулярное уравнение;

2) $K_2CO_3 + HCl \rightarrow ...$.

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.

1) (NaOH + фенолфталеин) + HCl $\rightarrow$ NaCl + $\underline{H_2O}$,
цвет цвет

(OH^- + фенолфталеин) + H^+ $\rightarrow$ $\underline{H_2O}$;
цвет цвет

2) $Cu(OH)_2\downarrow + HCl \rightarrow ...$.

ОПЫТ 2.2. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Выполнение опыта

Гранулу металлического цинка положите на пластинку и капните на нее соляной кислотой. Наблюдайте образование газообразного водорода. Кусочек железной проволоки положите на пластинку

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.

1) $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$

$$\begin{array}{lll} 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad x & \Big|1 & \text{окислитель} \\ Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+} \quad x & \Big|1 & \text{восстановитель} \end{array}$$

$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$;

2) $Fe + CuSO_4 \rightarrow ...$.

ОПЫТ 2.3. РЕАКЦИИ СОЕДИНЕНИЯ

Выполнение опыта

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

В пробирку налейте 1 мл раствора гидроксида кальция $Ca(OH)_2$. 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 окис-

лительно-восстановительной реакции, используя метод электронного баланса:

1) $FeSO_4 + NaOH \rightarrow ... \downarrow$

$Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow ... \downarrow$(наблюдайте за реакцией 5–10 мин);

2) $Ca(OH)_2 + CO_2\uparrow \rightarrow ... \uparrow$

$CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \rightarrow ...$.

ОПЫТ 2.4. РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ

Выполнение опыта

В опыте проводится реакция термического разложения дихромата аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и кристаллогидрата сульфата меди(II) $CuSO_4 \cdot 5H2O$. В фарфоровую чашку насыпьте небольшое количество (один микрошпатель 0,1÷0,2 г) сухой соли дихромата аммония, прикройте ее сверху стеклянной воронкой. Поставьте чашку на асбестовую сетку железного штатива и нагрейте ее на огне газовой горелки. Наблюдайте за изменением цвета соли в процессе нагревания, возгорания соли. Отметьте цвет образовавшегося оксида хрома(III).

Разложение (обезвоживание) кристаллогидрата сульфата меди проведите аналогично. Наблюдайте за изменением цвета соли при нагревании и за конденсацией паров на стенках стеклянной воронки. Что происходит при остывании соли?

Оформление опыта

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

1) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} N_2\uparrow + Cr_2O_3 + 4H_2O\uparrow$;

2) $CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{t} \ldots$.

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 ОВР в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель. Отметьте наблюдения.

1) $Cr_2(SO_4)_3 + 10NaOH + 3H_2O_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$

зеленый желтый

$$2\overset{+3}{Cr} - 6e^- \rightarrow 2\overset{+6}{Cr} \quad \Big| \times 1 \quad \text{восстановитель}$$

$$(\overset{-2}{O_2}) + 2e^- \rightarrow 2\overset{-2}{O} \quad \Big| \times 3 \quad \text{окислитель}$$

$$2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 10Na^+ + 10OH^- + 3H_2O_2 \rightarrow 4Na^+ + 2CrO_4^- + 6Na^+ + 3\,SO_4^{2-} + 8H_2O$$

$$2Cr^{+3} + 10OH^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

2) $KMnO_4 + H_2SO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + ...$

3) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + NaNO_2 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + NaNO_3 + ...$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите типы химических превращений. Укажите, к какому из них относятся нижеприведенные химические реакции:

$$2KMnO_4 \xrightarrow{t} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow;$$

$$3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl;$$

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3;$$

$$Fe + 2AgNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + 2Ag.$$

2. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?

3. Что называется степенью окисления элементов?

4. 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: стеклянные 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 %), хлорид 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), гексагидроксостибат (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 диоксоурана (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 с характерными свойствами (в растворы, осадки, газы с определенным цветом, кристаллической структурой, запахом и т.п.). Эти реакции называются *качественными реакциями*, а веще-

ства, 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 вступлению открываемого иона в качественную реакцию. 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 сложных образцов. 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, которая 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 не существует.

Общепринятым в качественном анализе неорганических веществ является сероводородный метод, предполагающий разделение катионов на пять аналитических групп (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Аналитические группы катионов и анионов

Аналитическая группа ионов		Ионы	Групповой реактив	Малорастворимые соединения, образующиеся при действии группового реактива
КАТИОНЫ	I	Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+} и др.	Отсутствует	-
	II	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $RaCO_3$
	III	Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Ce^{3+}, Th^{4+}, UO_2^{2+} и др.	$(NH_4)_2S$[1] при pH≈7-9	$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3, FeS, NiS, MnS, $Ce(OH)_3$, $Th(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$+UO_2S
	IV	Подгруппа серебра: Ag^+,Pb^{2+},Hg_2^{2+}и др.	1. H_2S при pH≈0,5 2. HCl	Ag_2S, PbS, HgS+Hg AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2
		Подгруппа меди: Cu^{2+},Hg^{2+},Bi^{3+}и др.	1. H_2S при pH≈0,5 2. Не осаждаются HCl	CuS, HgS, Bi_2S_3
	V	As^{3+}, As^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+} и др.	H_2S при pH≈0,5 с последующей обработкой смесью $(NH_4)_2S$+$(NH_4)_2S_2$	As_2S_3, As_2S_5, SnS, SnS_2, растворяющиеся в $(NH_4)_2S_2$ с образованием тиоарсената и тиостанната: $(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_2SnS_3$
АНИОНЫ	I	S^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, Cl^-, Br^{--}, I^-, ClO_4^-, NO_3^- и др.	Отсутствует	-
	II	F^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, IO_4^-, CrO_4^{2-} и др.	$Ba(NO_3)_2$ или $BaCl_2$ при pH≥7	BaF_2, $BaCO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$, $BaSO_4$, BaC_2O_4, $Ba(IO_4)_2$, $BaCrO_4$

Каждая аналитическая группа объединяет ионы, проявляющие общие свойства при взаимодействии с групповым реагентом. При этом учитывая, что $(NH_4)_2CO_3$ может осаждать катионы всех групп, начиная со второй, $(NH_4)_2S$ (при pH≈7-9) – всех, начиная с третьей, H_2S – всех, начиная с четвертой, а HCl – только катионы IV группы

[1]Следует использовать только свежеприготовленные растворы $(NH_4)_2S$. 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: $(NH_4)_2S+2O_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$.

подгруппы серебра, разделение начинают с использования HCl, а заканчивают использованием $(NH_4)_2CO_3$.

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).

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 $K[Sb(OH)_6]$ следует только после того, как будет установлено отсутствие ионов Ba^{2+}, Th^{4+} и других, с которыми $K[Sb(OH)_6]$ также дает осадки (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Результаты взаимодействия катионов с некоторыми реагентами

	$[Sb(OH)_6]^-$	ClO_4^-	$C_2O_4^{2-}$ (изб.)	CrO_4^{2-}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	I^-	NH_4OH (изб.)
Na^+	о	-	-	-	-	-	-
K^+	-	о[1]	-	-	-	-	-
Ca^{2+}	-	-	о	-	о[2]	-	о[2]
Ba^{2+}	о	-	о	о	-	-	о[3]
Mn^{2+}	о	-	(кс)	о (ОВР)	о	-	о
Fe^{3+}	о	-	(кс)	о	о	цв (ОВР)	о
Ni^{2+}	о[2]	-	(кс)	о[2]	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] Выпадение осадка обусловлено наличием в растворе NH_4OH примесей карбоната, образующегося при поглощении CO_2 из воздуха.

Если раствор содержит «мешающие» ионы, в чем можно убедиться, проведя соответствующие качественные реакции, их следует предварительно удалить 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 (pH), 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 pH, 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 (pH=0,5) раствор $Fe(NO_3)_2$ (0,01 М) раствором Na_2S.

Решение

Выпадение осадка возможно, когда произведение концентраций ионов, образующихся при диссоциации труднорастворимого соединения, в степенях, равных количествам этих ионов в молекуле, превышает величину произведения растворимости соединения. В частности, в случае FeS осадок образуется, если

$$C_{Fe^{2+}} \cdot C_{S^{2-}} > ПР_{FeS} \cdot \qquad (3.1)$$

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

$H^+ + S^{2-} \rightleftarrows HS^-$ (3.2а) и $H^+ + HS^- \rightleftarrows H_2S$, (3.2б)

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 $C_{H_2S} > 0{,}1$ М).

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

$$\frac{C_{HS^-}}{C_{H^+} \cdot C_{S^{2-}}} = \text{const} = (K_{д2\ H_2S})^{-1} \qquad (3.3)$$

и $$\frac{C_{H_2S}}{C_{H^+} \cdot C_{HS^-}} = \text{const} = (K_{д1\ H_2S})^{-1}, \qquad (3.4)$$

из которых следует, что

$$C_{S^{2-}} = \frac{C_{H_2S} \cdot K_{д1\ H_2S} \cdot K_{д2\ H_2S}}{C^2_{H^+}}. \qquad (3.5)$$

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

$$C_{Fe^{2+}} \cdot \frac{C_{H_2S} \cdot K_{д1\ H_2S} \cdot K_{д2\ H_2S}}{C^2_{H^+}} > ПР_{FeS}. \qquad (3.6)$$

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+} совпадает с концентрацией исходной соли $Fe(NO_3)_2$, поскольку эта соль является сильным электролитом и в растворе диссоциирует практически нацело:

$$Fe(NO_3)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2NO_3^-,$$

т.е. $C_{Fe^{2+}} = 0{,}01$ М;

б) концентрация ионов H^+ при pH=0,5 составляет

$$C_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-0{,}5}\ \text{М};$$

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

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

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

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.

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.

$\mathbf{Na}NO_3 + HCl \rightarrow$

$\mathbf{Ba}(NO_3)_2 + HCl \rightarrow$

$\mathbf{Mn}SO_4 + HCl \rightarrow$

$\mathbf{Ag}NO_3 + HCl \rightarrow$

$AgCl\downarrow + NH_4OH(\text{избыток})$[1] $\xrightarrow{\text{комплексообразование}}$

$\mathbf{Pb}(NO_3)_2 + HCl \rightarrow$

$PbCl_2\downarrow + NH_4OH$[2] $\xrightarrow[\longleftarrow]{\text{обмен}}$

$\mathbf{Cu}SO_4 + HCl \rightarrow$

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.
3. Укажите, какое химическое свойство отличает осадок AgCl.

---

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

[2] В результате этой реакции получается малорастворимое соединение свинца $Pb(OH)_2$, т.е. $PbCl_2$ реагирует с NH_4OH, но не растворяется в нем.

3.1.2. Изучение действия группового реактива $(NH_4)_2S$ 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 табл. 3.1.

Выполнение опыта

Используя капельный метод и проводя опыт **в вытяжном шкафу**, подействуйте на растворы NaCl, $BaCl_2$, $MnSO_4$, $Th(NO_3)_4$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$ раствором $(NH_4)_2S$. При образовании осадков проверьте, будут ли они выпадать в том случае, если на раствор соли предварительно (до прибавления раствора $(NH_4)_2S$) подействовать раствором кислоты.

Оформление опыта

1. Продолжите уравнения реакций с участием исследованных катионов, которые действительно имели место, обращая внимание на то, что продуктами реакции с $(NH_4)_2S$ не обязательно являются сульфиды (см. табл. 3.1). В остальных случаях перечеркните стрелки в уравнениях. Отметьте цвета осадков.

$$\mathbf{Na}Cl + (NH_4)_2S \rightarrow$$

$$\mathbf{Ba}Cl_2^{1} + \begin{cases} (1)\ (NH_4)_2S + H_2O \xrightarrow{\text{гидролиз}} \begin{cases} \text{I ступень} \\ \text{II ступень} \end{cases} \\ (2)\ (NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{\text{обмен}} \end{cases}$$

$$\mathbf{Mn}SO_4 + (NH_4)_2S \rightarrow$$

$$\mathbf{Mn}SO_4 + HCl + (NH_4)_2S \rightarrow$$

$$\mathbf{Th}(NO_3)_4 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow$$

$$\mathbf{Th}(NO_3)_4 + HCl + (NH_4)_2S \rightarrow$$

---

[1] При смешивании растворов $BaCl_2$ и $(NH_4)_2S$ помимо основной реакции (1) протекает побочная обменная реакция (2) с участием $(NH_4)_2SO_4$, образующегося вследствие окисления $(NH_4)_2S$ кислородом воздуха: $(NH_4)_2S+2O_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$.

$\mathbf{Ag}NO_3 + (NH_4)_2S \rightarrow$
$\mathbf{Ag}NO_3 + HNO_3$[1] $+ (NH_4)_2S \rightarrow$
$\mathbf{Pb}(NO_3)_2 + (NH_4)_2S \rightarrow$
$\mathbf{Pb}(NO_3)_2 + HNO_3$[7] $+ (NH_4)_2S \rightarrow$
$\mathbf{Cu}SO_4 + (NH_4)_2S \rightarrow$
$\mathbf{Cu}SO_4 + HCl$[7] $+ (NH_4)_2S \rightarrow$

2. Отметьте, какие из исследованных катионов осаждаются **свежеприготовленным** раствором $(NH_4)_2S$ в нейтральных средах, а какие – и в нейтральных, и в кислых. К каким аналитическим группам относятся соответствующие катионы (см. табл. 3.1)?
3. Для случаев действия на **подкисленные** растворы $MnSO_4$ и $CuSO_4$ раствором $(NH_4)_2S$ наблюдения (т.е. отсутствие осадка или его выпадение) подтвердите расчетом, считая, что $C_{H^+} \approx 0{,}3$ М, $C_{Mn^{2+}} \approx 0{,}03$ М, $C_{Cu^{2+}} \approx 0{,}03$ М[2]. Условие образования осадка – см. пример 3.1, уравнение (3.6). $ПР_{MnS}=1{,}1\cdot10^{-15}$, $ПР_{CuS} = 6{,}3\cdot10^{-36}$.

3.1.3. Изучение действия группового реактива $(NH_4)_2CO_3$ на катионы I и II аналитических групп

Выполнение опыта

Используя капельный метод, подействуйте на растворы NaCl, KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ раствором $(NH_4)_2CO_3$.

---

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

[2] Концентрация ионов H^+ определяется концентрацией кислоты: $C_{H^+} = \alpha \cdot C_{кисл}$, где α – степень диссоциации. Если считать, что $\alpha \approx 1$, а кислота при смешивании с другими реагентами (1 капля соли + 1 капля кислоты + 1 капля $(NH_4)_2S$) разбавляется примерно в 3 раза, то $C_{H^+} \approx \frac{1}{3} \cdot C_{кисл.исх} = \frac{1}{3} \cdot 1 \approx 0{,}3$ М; аналогично с учетом разбавления $C_{Mn^{2+}} \approx \frac{1}{3} \cdot C_{MnSO_4\ исх} = \frac{1}{3} \cdot 0{,}1 \approx 0{,}03$ М и $C_{Cu^{2+}} \approx \frac{1}{3} \cdot C_{CuSO_4\ исх} = \frac{1}{3} \cdot 0{,}1 \approx 0{,}03$ М (исходные концентрации реагентов взяты из раздела «*Приборы и реактивы*»).

Оформление опыта

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

   NaCl + $(NH_4)_2CO_3$ →

   KCl + $(NH_4)_2CO_3$ →

   CaCl_2 + $(NH_4)_2CO_3$ →

   BaCl_2 + $(NH_4)_2CO_3$ →

2. Укажите, для какой аналитической группы катионов $(NH_4)_2CO_3$ является групповым реактивом (см. табл. 3.1), и какие из исследованных катионов относятся к этой группе.

3.1.4. Изучение действия группового реактива $BaCl_2$ на некоторые анионы

Выполнение опыта

Используя капельный метод, подействуйте на растворы $NaNO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2SO_4, $(NH_4)_2C_2O_4$ раствором $BaCl_2$. При образовании осадков проверьте, растворяются ли они в растворе HCl.

Оформление опыта

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

   Na**NO_3** + $BaCl_2$ →

   $(NH_4)_2$**CO_3** + $BaCl_2$ →

   $BaCO_3$↓ + HCl →

   Na_2**SO_4** + $BaCl_2$ →

   $BaSO_4$↓ + HCl →

   $(NH_4)_2$**C_2O_4** + $BaCl_2$ →

   BaC_2O_4↓ + HCl →

2. Укажите, для какой аналитической группы анионов $BaCl_2$ является групповым реактивом (см. табл. 3.1), и какие из исследованных анионов относятся к этой группе.
3. Какая из исследованных малорастворимых солей бария не растворяется в HC1?

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+}, UO_2^{2+}, Ni^{2+}, Th^{4+}, Ce^{3+}, Pb^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, используя во всех случаях (за исключением Mn^{2+}) капельный метод.

Ион Na^+: $\mathbf{Na}Cl + K[Sb(OH)_6] \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Na[Sb(OH)_6]\downarrow} + ...$

ион K^+: $\mathbf{K}Cl + HClO_4 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{KClO_4\downarrow} + ...$

ион NH_4^+:

открывают, проводя опыт **в пробирке,** для чего реакционную смесь нагревают и подносят к отверстию пробирки влажную красную лакмусовую бумажку

$$NH_4Cl + NaOH \xrightarrow{t} \underset{\text{Окрашивает красную лакмусовую бумажку в … цвет}}{NH_3\uparrow + \ldots + \ldots}$$

ион Ca^{2+}: $\mathbf{Ca}Cl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{CaC_2O_4\downarrow} + ...$

ион Ba^{2+}: $\mathbf{Ba}Cl_2 + K_2CrO_4 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{BaCrO_4\downarrow} + ...$

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

$$\mathbf{Mn}SO_4 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{HMnO_4} + Bi(NO_3)_3 + ... + ...$$

$$\overset{+2}{Mn} - 5e^- \rightarrow \overset{+7}{Mn} \quad \times 2$$

$$\overset{+5}{Bi} + 2e^- \rightarrow \overset{+3}{Bi} \quad \times 5$$

ион Fe^{3+}: $\mathbf{Fe}Cl_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow} + ...$

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

$$\mathbf{UO_2}(NO_3)_2 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{цвет}}{(UO_2)_2[Fe(CN)_6]\downarrow} + ...$$

$$(UO_2)_2[Fe(CN)_6]\downarrow + NaOH \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Na_2U_2O_7\downarrow} + ... + ...$$

ион Ni^{2+}: $\mathbf{Ni}SO_4 + NH_4OH + \begin{matrix} HON{=}C{-}CH_3 \\ \rightarrow| \\ HON{=}C{-}CH_3 \end{matrix}$

диметилглиоксим

$$\rightarrow \begin{matrix} H_3C{-}C{=}N \rightarrow O...HO{-}N{=}C{-}CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ H_3C{-}C{=}N{-}OH...O \leftarrow N{=}C{-}CH_3 \end{matrix} \; Ni \quad \downarrow + ... + ...$$

диметилглиоксимат никеля

цвет

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

$$\mathbf{Ce}(NO_3)_3 + NH_4OH \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Ce(OH)_3\downarrow} + ...$$

$$Ce(OH)_3\downarrow + H_2O_2 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Ce(OH)_4\downarrow}$$

$$\overset{+3}{Ce} - e^- \rightarrow \overset{+4}{Ce} \quad \times 2$$

$$(\overset{-2}{O})_2 + 2e^- \rightarrow 2\overset{-2}{O} \quad \times 1$$

$$Ce(OH)_4\downarrow + H_2O_2(\text{избыток}) \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Ce(OH)_3(OOH)\downarrow} + ...$$

ион Th^{4+} открывают, проводя **два опыта** (с использованием и без использования соли Th^{4+}) и удостоверяясь в различии окрасок соединений в этих опытах:

(1) $\mathbf{Th}(NO_3)_4 + HCl +$ торон $\rightarrow$ соединение ... цвета;

$$(2)\ \underbrace{H_2O \quad + HCl + \text{торон} \rightarrow \text{соединение} \ \ldots \ \text{цвета}}_{\text{"нулевой" опыт}}$$

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

$$\mathbf{Ag}NO_3 + KCl \rightarrow \underset{\text{цвет}}{AgCl\downarrow} + \ldots$$

$$AgCl\downarrow + NH_4OH\ (\text{избыток})\ ^{1}\rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + \ldots$$

ион Pb^{2+}: $\mathbf{Pb}(NO_3)_2 + KI \rightarrow \underset{\text{цвет}}{PbI_2\downarrow} + \ldots$

ион Cu^{2+}: $\mathbf{Cu}SO_4 + NH_4OH\ (\text{избыток})\ ^{9}\rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 + \ldots$

ион SO_4^{2-}, $Na_2\mathbf{SO_4} + BaCl_2 \xrightarrow{HCl} \underset{\text{цвет}}{BaSO_4\downarrow} + \ldots$

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

$$K\mathbf{Cl} + AgNO_3 \rightarrow \underset{\text{Цвет}}{AgCl\downarrow} + \ldots$$

ион CO_3^{2-} : $Na_2CO_3 + HCl \rightarrow CO_2\uparrow + \ldots + \ldots$

ион NO_3^-: $Na\mathbf{NO_3}$ + дифениламин $\rightarrow$ соединение ... цвета.

Реакцию проводят **в вытяжном шкафу**.

Оформление опыта

1. Напишите уравнения качественных реакций, подчеркните символ открываемого иона и укажите аналитический сигнал.
2. Перечислите катионы, осаждающиеся ионом $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (см. табл. 3.2). Отметьте, какого цвета должен быть полученный осадок, чтобы это действительно свидетельствовало о наличии ионов Fe^{3+} (см. опыт 3.2, аналитический сигнал на Fe^{3+}).
3. Перечислите катионы, взаимодействующие с NH_4OH (см. табл. 3.2). Отметьте, какого цвета должен быть продукт взаимодействия, чтобы это действительно свидетельствовало о наличии ионов Cu^{2+} (см. опыт 3.2, аналитический сигнал на Cu^{2+}).

[1] Раствор NH_4OH добавляют до полного растворения осадка.

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.
3. Если раствор окрашен, проведите реакции открытия катиона капельным методом в таком порядке: Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, UO_2^{2+}. Для этого добавьте к 1 капле раствора, выданного преподавателем, качественный реактив на Ni^{2+} (1каплю NH_4OH и 1 каплю диметилглиоксима) и сопоставьте полученный результат с результатом, отмеченным для иона Ni^{2+} при выполнении опыта 3.2. Если результаты совпадают, то в пробе присутствует катион Ni^{2+}, и реакции открытия остальных катионов в этом ряду проводить не надо. Если это не так – приступите к открытию следующего катиона и так далее до обнаружения какого-либо из катионов.
4. Если раствор соли бесцветен, проведите реакции открытия катиона капельным методом **ОБЯЗАТЕЛЬНО** в таком порядке: Th^{4+}, Mn^{2+}, Ce^{3+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}. Для этого добавьте к 1 капле раствора, выданного преподавателем, качественный реактив на Th^{4+} (1 каплю HCl и 1 каплю торона) и сопоставьте полученный результат с результатом, отмеченным для иона Th^{4+} при выполнении опыта 3.2. Если результаты совпадают, то в пробе присутствует катион Th^{4+}, и реакции открытия остальных катионов в этом ряду проводить не надо. Если это не так – приступите к открытию следующего катиона и т.д. до обнаружения какого-либо из катионов.
5. После открытия катиона точно так же проведите реакции открытия аниона в таком порядке: SO_4^{2-}, Cl^{-}, NO_3^{-}. При обнаружении какого-либо аниона реакции открытия остальных анионов не проводите.

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).

Таблица 3.3

Результаты качественного анализа соли

№ п/п	Открываемый ион	Качественный реактив	Аналитический сигнал (цвет и/или свойства осадка, раствора)		Наличие открываемого иона в пробе (да или нет)
			В качественной реакции на открываемый ион	В реакции с анализируемым раствором (пробой)	
I	II	III	IV	V	VI
1 2 ...					

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

4. Запишите вывод:

   В пробе №... обнаружена соль ... (приведите химическую формулу соли). 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.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется качественным анализом?
2. Какова цель разделения ионов на аналитические группы?
3. Какие реакции называются качественными?
4. Какие реакции называются групповыми?

Р а б о т а 4

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. ТИТРИМЕТРИЯ

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

Приборы и *реактивы:* штативы лабораторные, конические колбы на 50–100 мл, мерные колбы на 50–100 мл, бюретки на 25 мл, пипетки на 10 мл, резиновые груши, стеклянные воронки;

соляная кислота (0,1 М; 20,4 %), гидроксид калия (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).

4.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Количественный анализ – это определение содержания (массы, 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 объёмов 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 уменьшению 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 ($V_{\text{Т}}$), 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 и образующихся в результате реакции, пропорциональны их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции (закон стехиометрии).***

Таким образом, для реакции общего вида:

$$\nu_A\text{A} + \nu_B\text{B} \rightarrow \nu_C\text{C} + \nu_D\text{D} \qquad (4.1)$$

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 A, B, C, 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 молей вещества В к ν_A молям вещества А достигается точка стехиометричности, которая может быть установлена различными физико-химическими методами (измерением pH раствора, электропроводимости, изменением

цвета индикаторов и т. д.). При условии стехиометричности отношение количеств прореагировавших веществ прямо пропорционально их стехиометрическим коэффициентам:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{\nu_A}{\nu_B}. \qquad (4.2)$$

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

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

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

Тогда для уравнения реакции (4.1) запишем:

$$\frac{C_A \cdot V_A}{C_B \cdot V_B} = \frac{\nu_A}{\nu_B} \text{ или } \nu_B \cdot C_A \cdot V_A = \nu_A \cdot C_B \cdot V_B \,. \qquad (4.4)$$

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:

$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

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

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \qquad (4.5)$$

при добавлении к раствору соляной кислоты (среда кислая, pH< 7) раствора щелочи (среда щелочная, pH > 7) происходит нейтрализация кислоты. При полной нейтрализации 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 гидро-

ксида натрия известной концентрации C_{NaOH} до достижения точки стехиометричности, т.е. до pH = 7. Водородный показатель pH измеряют на специальном приборе pH-метре. В точке стехиометричности (pH = 7) фиксируют объем добавленного гидроксида натрия V_{NaOH}. Так как стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции (II) равны единице, то можно записать:

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

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

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

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

Если отсутствует pH-метр, то для фиксации точки стехиометричности можно пользоваться кислотно-основными индикаторами, изменяющими окраску при определённом значении pH. В идеальном случае хорошо иметь индикаторы, изменяющие окраску точно при pH = 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 pH = 2-3, другие при pH = 8-9 и т. д. (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Название индикатора	Интервал pH изменения окраски индикатора	Цвет индикатора	
		При pH ниже интервала	При pH выше интервала
Тимоловый синий	1,2-2,8	Красный	Желтый
Метиловый оранжевый	3,1- 4,4	Красный	Желтый
Метиловый 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 pH на кривой титрования (рис. 4.1). Скачок pH в конце титрования сильной кислоты щёлочью (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 pH при добавлении 2 капель 0,1 М раствора гидроксида натрия к 20 мл раствора HC1 с pH=4. Объём 1 капли равен 0,03 мл.

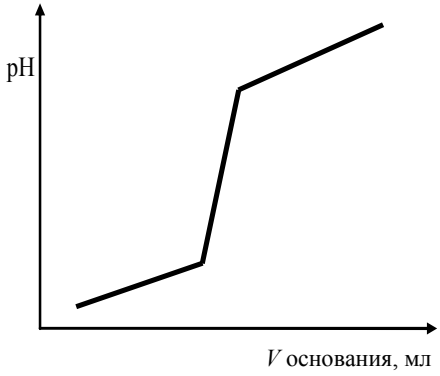


Рис. 4.1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

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

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

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

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

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

Так как кислота и щёлочь при взаимодействии нейтрализуют друг друга, то, в соответствии со стехиометрией реакции, $2 \cdot 10^{-6}$ молей HCl прореагируют с таким же количеством NaOH, а в растворе останется избыток гидроксида натрия, равный $4 \cdot 10^{-6}$ моля. 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 щёлочи pH 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.

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

Оценим ошибку для ранее рассмотренного титрования соляной кислоты щёлочью с индикатором метиловым оранжевым (см. пример). При pH=4 цвет раствора меняется с красного на желтый, следовательно, точка стехиометричности фиксируется не при pH =7, а при pH=4. Это означает, что титрование уже закончится, но в растворе ещё останутся ионы водорода с концентрацией 10^{-4} моль/л, так как pH = – $\lg C_{H^+}$=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 pH=9 (см. табл. 4.1). В этом случае при титровании будет добавлено избыточное количество гидроксида натрия, равное 10^{-5} моль/л. При pH=9 концентрация ионов OH^- равна 10^{-5} моль/л, так как pOH= $-\lg C_{OH^-}$ =14–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 pH=3-9, то ошибками при титровании сравнительно концентрированных растворов можно пренебречь, но если индикатор изменяет

окраску в области pH = 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 pH=2, ошибка определения составит 0,01·100/0,1=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:

$$2KMnO_4+5Na_2SO_3+3H_2SO_4 = 2MnSO_4+K_2SO_4+5Na_2SO_4+3H_2O \quad (4.7)$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+7}{Mn} + 5e^- = \overset{+2}{Mn} & \times 2 \\ \overset{+4}{S} - 2e^- = \overset{+6}{S} & \times 5 \end{array}$$

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

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

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:

$$\frac{n_{KMnO_4}}{n_{Na_2CO_3}} = \frac{\nu_{KMnO_4}}{\nu_{Na_2CO_3}} \text{ или } \frac{C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}}{C_{Na_2CO_3} \cdot V_{Na_2CO_3}} = \frac{\nu_{KMnO_4}}{\nu_{Na_2CO_3}} = \frac{2}{5}.$$

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

4.2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

4.2.1. Приготовление раствора заданной концентрации

Приготовление раствора из сухого вещества. Рассчитывают массу сухого вещества (навески), необходимую для приготовления определённого объёма 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. Для этого на левую чашку весов ставят чистый стаканчик, масса которого предварительно определена, а на вторую чашку весов кладут разновесы. Масса разновесов должна быть равна массе стаканчика и навески. Затем, насыпая небольшими порциями сухое вещество в стаканчик, уравновешивают весы.

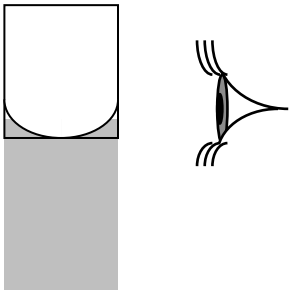
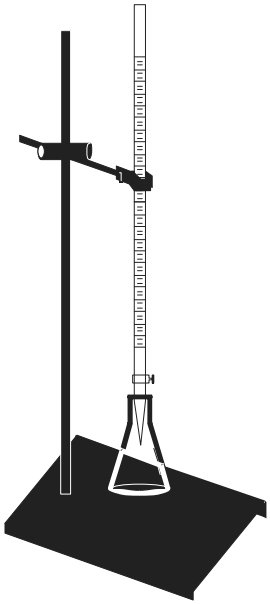


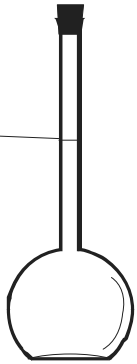
Рис. 4.2. Правильное положение глаза при измерении объема прозрачных жидкостей

Навеску вещества переносят с помощью воронки из стаканчика в чистую мерную колбу (рис. 4.3). Остатки вещества со стенок воронки и стаканчика смывают дистиллированной водой в мерную колбу и далее наливают воду до 1/4-1/3 объёма. Вещество растворяют, перемешивая содержимое колбы вращательными движениями руки, затем доводят объём 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. 4.2). Колбу закрывают пробкой. Раствор перемешивают, переворачивая колбу 8–10 раз.



Лабораторный штатив с бюреткой

Пипетка (Мора)
В верхней части находится метка, до которой набирают жидкость

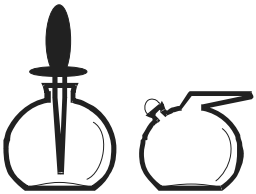


Мерные колбы
служат для приготовления растворов заданной концентрации.
На горлышке колбы имеется метка, которая показывает, до какого уровня следует наливать жидкость

Воронка
применяется для вливания жидкости в сосуды с узким горлом

Конические колбы
различного объема используют для титрования

Мерный цилиндр
используют для отмеривания необходимого количества жидкости



Капельницы
в лаборатории обычно используют для добавления индикаторов

Рис. 4.3 Лабораторное оборудование и посуда для объемного анализа

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

$$n_{B\text{конц}} = n_{B\text{разб}}\,. \qquad (4.9)$$

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

$$C_{B\text{конц}} V_{B\text{конц}} = C_{B\text{разб}} V_{B\text{разб}} \qquad (4.10)$$

$$\text{или} \quad V_{B\text{конц}} = \frac{C_{B\text{разб}} V_{B\text{разб}}}{C_{B\text{конц}}}.$$

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

$$n_{B\text{конц}} = \frac{\omega_{B\text{конц}} \cdot V_{B\text{конц}} \cdot \rho_{B\text{конц}}}{\text{М}_B} = n_{B\text{разб}}\,. \qquad (4.11)$$

Из уравнений (4.10) и (4.11) следует:

$$V_{B\text{конц}} = \frac{C_{B\text{конц}} \cdot V_{B\text{разб}} \cdot \text{М}_B}{\omega_{B\text{разб}} \cdot \rho_{B\text{конц}} \cdot 1000},$$

где $V_{B\text{конц}}$, $V_{B\text{разб}}$ – объемы концентрированного и разбавленного растворов, л; $C_{B\text{разб}}$ – концентрация разбавленного раствора, моль/л; М_B – молярная масса, г/моль; $\omega_{B\text{конц}}$ – массовая доля вещества в концентрированном растворе (в долях единицы); $\rho_{B\text{конц}}$ – плотность концентрированного раствора, г/мл или г/см^3.

4.2.2. Отбор пробы раствора для титрования

Для отбора порции раствора определённого вещества (пробы) используют пипетки (см. рис. 4.3). На пипетке указан объём 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 объём раствора до метки (нижний край жидкости должен касаться метки сверху (см. рис. 4.2). Раствор переносят в коническую колбу для титрования (см. рис. 4.3), держа пипетку вертикально. Небольшое количество раствора, которое остаётся в “носике” пипетки, не учитывается.

4.2.3. Титрование

Титрование проводят с помощью бюретки – градуированной цилиндрической стеклянной трубки, на нижней части которой имеется кран или резиновая трубка с зажимом (см. рис. 4.3). Градуировка бюретки показывает объём жидкости обычно с точностью до 0,1 мл. Нулевое деление расположено вверху бюретки. Бюретку заполняют раствором титранта через воронку выше нулевой метки.

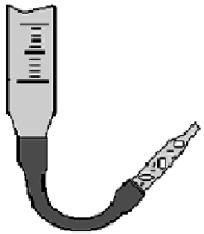


Рис. 4.4. Вытеснение раствором пузырьков воздуха из носика бюретки

Затем воронку снимают. Доводят объём раствора до нулевого деления, сливая избыток жидкости в стаканчик. При заполнении бюретки необходимо следить за тем, чтобы раствор полностью вытеснил из неё пузырьки воздуха (рис. 4.4).

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 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 объём, пошедший на титрование. Обычно для определения

концентрации титруют не менее трёх одинаковых проб исследуемого раствора. При правильном титровании результаты параллельных проб не должны различаться более чем на 0,1 мл.

ОПЫТ 4.1. ТИТРОВАНИЕ КИСЛОТЫ ЩЁЛОЧЬЮ

Определение концентрации соляной кислоты

Выполнение опыта

Приготовление разбавленного раствора HCl. В коническую колбу налейте из бюретки (см. рис. 4.3) 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 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 ($C_{\text{HC1исх}} = 0{,}1$ моль / л), то расчет концентрации следует выполнять, исходя из условия, что количество вещества при разбавлении раствора не меняется:

$$C_{\text{HClисх}} \cdot V_{\text{HClисх}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}, \qquad (4.12)$$

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

Оформление опыта

Приготовление разбавленного раствора HCl

Раствор соляной кислоты приготовлен разбавлением исходной соляной кислоты дистиллированной водой:

$C_{\text{HClисх}} = 0{,}1$ моль/л

$V_{\text{HClисх}} = 5{,}0$ мл

$V_{\text{H}_2\text{O}} = ...$мл

$V_{\text{HCl}} = V_{\text{HClисх}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = ...$мл

Титриметрическое определение концентрации HCl

Реакция нейтрализации: HC1 + NaOH = NaC1 + H_2O.

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

Определяемое вещество –HCl:	*Титрант* – раствор NaOH
$V_{\text{HCl}} = V_{\text{HClисх}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = ...$мл	$C_{\text{NaOH}} = 0{,}1$ моль/л
$C_{\text{HClэксп}} = ?$	$V_{\text{NaOH}} = ...$мл

$$C_{\text{HClэксп}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$C_{\text{HClэксп}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \text{...моль/л}$$

Расчетный метод определения концентрации HCl

Так как раствор соляной кислоты получен разбавлением 5 мл 0,1 М раствора HC1 водой, то количество вещества HC1 в растворе не изменилось. Расчет выполните, используя формулу (4.12):

$$C_{\text{HClрасч}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{HClисх}} \cdot V_{\text{HClисх}}$$

$$\text{или } C_{\text{HClрасч}} = \frac{C_{\text{HClисх}} \cdot V_{\text{HClисх}}}{V_{\text{HCl}}}$$

где $C_{\text{HC1исх}}$ = 0,1 моль/л; $V_{\text{HC1исх}}$ = 5,0 мл;

$V_{\text{HC1}} = V_{\text{HC1исх}} + V_{\text{H}_2\text{O}}$ = ...мл.

Сравнение результатов титриметрического и расчетного методов

$C_{\text{HClэксп}} = \ldots$ моль/л $C_{\text{HClрасч}} = \ldots$ моль/л $C_{\text{HClсредн}} = \dfrac{C_{\text{HClэксп}} + C_{\text{HClрас}}}{2}$	Относительное отклонение, % $\Delta = \dfrac{\lvert C_{\text{HClэксп}} - C_{\text{HClрасч}} \rvert}{C_{\text{HClсредн}}} \cdot 100\ \%$

Титриметрическое определение массы серной кислоты в растворе

Выполнение опыта

Получите у преподавателя контрольный раствор 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 10 мл раствора в коническую колбу, добавьте туда же 1 - 2 капли индикатора метилового оранжевого и оттит-

руйте стандартным раствором гидроксида натрия известной концентрации.

Титрование повторите три раза, причем полученные значения объёмов 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 истинным значением массы H_2SO_4 $m_{H_2SO_4 ист}$ получите у преподавателя). Рассчитайте относительную погрешность.

Оформление опыта

Запишите значения объёмов израсходованного гидроксида натрия на каждую пробу и определите средний результат. Рассчитайте концентрацию раствора $C_{H_2SO_4}$ и массу $m_{H_2SO_4}$ в контрольном растворе. Определите относительную погрешность опыта [15]. При оформлении опыта придерживайтесь следующих рекомендаций.

Реакция: $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$.

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 –

$$\frac{n_{H_2SO_4}}{n_{NaOH}} = \frac{C_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4}}{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}} = \frac{1}{2}.$$

Исследуемое вещество – H_2SO_4, $C_{H_2SO_4} = ?$

Объём колбы с исследуемым раствором – **…** мл.

Объём пробы исследуемого вещества, $V_{H_2SO_4 пробы} = 10$ мл.

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

Результаты титрования кислоты щелочью

$V1_{NaOH} = ...$мл $V2_{NaOH} = ...$мл $V3_{NaOH} = ...$мл $V_{NaOHсред} = ...$мл	$C_{H_2SO_4} = \dfrac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH\,сред}}{2V_{H_2SO_4 пробы}}$ $m_{H_2SO_4} = C_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4 колбы} \cdot M_{H_2SO_4}$ $m_{H_2SO_4 ист} = ...$ г
$C_{H_2SO_4} = ?$ $m_{H_2SO_4} = ?$	Относительная погрешность Δ, % $\Delta = \dfrac{\lvert m_{H_2SO_4 ист} - m_{H_2SO_4} \rvert}{m_{H_2SO_4 ист}} \cdot 100\ \%$

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:

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI\downarrow + 2K_2SO_4 + I_2 \qquad (4.13)$$

$$\begin{array}{l|l} Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+ & \times\ 2 \\ 2I^- - 2e^- \rightarrow I_2 & \times\ 1 \end{array}$$

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

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6 \qquad (4.14)$$

$$\begin{array}{l|l} I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- & \times 1 \\ 2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-} & \times 1 \end{array}$$

Для индикации точки стехиометричности применяют крахмал, который образует с йодом 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:

$$C_{CuSO_4} \cdot V_{CuSO_4} = 2C_{I_2} \cdot V_{I_2}.$$

Для реакции (4.14):

$$2C_{I_2} \cdot V_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}.$$

Отсюда справедливо соотношение:

$$C_{CuSO_4} \cdot V_{CuSO_4} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}, \qquad (4.15)$$

которое позволяет определить концентрацию контрольного раствора сульфата меди.

Выполнение опыта

Получите у преподавателя мерную колбу с контрольным раствором и доведите объём 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. Объём пробы $V_{\mathbf{CuSO_4}}$ = 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 $Na_2S_2O_3$ сначала без индикатора до слабо-жёлтой 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 $m_{CuSO_4 ист}$ 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:

$$2KMnO_4+5H_2C_2O_4+3H_2SO_4 = K_2SO_4+2MnSO_4+10CO_2+8H_2O. \quad (4.16)$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+7}{Mn} + 5e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn} & \times 2 \\ \overset{+6}{(C_2)} - 2e^- \rightarrow \overset{+4}{2C} & \times 5 \end{array}$$

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):

$$5C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = 2C_{H_2C_2O_4} \cdot V_{H_2C_2O_4}. \quad (4.17)$$

Выполнение опыта

Получите у преподавателя контрольный раствор $KMnO_4$, объём 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 $H_2C_2O_4$. Прилейте в каждую колбу по 6 мл 1,0 моль/л раствора H_2SO_4.

Нагрейте колбы с растворами щавелевой кислоты до 70 – 80 ^oC (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 объёмов перманганата калия $KMnO_4$ и определите средний результат. Рассчитайте концентрацию раствора $KMnO_4$, используя формулу (4.17). Определите массу перманганата

калия $m_{KMnO_4 ист}$ в контрольной пробе и относительную погрешность опыта. Значение $m_{KMnO_4 ист}$ 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 ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИИ

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

$$2KMnO_4+10FeSO_4+8H_2SO_4=2MnSO_4+K_2SO_4+5Fe_2(SO_4)_3+ +8H_2O. \qquad (4.18)$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+7}{Mn} + 5e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn} & \times\ 2 \\ \overset{+2}{2Fe} - 2e^- \rightarrow 2\overset{+3}{Fe} & \times\ 5 \end{array}$$

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

$$5C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = C_{FeSO_4} \cdot V_{FeSO_4}. \qquad (4.19)$$

Выполнение опыта

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

Отберите для титрования три пробы раствора сульфата железа объёмом V_{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 объёмов 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 $m_{FeSO_4ист}$ 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, pH-метр-милливольтметр pH-673.M, магнитная мешалка ММ-3, весы лабораторные ВЛТК-500, электроды (хлорсеребряный ЭВЛ-1193, стеклянный ЭСЛ-43-07, 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_O 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 растворённого вещества (J), от интенсивности падающего потока света (J_O), концентрации окрашенного вещества (C, моль/л) и толщины слоя раствора (l, см) определяется объединённым *законом Бугера–Ламберта–Бера*, который является *основным законом светопоглощения* и лежит в основе большинства фотометрических методов анализа: $J = J_o \cdot 10^{\varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l}$.

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:

$$D = \lg(J_o / J) = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l,$$

где ε_λ – молярный коэффициент светопоглощения для монохроматического излучения с длиной волны λ (при использовании спектрофотометра). Для полихроматического света (при использовании фотоколориметра) вместо ε_λ берут среднее значение молярного коэффициента светопоглощения $\overline{\varepsilon}$ для данного светофильтра.

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).

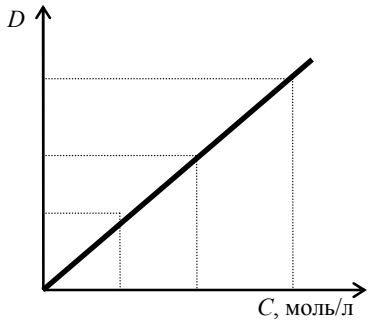


Рис. 5.1. Зависимость оптической плотности от концентрации раствора (градуировочный график)

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 фотоколо-

риметров или 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 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 нём. Принципиальная оптическая блок-схема однолучевого фотоколориметра КФК-2 представлена на рис. 5.2.

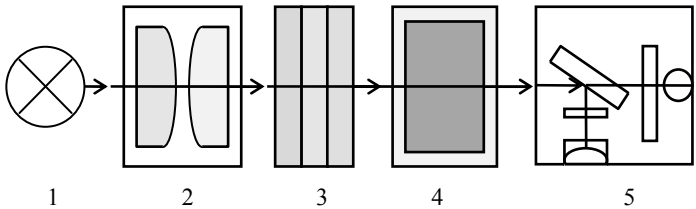


Рис. 5.2. Принципиальная оптическая блок-схема КФК:
1 – источник света; 2 – система линз; 3 – система светофильтров;
4 – кювета с раствором; 5 – система фотоприёмников

Изучите положение и назначение ручек прибора (рис. 5.3). Ознакомьтесь со шкалой регистрирующего прибора КФК-2. Шкала

оцифрована в делениях пропускания света ($T=J/J_O$; 0-100 %) и оптической плотности (D, 0-1,3). Допускаемое значение абсолютной погрешности КФК-2 – 1 %.

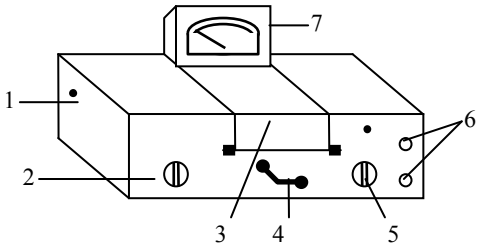


Рис. 5.3. Общий вид прибора КФК-2:
1 – тумблер «Сеть», 2 – рукоятка ввода цветных светофильтров, 3 – кюветное отделение (на две кюветы), 4 – рукоятка перемещения кювет с растворами (стандартным, исследуемым или нулевым), 5 – рукоятка «чувствительность» (ввод фотоприёмников в световой поток), 6 – рукоятки («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 раствор H_2SO_4	0,025 М раствор H_2SO_4	Раствор KI (30 г/л)
Длина волны цветного светофильтра, нм	540	750	400
«Чувствительность»	1	2	2
Рабочая длина кюветы l, см	1	1	1
Концентрация исходного раствора для приготовления стандартных растворов, моль/л	10^{-3}	1^{-1}	10^{-3}

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).

3. Приготовьте серию стандартных окрашенных растворов (не менее четырёх) с различной концентрацией определяемого вещества. Для этого в стеклянные стаканчики отмерьте из бюреток соответствующие объёмы исходного раствора и растворителя («нулевого» раствора) – табл. 5.2.

Таблица 5.2

Номер стаканчиков	0	1	2	3	4	5	6
Объём исходного раствора, мл	-	1	2	4	6	8	10
Объём растворителя («нулевого» раствора), мл	10	9	8	6	4	2	0
Концентрация стандартного раствора, моль/л:							
а) $KMnO_4$, I_2;	-	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$
б) $CuSO_4$	-	$1\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-2}$	-	-

4. Измерьте оптическую плотность стандартных растворов. В одно из гнёзд 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 рёбра;

перед заполнением кюветы раствором ополосните её 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:

объём раствора пробы В, взятой на титрование – …....,

объём титранта Т, пошедший на титрование – ….....;

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

$$\nu_T \cdot C_B \cdot V_B = \nu_B \cdot C_T \cdot V_T .$$

4. Рассчитайте массу вещества в контрольной пробе и относительную погрешность определения массы (Δ, %) методом фотоколориметрии и титриметрии. Истинное значение массы вещества в контрольном 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 $Ag|AgCl_{ТВ}|KCl_{нас}$. Его контактный полуэлемент представляет собой серебряную проволоку с нанесённым на нее слоем хлорида серебра, опущенную в насыщенный раствор KC1. Потенциал полуэлемента согласно уравнению Нерста:

$$E = E^{o}_{Ag^{+}/Ag} + 0{,}059\ \lg a_{Ag^{+}}\ ,\ \text{где}\ a_{Ag^{+}} = \frac{ПР_{AgCl}}{a_{Cl^{-}}},$$

$$\text{тогда}\ E = E^{o}_{AgCl} - 0{,}059\ \lg a_{Cl^{-}}.$$

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 pH – метру-милливольтметру или иономеру.

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 электрод в качестве индикаторного. При погружении стеклянного электрода в анализируемый раствор на поверхности стекла происходит обмен ионами. Ионы, входящие в состав стекла (K^{+}, Na^{+}, Li^{+}, H^{+}), 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.

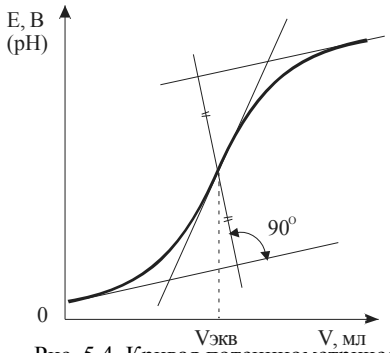


Рис. 5.4. Кривая потенциометрического титрования

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 объёма титранта (рис. 5.4). Находят точку перегиба кривой титрования (точку стехиометричности). Ордината точки перегиба соответствует потенциалу индикаторного электрода в конце титрования, абсцисса – объёму титранта Vэкв в точке стехиометричности.

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

Техника эксперимента и правила работы на pH-метре-милливольтметре

Прибор *pH-метр-милливольтметр* предназначен для определения водородного показателя среды (pH) и окислительно-восстановительного потенциала электрода. Действие прибора основано на измерении разности потенциалов (ЭДС) гальванического элемента, состоящего из двух электродов – индикаторного и электрода сравнения, помещённых 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 pH раствора используют стеклянный, при измерении ЭДС – платиновый электрод.***

1. Изучите положение и назначение ручек pH-метра (рис. 5.5).

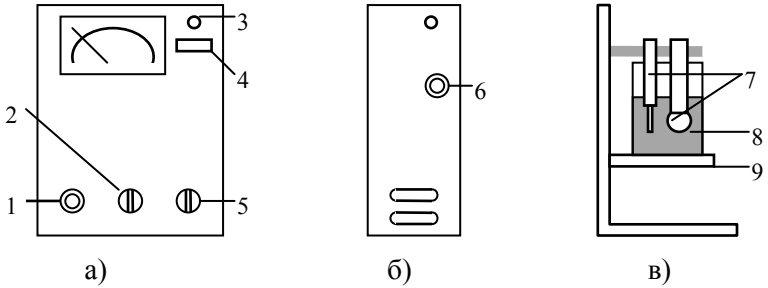


Рис. 5.5. Положение регулирующих ручек pH-метра и схема установки*:*
а – лицевая панель; б – боковая панель; в – поворотный столик с измерительной ячейкой; 1 – ручка потенциометра температурной компенсации; 2 – ручка переключателя диапазонов измерений; 3 – индикатор; 4 – кнопка “Сеть”; 5 – ручка переключателя рода работ; 6 – ручка потенциометра “Буфер”; 7 – электроды (сравнения и индикаторный); 8 – измерительная ячейка (стаканчик); 9 – поворотный столик

2. Включите прибор.

3. Прогрейте прибор в течение 30 мин.

4. Установите ручку термокомпенсатора 1 в положение, соответствующее комнатной температуре (≈ 20 °С).

5. Установите ручку переключателя рода работ 5 в положение ”pH” или “E”, а ручку переключателя диапазонов 2 – в положение, соответствующее данному контрольному раствору (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Исследуемый (контрольный) раствор	Раствор гидроксида натрия	Раствор сульфата меди	Раствор сульфата железа(II)
Род работ	PH	ЭДС	ЭДС
Диапазон измерения: начало / окончание	9 ÷ 14 / -1 ÷ 4	-1 ÷ 4	4 ÷ 9 / 9 ÷ 14

6. Бюретку заполните титрантом до нулевой отметки.

7. Получите мерную колбу вместимостью 50 или 100 мл с исследуемым раствором. Доведите объём раствора дистиллированной водой до метки. Перенесите пипеткой 10 мл раствора в стакан для титрования. Добавьте столько дистиллированной воды, чтобы полностью покрыть рабочую поверхность электродов. Опустите электроды в исследуемый раствор. Включите магнитную мешалку.

8. Проведите ориентировочное титрование исследуемого раствора. Из бюретки по 0,5–1,0 мл прилейте раствор титранта в стакан с исследуемым раствором, измерьте значения pH (ЭДС) после прибавления каждой порции титранта. Результаты измерений запишите в таблицу. В точке стехиометричности наблюдается резкое изменение pH 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.

9. 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 pH (ЭДС) при нулевом объёме титранта (сравните с предыдущим значением). Прилейте из бюретки такой объём титранта, чтобы примерно на 1 мл не достичь границы области, в которой находится точка стехиометричности (скачок pH или ЭДС).

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

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 HC1 с гидроксидом натрия NaOH. На кривой титрования есть одна точка стехиометричности, которая соответствует образованию соли – хлорида натрия:

$$NaOH + HC1 = NaC1 + H_2O.$$

Вблизи точки стехиометричности наблюдается резкое изменение величины pH, которое позволяет определить объём 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 объём раствора до метки. Отберите пипеткой 10 мл раствора и перенесите в стакан для титрования (объём стакана 250 мл). Добавьте в стакан дистиллированной воды до метки.

Титрование (ориентировочное и точное) проведите в узком диапазоне шкалы: сначала 9÷14, а затем 4÷9 и -1÷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). Истинное значение массы NaOH в контрольном 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 $KMnO_4$:

$$2KMnO_4+10FeSO_4+8H_2SO_4=2MnSO_4+K_2SO_4+5Fe_2(SO_4)_3+ +8H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+7}{Mn} + 5e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn} & \times\ 2 \\ \overset{+2}{2Fe} - 2e^- \rightarrow 2\overset{+3}{Fe} & \times\ 5 \end{array}$$

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

$$Ag|AgC1_{тв}, KCl_{нас} \parallel Fe_2(SO_4)_3, FeSO_4 |Pt\ ,$$

а после точки стехиометричности –

$$Ag|AgC1_{тв}, KCl_{нас} \parallel H_2SO_4, KMnO_4, MnSO_4 |Pt\ .$$

Выполнение опыта

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

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

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

Измерения проведите по шкале ”+mV “ в интервале 4÷9, а далее в интервале 9÷14.

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

Постройте график $E = f(V_{KMnO_4})$, 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:

$$5C_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = C_{FeSO_4} \cdot V_{FeSO_4},$$

$$m_{FeSO_4 эксп} = C_{FeSO_4} \cdot V_{колбы} \cdot M_{FeSO_4}.$$

Оформление опыта 5.2

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 объём колбы с контрольным раствором и объём-пробы контрольного раствора, взятый на титрование.
5. Запишите результаты титрования в виде таблиц для ориентировочного и точного титрования.

Объём титранта V, мл	
E,Мв или pH	

6. По экспериментальным данным постройте график pH=$f(V)$ или $E=f(V)$. По графику 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, %). Истинное значение массы вещества в контрольном 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: pH-метр-милливольтметр pH-673 М, электроды (хлорсеребряный ЭВЛ-1193, стеклянный ЭСЛ-43-07), бюретки на 25 мл, пипетки на 10 мл, мерный цилиндр на 10 мл, стаканчики на 50-100 мл, пробирки, газовая горелка, штатив с кольцом и асбестовой сеткой, термостат-МТ;

гидроксид аммония (0,1; 0,05; 0,01 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:

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftarrows \nu_C C + \nu_D D\,, \qquad (6.1)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты компонентов реакции.

Химическое равновесие характеризуется законом действия масс (ЗДМ), который выражается константой равновесия. Константа равновесия (закон действия масс) может быть записана через равновесные активности (a_i), равновесные концентрации (C_i), равновесные парциальные давления (p_i) и т.д. Например, для реакции (6.1):

$$K_a = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} = \mathbf{const}$$ – термодинамическая константа (6.2)

$$K_C = \frac{C_C^{\nu_C} \cdot C_D^{\nu_D}}{C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}} = \mathbf{const}$$

$$K_p = \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} = \mathbf{const}$$

концентрационные константы равновесия (6.3)

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 (ΔG_T^0) соотношением

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K$$ (уравнение стандартной изотермы),

где R − универсальная газовая постоянная, R = 8,314 Дж/(моль·К); T − абсолютная температура, К.

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 ус-

ловий 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 ДИССОЦИАЦИИ 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 действия масс и ***характеризуется*** константой равновесия, называемой ***константой диссоциации***.

Потенциометрический метод измерения pH 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 $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

$$K_a = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{NH_4^+}}{a_{NH_4OH}} = \frac{C_{OH^-} \cdot C_{NH_4^+}}{C_{NH_4OH}} \cdot \frac{y_{OH^-} \cdot y_{NH_4^+}}{y_{NH_4OH}},$$

где a_i и C_i – равновесные активности и концентрации компонентов; y_i – молярные коэффициенты активности компонентов равновесного процесса, y_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:

$$K_a \approx K_C = \frac{C_{OH^-} \cdot C_{NH_4^+}}{C_{NH_4OH}} = \frac{C^2_{OH^-}}{C_o - \alpha \cdot C_o},$$

где C_o – начальная концентрация электролита,

$\alpha = C_{OH^-} / C_o$ – степень диссоциации.

Так как для слабого электролита $\alpha \cdot C_o << 1$, то

$$K_C = K_Д = C^2_{OH^-} / C_o .$$

Для слабой кислоты, например $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$,

$$K_a \approx K_C = K_Д = \frac{C_{H^+} \cdot C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}} = \frac{C^2_{H^+}}{C_o - \alpha \cdot C_o} \approx \frac{C^2_{H^+}}{C_o}.$$

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

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_Д}{C_o}} .$$

Выполнение опыта

1. Внимательно ознакомьтесь с принципом действия pH-метра-милливольтметра и правилами работы на нем (см. рис. 5.5).

2. Включите прибор.

3. Прогрейте прибор в течение 30 мин.

4. Установите ручку термокомпенсатора 1 в положение, соответствующее комнатной температуре (≈ 20 °С).

5. Установите ручку переключателя рода работ 5 в положение “pH”, а ручку переключателя диапазонов 2 в положение “1–14”.

6. Проведите ориентировочное измерение pH исследуемого раствора. Для этого налейте в сухой стаканчик 8 анализируемый раствор, отведите поворотный столик 9 в сторону, погрузите электроды 7 в раствор, верните поворотный столик в прежнее положение. Снимите показания по шкале “1–14”. Перед каждым погруже-

нием электродов в анализируемый раствор (в этом и следующих случаях) их необходимо тщательно промывать дистиллированной водой и удалять избыток воды фильтровальной бумагой.

7. Установите ручку переключателя диапазонов 2 в положение рабочего диапазона измерения: для CH_3COOH − от -1 до 4, для NH_4OH − от 9 до 14.

8. Проверьте правильность настройки pH-метра-милливольтметра по “буферному” раствору, значение pH которого лежит в рабочем диапазоне, т.е. близко по значению к величине pH исследуемых растворов. *“Буферный” раствор – это раствор с известным и постоянным значением pH.* При работе с растворами CH_3COOH для настройки pH-метра используют “буферный” раствор со значением pH=3,56, а при работе с раствором NH_4OH – “буферный” раствор с pH=9,18. Налейте в сухой стаканчик 8 “буферный” раствор и проведите измерение. Если показания прибора не соответствуют значению pH “буферного” раствора, откорректируйте показания прибора ручкой 6.

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

Концентрации исследуемых растворов (C_o), моль/л:

NH_4OH : 0,01; 0,05; 0,1

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

10. 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. Табличные значения констант диссоциации для NH_4OH и CH_3COOH равны соответственно $1{,}76 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}74 \cdot 10^{-5}$ [12].

Таблица 6.1

№ п/п	Концентрация электролита C_0, моль/л NH_4OH (или CH_3COOH)	pH	C_{H^+}	C_{OH^-}	Константа диссоциации		Степень диссоциации	
					$K_{эксп}$	$K_{табл}$	$\alpha_{эксп}$	$\alpha_{теор}$
1								
2								
3								

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

4. На основании полученных экспериментальных данных запишите вывод, подчиняется ли диссоциация слабого электролита закону действия 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 $Cr_2O_7^{2-}$ и хромат-ионом CrO_4^{2-}:

$$\underset{\text{оранжевый}}{Cr_2O_7^{2-}} + 2OH^- \rightleftarrows \underset{\text{желтый}}{2CrO_4^{2-}} + H_2O \ .$$

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 $K_2Cr_2O_7$ 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)
$K_2Cr_2O_7$ (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:

$$A_{\nu_A}B_{\nu_B\,(\text{тв})} \rightleftarrows \nu_A A^{z+}_{(\text{р-р})} + \nu_B B^{z-}_{(\text{р-р})}.$$

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

$$[A^{z+}]^{\nu A} \cdot [B^{z-}]^{\nu B} = ПР,$$

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

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).

$ПК_{эксп}$ > ПР – условие образования осадка,

где $ПК_{эксп}$ – 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).

$$ПК_{эксп} = C^{\nu_A}_{A^{z+}эксп} \cdot C^{\nu_B}_{B^{Z-}эксп},$$

где $C^{\nu_A}_{A^{z+}эксп}, C^{\nu_B}_{B^{Z-}эксп}$ – экспериментальные концентрации ионов.

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

$ПК_{эксп}$ < 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 PbI_2, 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:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI \overset{?}{\rightleftarrows} PbI_2 \downarrow + 2KNO_3$$

$$Pb^{2+} + 2I^- \overset{?}{\rightleftarrows} PbI_2 \downarrow$$

Малорастворимое соединение PbI_2 выпадет в виде осадка, если произведение концентраций ионов свинца и иода в растворе (в соответствующих степенях) окажется больше $ПР_{PbI_2}$:

$$ПК_{PbI_2\ эксп} > ПР_{PbI_2}.$$

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

1. Расчет $C_{Pb^{2+}эксп}$.

При сливании растворов нитрата свинца и иодида калия концентрация исходного раствора $Pb(NO_3)_2$ уменьшилась, однако количество вещества $Pb(NO_3)_2$ в системе не изменилось. Рассчитаем, исходя из этого экспериментальную концентрацию ионов Pb^{2+}:

$$C_{Pb^{2+}эксп} \cdot (V_{Pb(NO_3)_2\ исх} + V_{KI\ исх}) = C_{Pb^{2+}исх} \cdot V_{Pb(NO_3)_2\ исх},$$

$$C_{Pb^{2+}исх} = C_{Pb(NO_3)_2\ исх} = 0{,}5 \text{ моль/л.}$$

Отсюда

$$C_{Pb^{2+}эксп} = \frac{C_{Pb^{2+}исх} \cdot V_{Pb(NO_3)_2\ исх}}{V_{Pb(NO_3)_2\ исх} + V_{KI\ исх}} = \frac{0{,}5 \cdot 5{,}0}{10{,}0} = 0{,}25 \text{ моль / л}.$$

2. Расчет $C_{I^-эксп}$.

$$C_{I^-эксп} = \frac{C_{I^-исх} \cdot V_{KI\ исх}}{V_{KI\ исх} + V_{Pb(NO_3)_2\ исх}} = \frac{0{,}5 \cdot 5{,}0}{10{,}0} = 0{,}25 \text{ моль / л}.$$

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

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

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

$$ПК_{PbI_2\ эксп} = 1{,}56 \cdot 10^{-2}; ПР_{PbI_2} = 1{,}1 \cdot 10^{-9}.$$

Так как $ПК_{PbI_2\ эксп} > ПР_{PbI_2}$, то в данном растворе выпадет осадок иодида свинца PbI_2.

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

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

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

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

Решение

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

$$\overset{\overline{C}}{Pb(SCN)_{2(тв)}} \rightleftarrows \underset{\overline{C}}{Pb^{2+}} + \underset{2\overline{C}}{2SCN^-}.$$

равновесные концентрации ионов, моль/л

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

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

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

Отсюда растворимость и концентрации ионов соли в растворе:

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

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

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 $KSCN$. $ПР_{PbCrO_4}$ =4,8·10^{-10}. $ПР_{Pb(SCN)_2}$ =2,0·10^{-5}.

Решение

$$\underset{\text{насыщеный раствор с осадком}}{PbCrO_4 \downarrow} + 2KSCN \overset{?}{\rightleftarrows} Pb(SCN)_2 \downarrow + K_2CrO_4$$

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

1. Расчет $C_{Pb^{2+}эксп}$.

Так как ионы свинца Pb^{2+} образуются в растворе за счет растворения и диссоциации соли: $\overset{\overline{C}}{Pb}\overset{\overline{C}}{Cr}O_{4(тв)} \rightleftarrows \underset{\overline{C}}{Pb^{2+}} + \underset{\overline{C}}{CrO_4^{2-}}$,

то $C_{Pb^{2+}эксп} = [Pb^{2+}] = \overline{C}_{PbCrO_4}$. Следовательно,

$$ПР_{PbCrO_4} = [Pb^{2+}]\cdot[CrO_4^{2-}] = \overline{C}^2,$$

$$\overline{C} = \sqrt{ПР_{PbCrO_4}} = \sqrt{4{,}8\cdot10^{-10}} = 2{,}2\cdot10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$C_{Pb^{2+}эксп} = \overline{C}_{PbCrO_4} = 2{,}2\cdot10^{-5} \text{ моль/л}.$$

2. Расчет $C_{SCN^-эксп}$.

$$C_{SCN^-эксп} = \frac{C_{SCN^-\ исх}\cdot V_{KSCN\ исх}}{V_{KSCN\ исх} + V_{PbCrO_4\ насыщ}} = \frac{0{,}2\cdot0{,}5}{1{,}5} = 0{,}66 \text{ моль/л},$$

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

3. Проверка условия образования осадка $Pb(SCN)_2$.

$$ПК_{Pb(SCN)_2\ эксп} = C_{Pb^{2+}эксп}\cdot C^2_{SCN^-эксп} =$$

$$= 2{,}2\cdot10^{-5}\cdot(0{,}66)^2 = 2{,}0\cdot10^{-6},$$

$$ПК_{Pb(SCN)_2\ эксп} = 2{,}0\cdot10^{-6}; ПР_{Pb(SCN)_2} = 2{,}0\cdot10^{-5}.$$

Так как $ПК_{Pb(SCN)_2\ эксп} \angle ПР_{Pb(SCN)_2}$, то осадок $Pb(SCN)_2$ не может образоваться в данном растворе, и, следовательно, переосаждение не произойдет:

$$PbCrO_4\downarrow + 2KSCN \not\rightarrow Pb(SCN)_2\downarrow + K_2CrO_4.$$

Выполнение опыта

Получение малорастворимых соединений свинца

В три пробирки из бюретки налейте по 0,5 мл 0,1 М $Pb(NO_3)_2$. 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 $Pb(NO_3)_2$, 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 $Pb(SCN)_2$ и ортофосфата свинца $Pb_3(PO_4)_2$ 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:

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

Пробирка 1.

$$Pb(NO_3)_2 + 2KSCN \overset{?}{\rightleftarrows} Pb(SCN)_2\downarrow + 2KNO_3$$

$$Pb^{2+} + 2SCN^- \overset{?}{\rightleftarrows} Pb(SCN)_2 \downarrow$$

$C_{Pb^{2+}эксп} =$ $\qquad$ $ПК_{Pb(SCN)_2\ эксп} =$

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

На основании сравнения $ПК_{Pb(SCN)_2\ эксп}$ 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.

$$Pb(NO_3)_2 + KSCN \overset{?}{\rightleftarrows}$$

Пробирка 3.

$$Pb(NO_3)_2 + KI \overset{?}{\rightleftarrows}$$

Пробирка 4.

$$Pb(NO_3)_2 + K_3PO_4 \overset{?}{\rightleftarrows}$$

Переосаждение малорастворимых соединений свинца

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

$$Pb(SCN)_2 \downarrow + KI \overset{?}{\rightleftarrows}$$

$$Pb_3(PO_4)_2 + KI \overset{?}{\rightleftarrows}$$

2. Ответьте на следующие вопросы (письменно):

а) что такое растворимость;

б) как уменьшить растворимость малорастворимого соединения, например $Pb(SCN)_2$?

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 pH 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:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$

или $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$ (pH < 7).

Если катион многовалентный, то гидролиз идет ступенчато.

1-я ступень: $2ZnSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows (ZnOH)_2SO_4 + H_2SO_4$

или $Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+$ (pH < 7).

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.

2-я ступень: $(ZnOH)_2SO_4 + 2H_2O \rightleftarrows 2Zn(OH)_2 + H_2SO_4$

или $ZnOH^+ + H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + H^+$.

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

$$KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH$$

или $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$ (pH > 7).

Если анион многоосновной кислоты, то гидролиз идет ступенчато.

1-я ступень: $Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$

или $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$ (pH > 7).

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.

2-я ступень: $NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH$

или $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$.

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

$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4HS + NH_4OH$

$NH_4HS + H_2O \rightleftarrows H_2S + NH_4OH$

$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$ (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 в основном по первой ступени; четырехвалентных – по двум ступеням, а шестивалентных – по четырем. В соответствии с законом действия 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

$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$

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

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

а константа гидролиза − отношение равновесных концентраций компонентов:

$$K_{Г_1} = \frac{C_{HPO_4^{2-}} C_{OH^-}}{C_{PO_4^{3-}}} .$$

Константу гидролиза соли можно рассчитать через константу ионного произведения воды ($K_в = C_{OH^-} \cdot C_{H^+} = 10^{-14}$) 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:

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}, K_{д_3} = \frac{C_{PO_4^{3-}} \cdot C_{H^+}}{C_{HPO_4^{2-}}}.$$

Заменив $C_{OH^-} = K_в / C_{H^+}$ и подставив $K_{д_3}$ в выражение для константы гидролиза Na_3PO_4, получим формулу для расчета $K_{г_1}$:

$$K_{г_1} = \frac{C_{HPO_4^{2-}} \cdot K_В}{C_{PO_4^{3-}} \cdot C_{H^+}} = \frac{K_в}{C_{PO_4^{3-}} \cdot C_{H^+} / C_{HPO_4^{2-}}} = \frac{K_в}{K_{д_3}}.$$

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

Например, для гидролиза $ZnSO_4$ по 1-й ступени:

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+, K_{г_1} = \frac{K_в}{K_{д_2}} = \frac{10^{-14}}{4{,}9 \cdot 10^{-7}} = 2{,}04 \cdot 10^{-8},$$

по 2-й ступени: $ZnOH^+ + H_2O \rightleftarrows Zn(OH)^{2+} + H^+$,

$$K_{г_2} = \frac{K_в}{K_{д_1}} = \frac{10^{-14}}{1{,}2 \cdot 10^{-5}} = 8{,}3 \cdot 10^{-10},$$

где $K_{д_1}$ и $K_{д_2}$ – константы диссоциации основания $Zn(OH)_2$ по 1-й и 2-й ступеням:

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows ZnOH^+ + OH^-, K_{д_1} = \frac{C_{ZnOH^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{Zn(OH)_2}},$$

$$ZnOH^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + OH^-, K_{д_2} = \frac{C_{Zn^{2+}} \cdot C_{OH^-}}{C_{ZnOH^+}}.$$

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:

$$K_{г_1} > K_{г_2}.$$

Взаимосвязь константы гидролиза и степени гидролиза выражается законом Оствальда:

$$h = \sqrt{K_г / C_о}.$$

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	pH раствора
		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 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 °С, а стаканчик с оставшимся раствором хлорида железа(III) нагрейте на горелке до кипения и наблюдайте образование осадка $Fe(OH)_3$. Определите pH 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.

Первую пробирку (комнатная температура) оставьте в штативе для следующего опыта.

Оформление опыта

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

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

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

Усиление гидролиза за счет вывода продукта реакции

Выполнение опыта

К 3 – 5 мл исходного раствора хлорида железа(III) добавьте небольшое количество порошка или стружки металлического магния. Пробирку поставьте в штатив, а через 15−20 мин проверьте наличие в ней осадка гидроксида железа(III).

Оформление опыта

1. Напишите ионно-молекулярное уравнение полного гидролиза хлорида железа(III).
2. Используя принцип Ле Шателье, объясните, почему в присутствии активного металла (Mg) процесс гидролиза хлорида железа(III) идет до конца.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Запишите в общем виде закон действия 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.

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 (0,1М), 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 называется изменение концентрации компонента реакционной смеси за единицу времени:

$$\upsilon = \frac{|dC|}{d\tau}.$$

В частности, для химической реакции

$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D \qquad (7.1)$$

скорости по компонентам A, B, C, D определяют так:

$$\upsilon_A = -\frac{dC_A}{d\tau}; \quad \upsilon_B = -\frac{dC_B}{d\tau}; \quad \upsilon_C = \frac{dC_C}{d\tau}; \quad \upsilon_D = \frac{dC_D}{d\tau}. \qquad (7.2)$$

При этом, поскольку в соответствии с законами стехиометрии

$$|dC_A| : |dC_B| : |dC_C| : |dC_D| = \nu_A : \nu_B : \nu_C : \nu_D,$$

скорость для реакции в целом (υ) может быть представлена следующим образом:

$$\upsilon = -\frac{1}{\nu_A}\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_B}\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{\nu_C}\frac{dC_C}{d\tau} = \frac{1}{\nu_D}\frac{dC_D}{d\tau}.$$

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 реакции (7.1) кинетическое уравнение имеет вид:

$$\upsilon = kC_A^{n_A} C_B^{n_B}, \qquad (7.3)$$

где k − коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*; C_A и C_B – концентрации компонентов А и В, т.е. **только исходных веществ**; 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:

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

Порядок реакции, в принципе, может принимать любые значения, даже дробные и отрицательные. В частном случае, когда реакция является *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 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:

$$\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \qquad (7.5)$$

где γ = 2 − 4 − *температурный коэффициент Вант-Гоффа*; υ_2 и υ_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:

$$k = Ae^{-\mathrm{E_a}/\mathrm{R}T}. \qquad (7.6)$$

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.

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:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow S\downarrow + Na_2SO_4 + \boxed{H_2SO_4}\ ^{1} \qquad (7.7)$$

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

$$\upsilon = \frac{dC_S}{d\tau} \approx \frac{\Delta C_S}{\Delta\tau}, \qquad (7.8)$$

[1] H_2SO_3 – неустойчивая кислота, разлагающаяся с выделением SO_2.

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

$$\upsilon_{ср} = \frac{\Delta C_S}{\Delta\tau} \approx k C^{n_{Na_2S_2O_3}}_{Na_2S_2O_3ср} C^{n_{H_2SO_4}}_{H_2SO_4ср}. \qquad (7.9)$$

Если за время $\Delta\tau$ изменение концентрации каждого из исходных веществ незначительно по сравнению с его начальной (исходной) концентрацией, т.е. если $\left|\Delta C_{Na_2S_2O_3}\right| << C_{Na_2S_2O_3исх}$ и $\left|\Delta C_{H_2SO_4}\right| = \left|\Delta C_{Na_2S_2O_3}\right| << C_{H_2SO_4исх}$, то средние концентрации примерно равны начальным (исходным) и тогда из (7.9) следует:

$$\frac{1}{\Delta\tau} \approx \underbrace{\left(\frac{k}{\Delta C_S}\right)}_{k_{отн}} C^{n_{Na_2S_2O_3}}_{Na_2S_2O_3исх} C^{n_{H_2SO_4}}_{H_2SO_4исх}. \qquad (7.10)$$

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. $C_{H_2SO_4исх} = C_{H_2SO_4исх.фикс}$=const) и проводят реакцию при различных исходных концентрациях другого компонента ($Na_2S_2O_3$), каждый раз отмечая время, необходимое для выделения одного и того же количества серы ($\Delta C_S = \Delta C_{S\ фикс}$ = const). В этих условиях уравнение (7.10) принимает вид:

$$\frac{1}{\Delta\tau} \approx \underbrace{\left(\frac{k}{\Delta C_{Sфикс}} \cdot C^{n_{H_2SO_4}}_{H_2SO_4исх.фикс}\right)}_{k_1'=const} \cdot C^{n_{Na_2S_2O_3}}_{Na_2S_2O_3исх} = k' C^{n_{Na_2S_2O_3}}_{Na_2S_2O_3исх}. \qquad (7.11)$$

Для определения $n_{Na_2S_2O_3}$ и k' строят зависимость величины ($1/\Delta\tau$), называемой относительной скоростью ($\upsilon_{отн}$), от исходной концентрации $Na_2S_2O_3$ ($C_{исх}$). Если эта зависимость линейна (рис.

7.1, прямая «а»), то порядок равен единице ($n_{Na_2S_2O_3} = 1$), а k' определяется тангенсом угла наклона прямой «а» к оси абсцисс:

$$k' = \frac{1/\Delta\tau_1}{C_{исх1}} = \mathrm{tg}\,\alpha\,. \quad (7.12)$$

Если же зависимость $(1/\Delta\tau)=f(C_{исх})$ не линейна (см. рис. 7.1, кривая «б»), то порядок не равен единице. В этом случае используют логарифмическую форму уравнения (7.11)

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

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

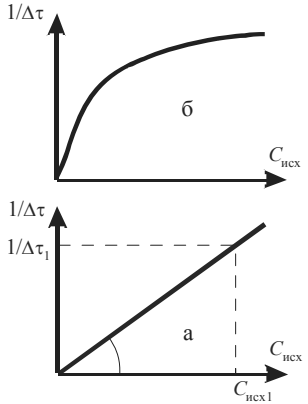


Рис. 7.1. Зависимость относительной скорости реакции $(1/\Delta\tau)$, от исходной концентрации $C_{исх}$: а) n=1; б) n<1

$$n = \frac{\lg(1/\Delta\tau_2) - \lg(1/\Delta\tau_1)}{\lg C_{исх2} - \lg C_{исх1}} = \mathrm{tg}\,\beta\,, \quad (7.13)$$

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

После того как определен порядок по одному из компонентов ($Na_2S_2O_3$), приступают к определению порядка по другому компоненту (H_2SO_4), для чего проводят аналогичные опыты с той лишь разницей, что фиксируют исходную концентрацию $Na_2S_2O_3$, а изменяют исходную концентрацию H_2SO_4, используя для расчетов уравнение (7.14)

$$\frac{1}{\Delta\tau} \approx \underbrace{\left(\frac{k}{\Delta C_S}\cdot C^{n_{Na_2S_2O_3}}_{Na_2S_2O_3 исх.фикс}\right)}_{k'_2=\mathrm{const}} \cdot C^{n_{H_2SO_4}}_{H_2SO_4 исх} = k'' C^{n_{H_2SO_4}}_{H_2SO_4 исх}\,. \quad (7.14)$$

После определения k'_1, k'_2, $n_{Na_2S_2O_3}$, $n_{H_2SO_4}$ вычисляют относительную константу скорости $k_{отн}$:

$$k_{\text{отн}} = \frac{k_1'}{c^{n_{H_2SO_4}}_{H_2SO_4\text{исх.фикс}}} \quad (7.15) \quad \text{или} \quad k_{\text{отн}} = \frac{k_2'}{c^{n_{Na_2S_2O_3}}_{Na_2S_2O_3\text{исх.фикс}}}. \quad (7.15а)$$

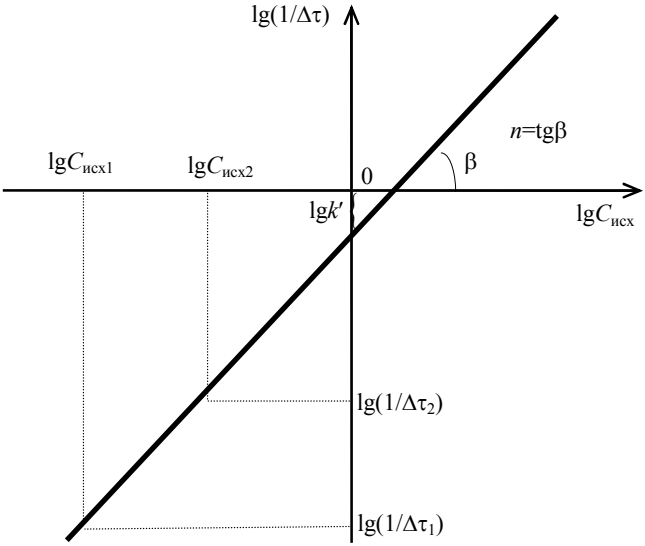


Рис. 7.2. Зависимость логарифма относительной скорости реакции $\lg(1/\Delta\tau)$ от логарифма исходной концентрации $\lg C_{\text{исх}}$

Полученные экспериментально величины $k_{\text{отн}}$, $n_{Na_2S_2O_3}$ $n_{H_2SO_4}$ используют для записи кинетического уравнения.

Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации тиосульфата натрия

Выполнение опыта

1. Пользуясь настенным термометром, определите температуру в помещении.

2. 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 влияющей 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.
3. Пользуясь бюретками, налейте в пробирки №№ 1,2,3,4 соответственно 9,7,5,3 мл раствора $Na_2S_2O_3$, после чего добавьте в эти пробирки 0,2,4,6 мл H_2O.
4. В стакан налейте из бюретки 1 мл раствора H_2SO_4.
5. Поставьте стакан на разлинованную бумагу, влейте в него раствор $Na_2S_2O_3$ из пробирки № 1 и одновременно включите секундомер. Отметьте время ($\Delta\tau$), когда линии на бумаге, рассматриваемой сквозь реакционную смесь, станут неразличимыми из-за помутнения реакционной смеси (рис. 7.3).

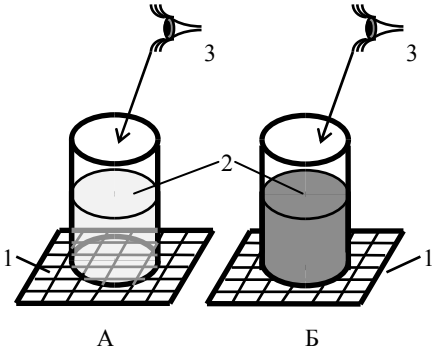


Рис. 7.3. Система реагирующих веществ:
А − в начальный момент времени, когда линии на бумаге (1), рассматриваемой сквозь реакционную смесь (2), различимы глазом (3);
Б − спустя время $\Delta\tau$, когда линии становятся неразличимыми из-за помутнения реакционной смеси

6. Вылейте реакционную смесь в емкость для слива, установленную в вытяжном шкафу.
7. Стакан ополосните водой, имеющей комнатную температуру. **НЕ РЕКОМЕНДУЕТСЯ** использовать холодную водопроводную воду.
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

Номер пробирки	1	2	3	4
$V_{Na_2S_2O_3}$, мл	9	7	5	3
V_{H_2O}, мл	0	2	4	6
$V_{общ} = V_{Na_2S_2O_3} + V_{H_2O} + V_{H_2SO_4}$, мл	10	10	10	10
$C_{Na_2S_2O_3исх} = \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{общ}}$, усл. ед.	0,9	0,7	0,5	0,3
$C_{H_2SO_4исх.фикс} = \frac{V_{H_2SO_4}}{V_{общ}}$, усл. ед.	0,1	0,1	0,1	0,1
Время до помутнения Δτ, с				
Относительная скорость (1/Δτ), $с^{-1}$				

3. Постройте график зависимости $(1/\Delta\tau) = f(C_{Na_2S_2O_3исх})$, не забыв нанести точку (1/Δτ)=0 при $C_{Na_2S_2O_3исх} = 0$. Рекомендуемый масштаб: для (1/Δτ) - 0.01 $с^{-1}$ на 1 см, для $C_{Na_2S_2O_3исх}$ – 0.1 усл. ед. на 1 см.
4. По виду графика $(1/\Delta\tau) = f(C_{Na_2S_2O_3исх})$ сделайте вывод о том, равен ли частный порядок по $Na_2S_2O_3$ единице (см. рис. 7.1).
5. Если это так, определите константу k_1', используя уравнение (7.12) и рис. 7.1 (прямая «а»).

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 «Зависимость ско-

рости 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 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 ($\Delta\tau$), 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, установленную в вытяжном шкафу.
6. Вымойте стакан, соблюдая условия, оговоренные в п.2 опыта «Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации тиосульфата натрия».
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 $(1/\Delta\tau) = f(C_{H_2SO_4 исх})$, не забыв нанести точку $(1/\Delta\tau)=0$ при $C_{H_2SO_4 исх} = 0$. Рекомендуемый масштаб: для $(1/\Delta\tau)$ – 0,01 $с^{-1}$ на 1 см, для $C_{H_2SO_4 исх}$ – 0,05 усл. ед. на 1 см. Убедитесь, что зависимость $(1/\Delta\tau) = f(C_{H_2SO_4 исх})$ не является линейной.
3. Постройте график зависимости $\lg(1/\Delta\tau) = f(\lg C_{H_2SO_4 исх})$. Рекомендуемый масштаб: для $\lg(1/\Delta\tau)$ – 0,1 ед. на 1 см, для $\lg C_{H_2SO_4 исх}$ – 0,1 ед. на 1 см.
4. Используя график $\lg(1/\Delta\tau) = f(\lg C_{H_2SO_4 исх})$, определите константу k_2' и частный порядок реакции по H_2SO_4 (см. рис. 7.2 и уравнение (7.13)).

Таблица 7.2

Номер пробирки	1	2	3	4	5
V_{H_2O}, мл	0	1	2	3	4
$V_{H_2SO_4}$, мл	5	4	3	2	1
$V_{общ} = V_{H_2O} + V_{H_2SO_4} + V_{Na_2S_2O_3}$, мл	10	10	10	10	10
$C_{H_2SO_4 исх} = \frac{V_{H_2SO_4}}{V_{общ}}$, усл. ед.	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$C_{Na_2S_2O_3 исх.фикс} = \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{общ}}$, усл. ед.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Время до помутнения $\Delta\tau$, с					
Относительная скорость ($1/\Delta\tau$), $с^{-1}$					
$\lg C_{H_2SO_4 исх}$					
$\lg(1/\Delta\tau)$					

Кинетическое уравнение реакции и его проверка

Выполнение опыта

1. Тщательно вымойте пробирки и стакан в соответствии с рекомендациями, приведенными в п. 2 опыта «Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации тиосульфата натрия».
2. Получите у преподавателя задание, какие объемы $Na_2S_2O_3$, H_2SO_4 и H_2O нужно использовать для проведения реакции с целью проверки кинетического уравнения, получаемого при обработке результатов опытов 7.1 («Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации тиосульфата натрия» и «Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации серной кислоты»). Внесите эти значения в табл. 7.3. Рассчитайте относительные концентрации реагентов

$$C_{i\ исх} = \frac{V_i}{V_{общ}} = \frac{V_i}{V_{Na_2S_2O_3} + V_{H_2SO_4} + V_{H_2O}}$$

и полученные значения внесите в табл. 7.3 и 7.5.

3. Налейте в стакан из соответствующих бюреток воду (H_2O) и раствор серной кислоты (H_2SO_4), а в пробирку – раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) в объемах, указанных преподавателем.
4. Поставьте стакан на разлинованную бумагу, влейте в него раствор из пробирки и одновременно включите секундомер. Отметьте время ($\Delta\tau$), 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 и 7.5.
5. Вылейте реакционную смесь в емкость для слива, установленную в вытяжном шкафу.
6. Вымойте стакан.
7. Внесите результаты опытов 7.1 («Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации тиосульфата натрия» и «Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации серной кислоты») в табл. 7.4. Рассчитайте значения относительной константы скорости реакции по условным константам k_1' и k_2', полученным в опытах 7.1 при постоянстве концентрации одного из реагентов. Внесите полученные значения в табл. 7.4 и 7.5.
8. Запишите кинетическое уравнение реакции.
9. Определите относительную скорость реакции в опыте «Кинетическое уравнение реакции и его проверка», подставив в полученное кинетическое уравнение (см. п. 8) концентрации $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4, использованные при его проверке (значения концентраций – см. табл. 7.3, 7.5, расчет концентраций – п. 2). Внесите полученное значение скорости в табл. 7.5.
10. По времени $\Delta\tau$, затраченному на проведение реакции в опыте опыте «Кинетическое уравнение реакции и его проверка» (см. п. 4), определите относительную скорость и внесите полученное значение в табл. 7.5.
11. Сравните значения относительной скорости, рассчитанной по кинетическому уравнению (п. 9) и определенному экспериментально (п. 10)

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	$V_{Na_2S_2O_3}$	
	$V_{H_2SO_4}$	
	V_{H_2O}	
	$V_{общ} = V_{Na_2S_2O_3} + V_{H_2SO_4} + V_{H_2O}$	
Концентрации, отн. ед.	$C_{Na_2S_2O_3\ исх} = \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{общ}}$	
	$C_{H_2SO_4\ исх} = \frac{V_{H_2SO_4}}{V_{общ}}$	
Время до помутнения, с	$\Delta\tau$	

2. Внесите в табл. 7.4 результаты опытов 7.1.

Таблица 7.4

Составление кинетического уравнения

Из опыта 7.1 «Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации тиосульфата натрия»			Из опыта 7.1 «Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации серной кислоты»			$k_{отн}$
k_1'	$n_{Na_2S_2O_3}$	$C_{H_2SO_4 исх.фикс}$	k_2'	$n_{H_2SO_4}$	$C_{Na_2S_2O_3 исх.фикс}$	
						1) Через k'_1 - ...; 2) Через k'_2 - ...; 3) Среднее - ...

3. Пользуясь табл. 7.4, по уравнениям (7.15) и (7.15а) определите $k_{отн}$ через k'_1, полученную в опыте 7.1 («Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации тиосульфата на-

трия», и через k'_2, полученную в опыте 7.1 («Зависимость скорости реакции образования серы от концентрации серной кислоты») и вычислите среднее значение $k_{отн}$.

4. Запишите кинетическое уравнение (или ЗДМ) для реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой в виде

$$v_{отн} = k_{отн} C_{Na_2S_2O_3}^{n_{Na_2S_2O_3}} C_{H_2SO_4}^{n_{H_2SO_4}} = \cdots C_{\ddot{N}a_2S_2O_3} C_{\ddot{H}_2SO_4},$$

подставив вместо точек полученные значения относительной константы ($k_{отн}$) и частных порядков по $Na_2S_2O_3$ ($n_{Na_2S_2O_3}$) и по H_2SO_4 ($n_{H_2SO_4}$).

5. Укажите чему равен общий порядок n = … (см. уравнение (7.4)).Сопоставив частные порядки со стехиометрическими коэффициентами, сделайте вывод о механизме реакции (простая или сложная).
6. Внесите в таблицу 7.5 данные, необходимые для проверки кинетического уравнения.

Таблица 7.5

Проверка кинетического уравнения

Концентрации, отн. ед. (см. табл. 1.3)	$C_{Na_2S_2O_3\ исх}$	
	$C_{H_2SO_4\ исх}$	
Время до помутнения, с (см. табл. 1.3)	$\Delta\tau$	
Условная константа скорости и частные и общий порядки реакции (см. табл. 1.4)	$k_{отн}$	
	$n_{Na_2S_2O_3}$	
	$n_{H_2SO_4}$	
	$n = n_{Na_2S_2O_3} + n_{H_2SO_4}$	
Относительная скорость $v_{отн}$, $с^{-1}$	Экспериментальная, $v_{эксп} = \frac{1}{\Delta\tau}$	
	Рассчитанная по кинетическому уравнению, $v_{отн} = k_{отн} C_{Na_2S_2O_3}^{n_{Na_2S_2O_3}} C_{H_2SO_4}^{n_{H_2SO_4}}$	
	Относительная погрешность, $\frac{\lvert v_{расч} - v_{эксп} \rvert}{v_{эксп}} \cdot 100\ \%$	

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 $\Delta\tau$, полученной при проведении опыта 1.3,
$$v_{\text{отн}} = \frac{1}{\Delta\tau}.$$
9. Сравните значения относительной скорости, полученные по пп. 7, 8, и рассчитайте относительную погрешность.

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

$$\gamma = \left(\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1}\right)^{10/(T_2 - T_1)} = \left(\frac{1/\Delta\tau_2}{1/\Delta\tau_1}\right)^{10/(T_2 - T_1)} = \left(\frac{\Delta\tau_1}{\Delta\tau_2}\right)^{10/(T_2 - T_1)} \quad (7.16)$$

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):

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

откуда $E_a = -R\,\mathrm{tg}\,\alpha$. (7.17)

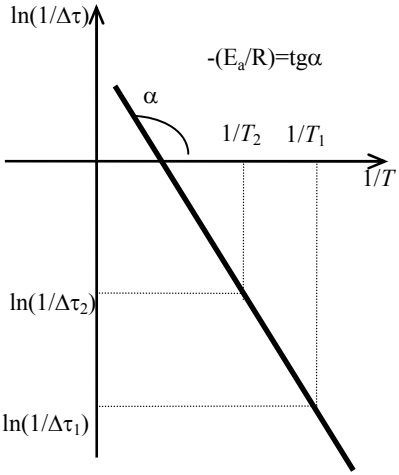


Рис. 7.4. Влияние температуры реакционной смеси на скорость реакции

Выполнение опыта

1. Пользуясь настенным термометром, определите температуру в помещении.
2. Тщательно вымойте пробирки и ячейки (рис. 7.5), не отсоединяя их от термостатов, придерживаясь рекомендаций, приведенных в п.2 опыта 7.1.
3. В четыре пробирки (№№ 1,3,5,7) налейте из бюреток по 2 мл раствора $Na_2S_2O_3$ 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 °С, пробирки №№ 5,6 – в термостат на 40 °С, пробирки №№ 7,8 – в термостат на 50 °С и прогрейте не менее 10 мин. Во время прогревания проделайте опыт при комнатной температуре (см. п. 5).
5. Установите ячейку, не подсоединенную к термостату, на разлинованную бумагу, влейте в нее содержимое пробирок №№ 1,2, находящихся при комнатной температуре, и одновременно включите секундомер. Отметьте время ($\Delta\tau$), когда линии на бумаге, рассматриваемой сквозь налитую в ячейку реакционную смесь, станут неразличимыми из-за помутнения реакционной смеси (рис. 7.6).

6. Сразу после завершения опыта вылейте реакционную смесь в стакан с раствором щелочи[1], установленный в вытяжном шкафу; вымойте ячейку водой, имеющей комнатную температуру.
7. После завершения прогревания аналогичным образом проведите опыты при температурах 30, 40 и 50 °С, для чего используйте ячейки, подсоединенные к соответствующим термостатам.

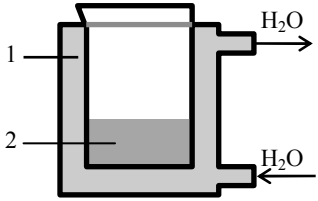


Рис. 7.5. Ячейка для определения температурной зависимости скорости реакции с циркулирующей внутри ячейки водой (1), предназначенной для термостатирования реакционной смеси (2), налитой непосредственно в ячейку

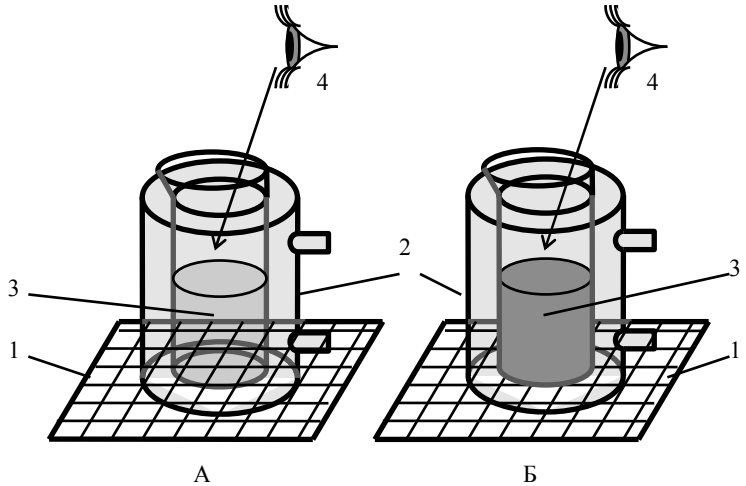


Рис. 7.6. Система реагирующих веществ:
А – в начальный момент времени, когда линии на бумаге (1), рассматриваемой сквозь налитую в ячейку (2) реакционную смесь (3), различимы глазом;
Б – спустя время $\Delta\tau$, когда линии становятся неразличимыми из-за помутнения реакционной смеси

Сразу после окончания опыта, не отсоединяя ячейку от термостата, перелейте реакционную смесь из ячейки в стакан с раствором ще-

[1] Щелочь необходима для поглощения SO_2, выделяющегося при разложении продукта реакции H_2SO_3.

лочи, 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.
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 $(1/T)$ – $(5\cdot10^{-5})$ $(K)^{-1}$ 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)).

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	
$V_{Na_2S_2O_3}$, мл	2	0	2	0	2	0	2	0
$V_{H_2SO_4}$, мл	0	1	0	1	0	1	0	1
V_{H_2O}, мл	3	4	3	4	3	4	3	4
Время до помутнения $\Delta\tau$, с								
Относительная скорость $(1/\Delta\tau)$, c^{-1}								
$\ln(1/\Delta\tau)$								
$1/T$, $(K)^{-1}$								

ОПЫТ 7.3. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ПРИСУТСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

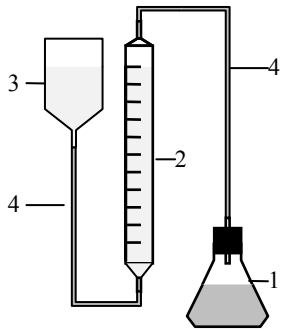


Рис. 7.7. Газометрическая установка для измерения объема выделяющегося газа:
1 – реакционная колба;
2 – измерительная бюретка;
3 – уравнительный сосуд;
4 – соединительный шланг

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

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2. \quad (7.18)$$

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 бюретке[1]. 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 ката-

[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*».

лизаторов A, B и C каталитическая активность убывает, поскольку $tg\alpha > tg\beta > tg\gamma$ (см. рис. 7.8).

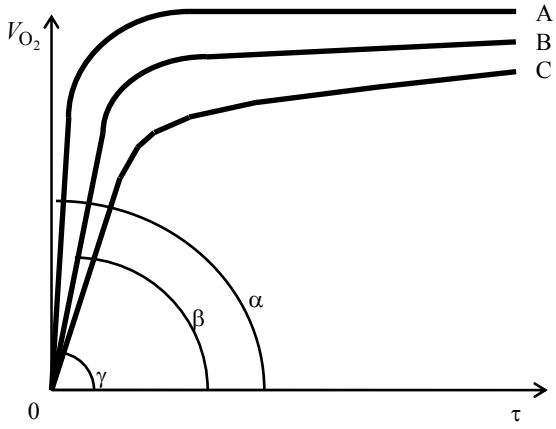


Рис. 7.8. Зависимость объема кислорода V_{O_2}, выделяющегося при разложении H_2O_2, от времени при использовании разных катализаторов (A, B, C)

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.

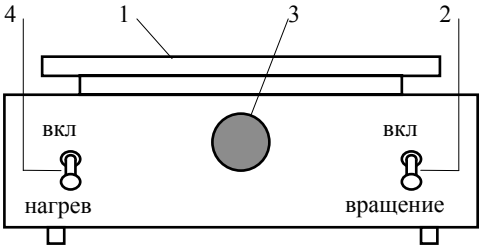


Рис. 7.9. Магнитная мешалка:
1 – рабочая поверхность;
2 – тумблер включения вращения;
3 – ручка регулирования скорости вращения;
4 – тумблер включения нагрева

5. Изучите влияние указанных преподавателем реагентов на скорость разложения H_2O_2. Для этого промойте колбу, поместите в нее перемешивающий стержень, добавьте изучаемый реагент[1] 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_τ) при τ = 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 со-

[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.

держимое колбы в пробирку и оставьте до полного исчезновения пузырьков газа (примерно на 15 – 30 мин). Это необходимо, чтобы выяснить, 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	τ=0				
	τ=0,5 мин				
	τ=1,0 мин				
	τ=2,0 мин				
Объем кислорода $V_{O_2} = (V_\tau - V_{\tau=0})$, мл	τ=0	0	0	0	0
	τ=0,5 мин	0			
	τ=1,0 мин	0			
	τ=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 $V_{O_2} = f(\tau)$ для всех случаев на одном графике.

4. На основании зависимостей $V_{O_2} = f(\tau)$ отметьте, какие из изученных реагентов ускоряют выделение кислорода.
5. 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.
6. Если выявлено несколько катализаторов, укажите, какой из них обладает наибольшей каталитической активностью, для чего сопоставьте крутизну начальных участков кривых $V_{O_2} = f(\tau)$ (см. рис. 7.8).

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 катализатором? К каким по механизму реакциям (простым или сложным) относятся каталитические реакции?

Работа 8

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель работы: ознакомление с окислительно-восстановительными свойствами элементов и их соединений; освоение методики составления уравнений окислительно-восстановительных реакций (ОВР) и определения направления ОВР.

Приборы и реактивы: стеклянные 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 $\overset{-1}{Cl}$, $\overset{0}{Cl}$, $\overset{+1}{Cl}$, $\overset{+3}{Cl}$, $\overset{+5}{Cl}$, $\overset{+7}{Cl}$.

Высшая степень окисления элементов обычно соответствует номеру группы. Исключение составляют фтор, кислород, d-элементы первой и восьмой групп, а также 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

$$Cu + 2FeCl_3 \rightarrow CuCl_2 + 2FeCl_2$$

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

$$\overset{-3}{(NH_4)_2}\overset{+6}{Cr_2}O_7 \xrightarrow{t} \overset{0}{N_2} + \overset{+3}{Cr_2}O_3 + 4H_2O.$$

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:

$$\overset{0}{Cl_2} + H_2O \rightarrow \overset{-1}{HCl} + \overset{+1}{HClO}$$

$$4\overset{+5}{KClO_3} \xrightarrow{t} 3\overset{+7}{KClO_4} + \overset{-1}{KCl}.$$

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 $E_{ср}$. 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 электроотрицательно-

сти. 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 p-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:***

$$E = E^{o} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}} ,$$

где E^0 – стандартное значение потенциала при $a_{ок} = a_{вос} = 1$ моль/л; $a_{ок}$, $a_{вос}$ – 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^+, то потенциал системы зависит в этом случае не только от отношения активностей окисленной и восстановленной форм, но и от активности ионов H^+, которая возводится при этом в соответствующую степень. Так, потенциал системы

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

может быть найден по формуле:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}} .$$

В большинстве случаев для ориентировочных расчетов можно использовать стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, приведенные в литературе [4].

При составлении уравнений ОВР применяются ***методы электронного баланса и электронно-ионный***.

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:

$$\overset{0}{Cr} + \overset{0}{O_2} \rightarrow \overset{+3}{Cr}\overset{-2}{_2O_3}$$

$$\overset{0}{Cr} - 3e^- \rightarrow \overset{+3}{Cr} \quad \Big| \quad \times 4 \ - \text{окисление}$$

$$\overset{0}{O_2} + 4e^- \rightarrow \overset{-2}{2O} \quad \Big| \quad \times 3 \ - \text{восстановление}$$

$$4Cr + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3 \qquad - \text{суммарное уравнение}$$

Для процессов, протекающих с участием ионов, применяется ***электронно-ионный метод***. По данному методу составляют уравнения (полуреакции) для окисления и восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. Такие полуреакции приводятся в таблицах стандартных окислительно-восстановительных потенциалов [9] 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

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$$

Составим уравнения полуреакций для процессов восстановления и окисления:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	x2 − восстановление
$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	x5 − окисление

$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$ − 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:

$$2KMnO_4+5Na_2SO_3+3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4+5Na_2SO_4+K_2SO_4+3H_2O.$$

Направление ОВР определяют термодинамическим методом. На основании табличных значений $\Delta G^0_{обр}$ рассчитывают ΔG^0 реакции, и если она меньше нуля ($\Delta G^0 < 0$), то реакция протекает в прямом направлении.

О направлении ОВР, протекающих в водных растворах при обычной температуре, можно судить ***по стандартным электродным потенциалам окислителя $E^0_{ок}$ и восстановителя $E^0_{вос}$.***

П р и м е р.

$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$

$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ | x 2 $\quad E^{o}_{ок} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77$ В

$Cu^{o} - 2e^{-} \rightarrow Cu^{2+}$ | x 1 $\quad E^{o}_{вос} = E^{o}_{Cu^{2+}/Cu^{o}} = +0,34$ В

1. Электродвижущая сила реакции $E_{ОВР} = E^{0}_{ок} - E^{0}_{вос} = 0,43$В.
2. Энергия Гиббса реакции

$\Delta G^{0} = \Delta G^{0}_{обр}(Cu^{2+}) + 2\Delta G^{0}_{обр}(Fe^{2+}) - 2\Delta G^{0}_{обр}(Fe^{3+}) = 65,56 +$
$+ 2\cdot(-84,88) - 2\cdot(-10,53) = -83,14$ кДж.

ОВР идет в прямом направлении, если $\Delta G^{0} < 0$, а $E^{0}_{ОВР} > 0$, так как величины эти связаны между собой соотношением:

$$\Delta G^{0} = - nFE^{O}_{ОВР} = -96500\cdot nE^{o}_{ОВР} \text{ Дж},$$

где n – число молей электронов, участвующих в реакции;

$F = 96500$ Кл – число Фарадея.

Следовательно, $\Delta G^{0} = - 96500\cdot 2\cdot 0,43 = - 83000$ Дж.

Константа равновесия ОВР связана с ЭДС ОВР соотношением:

$$\lg K = \frac{nFE^{o}_{ОВР}}{2,3RT} = \frac{nE^{o}_{ОВР}}{0,059},$$

где $0,059 = \dfrac{2,3RT}{F}$ 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 $E^{0}_{ок/вос}$ (p-элементы VI и VII групп, наиболее активны фтор, кислород, хлор);

− соединения, в которых атомы имеют наивысшую положительную степень окисления и большие $E^0_{ок/вос}$ (оксиды, соли, кислоты и т.п.).

П р и м е р.

N_2O_5	HNO_3	KNO_3
Mn_2O_7	$HMnO_4$	$KMnO_4$
Bi_2O_5	$BiO(OH)_3$	$NaBiO_3$

Выполнение опыта

Проведите капельным методом реакцию образования осадка дигидроксида марганца $Mn(OH)_2$. Наблюдайте 3−5 мин за изменением цвета осадка в результате окисления дигидроксида марганца до тетрагидроксида марганца кислородом воздуха:

1) $MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow ...$
   $Mn(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow ...$

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) $Cr_2(SO_4)_3$:

2) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow ...$

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

1) $MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{белый}}{Mn(OH)_2\downarrow} + Na_2SO_4$

$2Mn(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{коричневый}}{2Mn(OH)_4\downarrow}$

$\overset{0}{O_2} + 4e^- \rightarrow 2\overset{-2}{O}$ | x 1 (молекула O_2^0 – окислитель)

$Mn^{2+} - 2e^- \rightarrow \overset{+4}{Mn}$ | x 2 (ион Mn^{2+} – восстановитель)

2) $\underset{\text{оранжевый}}{K_2Cr_2O_7} + 4H_2SO_4 + 3Na_2SO_3 \rightarrow \underset{\text{зеленый}}{Cr_2(SO_4)_3} + K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | x1 ($Cr_2O_7^{2-}$ – окислитель)

$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$ | x3 (SO_3^{2-} – восстановитель)

$\underset{\text{оранжевый}}{Cr_2O_7^{2-}} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \rightarrow \underset{\text{зеленый}}{2Cr^{3+}} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$ – ионно-молекулярное уравнение

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 $E^0_{ок/вос}$, например:

$$\overset{-3}{NH_3},\quad \overset{-2}{H_2S},\quad \overset{-1}{HCl},\quad \overset{+2}{SnCl_2},\quad \overset{+2}{CrCl_2}.$$

Выполнение опыта

На пластинку положите кусочки металлов (цинка, меди) и капните на них по одной капле 1 М раствора серной кислоты. Отметьте наблюдения.

1) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $Cu + H_2SO_4 \rightarrow$

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.

3) $CuSO_4 + KI \xrightarrow{H_2SO_4}$

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).

Таблица 8.1

Окислители	Окислители и восстановители	Восстановители
$H\overset{+5}{\underline{N}}O_3$ $H_2\overset{+6}{\underline{S}}O_4$ $K\overset{+7}{\underline{Mn}}O_4$ $\overset{0}{\underline{O_2}}$	$\overset{+4}{\underline{N}}O_2$, $H\overset{+3}{\underline{N}}O_2$, $\overset{+2}{\underline{N}}O$, $\overset{0}{\underline{N_2}}$ $H_2\overset{+4}{\underline{S}}O_3$, $\overset{0}{\underline{S}}$ $K_2\overset{+6}{\underline{Mn}}O_4$, $\overset{+4}{\underline{Mn}}O_2$, $\overset{+2}{\underline{Mn}}O$ $H_2\overset{-1}{\underline{O_2}}$	$\overset{-3}{\underline{N}}H_3$ $H_2\overset{-2}{\underline{S}}$ $\overset{0}{\underline{Mn}}$ $H_2\overset{-2}{\underline{O}}$ Восстановитель (только с F_2)

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.

1) $NaNO_2 + H_2SO_4 + KMnO_4 \rightarrow MnSO_4 + \ldots$
2) $NaNO_2 + H_2SO_4 + KI \rightarrow I_2 + \ldots$
3) $H_2O_2 + H_2SO_4 + KMnO_4 \rightarrow MnSO_4 + \ldots$
4) $H_2O_2 + H_2SO_4 + KI \rightarrow I_2 + \ldots$

Наблюдайте происходящие явления: изменение окраски, выделение газа. Докажите образование иода I_2 в реакциях с иодидом калия KI, для этого используйте раствор крахмала.

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. Определите с помощью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов [4] направление процессов, рассчитайте энергию Гиббса.

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

$$As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O \longrightarrow As_2O_5 + 4HI$$

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:

pH<7 $\quad MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E^o_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1{,}52 \text{ В};$$

pH>7 $\quad MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$

$$E^o_{MnO_4^- / MnO_4^{2-}} = 0{,}56 \text{ В}.$$

Выполнение опыта

Реакцию восстановления перманганата калия сульфитом натрия в разных средах (pH = 7; pH < 7; pH > 7) проведите капельным методом. ***Манганат калия K_2MnO_4 для реакции получите сами, выполнив реакцию (3) дважды:***

1) $KMnO_4 + H_2SO_4 + Na_2SO_3 \xrightarrow{pH<7} MnSO_4 + \ldots$

2) $KMnO_4 + H_2O + Na_2SO_3 \xrightarrow{pH=7} MnO_2\downarrow + \ldots$

3) $KMnO_4 + KOH + Na_2SO_3 \xrightarrow{pH>7} \mathbf{K_2MnO_4} + \ldots$

4) $\mathbf{K_2MnO_4} + H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + KMnO_4 + \ldots$

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. При разбавлении раствора (реакция 4) происходит процесс разложения манганата калия в результате реакции диспропорционирования.

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. Значения окислительно-восстановительных потенциалов для реакции, протекающей в нейтральной среде, рассчитайте, используя уравнение Нернста.

Для потенциала окислителя:

$$E_{ок} = E^{o}_{MnO_4^-/MnO_2} - \frac{0{,}059}{z}\lg a^4_{OH^-} = 0{,}6 + \frac{0{,}059 \cdot 4}{3}(14 - pH)$$

в полуреакции $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2\downarrow + 4OH^-$.

Для потенциала восстановителя:

$$E_{вос} = E^{o}_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} - \frac{0{,}059}{z}\lg a^2_{OH^-} = -0{,}93 + \frac{0{,}059 \cdot 2}{2}(14 - pH)$$

в полуреакции $SO_3^{2-} - 2e^- + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$.

3. В какой среде наиболее активен $KMnO_4$ как окислитель, а Na_2SO_3 как восстановитель? Ответ поясните, используя значения стандартных электродных потенциалов.

4. В какой среде реакция $KMnO_4$ с Na_2SO_3 протекает наиболее полно? Ответ поясните, используя значения констант равновесия для процессов, протекающих в разных средах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными, и к какому типу реакций они относятся:

$$KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$$
$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH \rightarrow 4NaBO_2 + H_2O$$
$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$
$$H_2Se_2O_3 + 4HI \rightarrow 2Se + 2I_2 + 3H_2O?$$

2. Какие из реакций пойдут в прямом направлении:

$Cl_2 + KBr \rightarrow \ldots$	$Zn + Pb(NO_3)_2 \rightarrow \ldots$
$I_2 + KCl \rightarrow \ldots$	$Cu + Pb(NO_3)_2 \rightarrow \ldots$
$F_2 + H_2O \rightarrow \ldots$	$Cu + H_2O \rightarrow \ldots$?

3. Укажите атом-окислитель и его степень окисления в веществах:

H_2SO_4 – разбавленная	HNO_3 – разбавленная
H_2SO_4 – концентрированная	HNO_3 – концентрированная
$HClO_4$	$KMnO_4$
H_2O_2	$NaBiO_3$
PbO_2	$K_2Cr_2O_7$

4. Определите устойчивую степень окисления элементов семейства железа на основании анализа значения ΔG^0 для реакций:

$$Fe(OH)_2 + 1/4O_2 + 1/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \qquad \Delta G^0 = -88{,}9 \text{ кДж}$$

$$Co(OH)_2 + 1/4O_2 + 1/2H_2O \rightarrow Co(OH)_3 \qquad \Delta G^0 = -22{,}7 \text{ кДж}$$

$$Ni(OH)_2 + 1/4O_2 + 1/2H_2O \rightarrow Ni(OH)_3 \qquad \Delta G^0 = +22{,}0 \text{ кДж}$$

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), гексациано(II) феррат 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 $10 \div 10^3$ м^2 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 определённым 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). При-

чём осуществляться данные методы могут либо механическими, либо химическими способами.

Процесс образования мицеллы и её строение можно изобразить следующей схемой.

Рассмотрим образование золя гидроксида алюминия.

1. Получение частиц дисперсной фазы размером $10^{-7} \div 10^{-9}$м:

$$AlCl_3 + 3H_2O \xrightarrow[\text{гидролиз}]{t^{o}C} Al(OH)_3\downarrow + 3HCl.$$

В результате гидролиза образуются отдельные молекулы $Al(OH)_3$, которые затем объединяются и дают частицы коллоидного размера − ***конденсационный метод***.

2. Адсорбция ионов поверхностью, образование мицеллы:

$$\underset{\text{дисперсная фаза}}{m Al(OH)_3\downarrow} + \underset{\text{дисперсионная среда}}{n\, AlCl_3(\text{р-р})} \rightarrow$$

$$\{[m Al(OH)_3] \cdot n Al^{3+} \cdot x Cl^{-}\}^{(3n-x)+} \cdot (3n-x) Cl^{-},$$

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, прочно связанных с ядром, 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. В результате этого свойства концентрация частиц одинакова по всему объему системы. Агрегативная устойчивость обусловлена равномерным распределением частиц по объему системы 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) $Fe(OH)_3$ методом конденсации

Золь гидроксида железа(III) получают гидролизом соли $FeCl_3$. Образующиеся молекулы $Fe(OH)_3$ объединяются в агрегаты и создают ядро коллоидной частицы.

Выполнение опыта

В колбу налейте 30 мл дистиллированной воды и нагрейте ее до кипения на газовой горелке. В кипящую воду медленно по каплям прилейте 3 мл 2 % раствора хлорида железа(III) $FeCl_3$ до образования ***прозрачного*** раствора интенсивного коричнево-красного цвета. 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 $Fe(OH)_3$.

Получение золя гидроксида железа(III) методом диспергирования осадка $Fe(OH)_3$

Золь гидроксида железа(III) можно получить путем химического дробления осадка $Fe(OH)_3$, 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 $Fe(OH)_3$.

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. Сохраните раствор для опыта 9.2.

Оформление опыта

1. Напишите ионно-молекулярное уравнение реакции образования $Fe(OH)_3$.
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 $Fe(OH)_3$.

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 $K_4[Fe(CN)_6]$ образуется осадок гексацианоферрата(II) железа(III) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ с размером частиц, превышающим коллоидные размеры. Дробление (диспергирование) происходит в результате действия избытка электролита $K_4[Fe(CN)_6]$ на осадок.

Выполнение опыта

В колбу налейте 30 мл 0.0015 М раствора гексацианоферрата(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ и прилейте к нему 1 мл 1 % раствора хлорида

железа(III). Полученный коллоидный раствор тёмно-синего цвета должен быть прозрачным. Раствор сохраните для опыта 9.2.

Оформление опыта

1. Напишите ионно-молекулярное уравнение реакции, в результате которой образовалась дисперсная фаза $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

2. Напишите схему образования мицеллы. Дисперсионной средой служит раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, взятый в избытке. Назовите метод получения золя, отметьте цвет и прозрачность золя. Изобразите строение мицеллы золя $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Получение золя гексацианоферрата(II) меди(II) $Cu_2[Fe(CN)_6]$ методом диспергирования

Золь гексацианоферрата(II) меди(II) $Cu_2[Fe(CN)_6]$ получают методом химического диспергирования (пептизацией) аналогично золю берлинской лазури (см. предыдущий опыт).

Выполнение опыта

В коническую колбу налейте 30 мл 0.0015 М раствора гесацианоферрата(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ и прилейте к нему 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. Раствор сохраните для опыта 9.2.

Оформление опыта

1. Напишите уравнение обменной реакции, в результате которой образуется дисперсная фаза $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

2. Напишите схему образования мицеллы. Дисперсионной средой служит раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, взятый в избытке. Назовите метод

получения золя. Отметьте цвет и прозрачность полученного коллоидного раствора.

3. Изобразите схему строения мицеллы золя $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

ОПЫТ 9.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВ КОАГУЛЯЦИИ

Коагулирующее действие электролитов характеризуется ***порогом коагуляции*** **($C_{пор}$)**, т.е. наименьшей концентрацией электролита в коллоидном растворе, вызывающей коагуляцию:

$$C_{пор} = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл}}{V_{золя} + V_{эл}} \text{ моль/л},$$

где $C_{эл}$ – концентрация электролита, моль/л;

$V_{эл}$ – объем электролита, вызывающий коагуляцию золя, мл;

$V_{золя}$ – объем золя, мл.

Выполнение опыта

В три стаканчика 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 $Fe(OH)_3$,

в *табл. 9.2* – а) для золя $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$;

б) для золя $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

Проведите аналогичные опыты с другими электролитами.

Оформление опыта

1. Запишите результаты эксперимента в табл. 9.1 или 9.2, рассчитайте пороговые концентрации по формуле $C_{пор} = C_{эл} \cdot V_{эл} / (V_{золя} + V_{эл})$.

Таблица 9.1

№ п/п	Электролит	Концентрация, моль/л	Объем		$C_{пор}$, моль/л
			$V_{эл}$, мл	$V_{золя}$, 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 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$; б) золь $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

2. Каким образом пороговая концентрация связана с зарядом коагулирующего иона? Определите соотношение экспериментальных значений пороговых концентраций. Сравните это соотношение с теоретическим, рассчитанным для электролитов с зарядами ионов, вызывающих коагуляцию, равными 1, 2 и 3 ($C_{пор} \approx A/z^6$).

3. Какой ион (катион или анион) является коагулянтом золя, и как заряжена частица золя (положительно или отрицательно)?

4. Запишите в виде схемы процесс разрушения (коагуляции) электролитами полученного вами золя. Например, для золя гидроксида железа(III):

$$\{[m\mathrm{Fe(OH)_3}]\cdot n\mathrm{Fe^{3+}}\cdot x\mathrm{Cl^-}\}^{(3n-x)+}\cdot(3n-x)\mathrm{Cl^-} + y\mathrm{Na_2SO_4} \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\text{коричневый}}{m\mathrm{Fe(OH)_3}\downarrow} + n\mathrm{FeCl_3} + y\mathrm{Na_2SO_4}.$$

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.

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.

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 со-

ответственно 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) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. 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*** **$Cu(OH)_2$** и образования прозрачного раствора комплексной соли меди, окрашенного в фиолетовый цвет.

Для проведения ***адсорбции*** в пробирку с окрашенным раствором комплексной соли $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 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) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ и разрушения комплексного иона соляной кислотой:

$$CuSO_4 + \underset{\text{избыток}}{NH_4OH} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 + ...$$

$$Cu^{2+} + \underset{\text{избыток}}{NH_4OH} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + ...$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + NH_4 + ...$$

2. Какие наблюдения являются свидетельством адсорбции и десорбции силикагелем ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$?

Адсорбция ионов свинца

Выполнение опыта

В пробирку внесите 2-3 капли раствора нитрата свинца(II) $Pb(NO_3)_2$ и 4-6 гранул силикагеля. Пробирку энергично встряхните. Ионы Pb^{2+} в растворе бесцветны, поэтому их адсорбцию поверхностью силикагеля необходимо доказать. Для этого слейте раствор из пробирки и промойте гранулы дистиллированной водой. Воду слейте. Доказательством адсорбции ионов Pb^{2+} будет служить появление желтого окрашивания на поверхности промытых гранул силикагеля при добавлении к ним 1-2 капель раствора иодида калия KI (качественная реакция на ион свинца Pb^{2+}).

Оформление опыта

1. Зафиксируйте последовательность операций и наблюдений, доказывающую адсорбцию силикагелем ионов свинца Pb^{2+}.
2. Запишите ионно-молекулярное уравнение качественной реакции на ион Pb^{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.

Работа 10

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; 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), тиоционат 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 диоксоурана (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:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Кроме того, идет ступенчатая диссоциация комплексных ионов (как диссоциация слабых электролитов):

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows [Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3^0$$

$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} \rightleftarrows [Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3^0 \qquad \text{и т.д.,}$$

которая может быть количественно охарактеризована константами равновесия. Эти константы носят название ***ступенчатых констант нестойкости.*** Ниже приведены выражения концентрационных ступенчатых констант нестойкости комплексного иона

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, их обозначения и значения при температуре 30 °С и постоянной ионной силе раствора:

$$K_1 = \frac{C_{[Cu(NH_3)_3]^{2+}} \cdot C_{NH_3}}{C_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}} = 7{,}4 \cdot 10^{-3};$$

$$K_2 = \frac{C_{[Cu(NH_3)_2]^{2+}} \cdot C_{NH_3}}{C_{[Cu(NH_3)_3]^{2+}}} = 1{,}29 \cdot 10^{-3};$$

$$K_3 = \frac{C_{[Cu(NH_3)]^{2+}} \cdot C_{NH_3}}{C_{[Cu(NH_3)_2]^{2+}}} = 3{,}16 \cdot 10^{-4};$$

$$K_4 = \frac{C_{Cu^{2+}} \cdot C_{NH_3}}{C_{[Cu(NH_3)]^{2+}}} = 7{,}1 \cdot 10^{-5}.$$

Произведение ступенчатых констант нестойкости равно ***общей константе нестойкости,*** индекс которой показывает, из каких множителей она образовалась:

$$K_{1-4} = K_н = \frac{C_{Cu^{2+}} \cdot C^4_{NH_3}}{C_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 2{,}14 \cdot 10^{-13}.$$

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 ($K_д$, $K_н$, ПР) и условий протекания реакций:

а) $\underset{K_н=1,1\cdot10^{-3}}{K_2[Cd(NO_2)_4]} + 4HCl \rightarrow CdCl_2 + \underset{K_д=5,4\cdot10^{-4}}{4HNO_2} + 2KCl$;

б) $\underset{K_н=2,14\cdot10^{-13}}{[Cu(NH_3)_4]SO_4} + Na_2S \rightarrow \underset{ПР=6,8\cdot10^{-36}}{CuS\downarrow} + 4NH_3 + Na_2SO_4$;

в) $\underset{K_н=7,9\cdot10^{-17}}{K_3[FeF_6]} + 6KCN \rightarrow \underset{K_н=1\cdot10^{-45}}{K_3[Fe(CN)_6]} + 6KF$.

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 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ разрушится в том случае, когда $C_{Cu^{2+}эксп} \cdot C_{S^{2-}эксп} > ПР_{CuS}$.

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 $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, 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 $K_{н[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,9\cdot10^{-8}$; $ПР_{AgCl} = 1,8\cdot10^{-10}$.

Решение

С учетом разведения при сливании растворов концентрации изменились, т.е.:

$$C_{[Ag(NH_3)_2]^+эксп} = C_{[Ag(NH_3)_2]NO_3исх}/2 = 0,02/2 = 0,01 \text{ моль/л}$$

$C_{Cl^-эксп} = C_{NaClисх} = 0{,}01/2 = 0{,}005$ моль/л ,

$C_{NH_3эксп} = C_{NH_3исх} = 2/2 = 1$ моль/л .

Возможная реакция при добавлении раствора NaCl:

$[Ag(NH_3)_2]NO_3 + NaCl \rightleftarrows AgCl\downarrow + NaNO_3 + 2NH_3$.

Разрушение комплексной соли произойдет, если концентрации ионов серебра и хлора в растворе таковы, что будет выполняться условие образования осадка AgCl:

$ПК_{AgClэксп} > ПР_{AgCl}$, где $ПК_{AgClэксп} = C_{Ag^+эксп} \cdot C_{Cl^-эксп}$.

В данном выражении неизвестна концентрация ионов серебра. Ионы серебра образуются в растворе за счет диссоциации комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$, их концентрацию можно определить, используя значение константы нестойкости. Запишем уравнение диссоциации комплексного иона и выразим равновесные концентрации всех компонентов:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3 .$$

Обозначим равновесную концентрацию ионов серебра через x ($C_{Ag^+равн} = x$), тогда равновесная концентрация недиссоциированных комплексных ионов $C_{[Ag(NH_3)_2]^+равн} = 0{,}01 - x$. Равновесную концентрацию лигандов будет определять избыток NH_3, так как количеством лигандов, образующихся при диссоциации комплексного иона можно пренебречь, поскольку $K_Н$ представляет собой небольшую величину, т.е. $C_{NH_3равн} = C_{NH_3исх} = 1{,}0$ моль/л.

Запишем выражение общей константы нестойкости комплексного иона и подставим в него значения равновесных концентраций:

$$K_н = \frac{C_{Ag^+равн} \cdot C^2_{NH_3равн}}{C_{[Ag(NH_3)_2]^+равн}} = \frac{x \cdot 1^2}{0{,}01 - x} = 5{,}9 \cdot 10^{-8}.$$

Судя по величине $K_Н$, численное значение x невелико, и тогда можно принять, что $0{,}01 - x \approx 0{,}01$. В этом случае:

$$K_н = \frac{x \cdot 1^2}{0{,}01} = 5{,}9 \cdot 10^{-8} .$$

Тогда $x = 5{,}9 \cdot 10^{-10}$, т.е. $C_{Ag^+равн} = C_{Ag^+эксп} = 5{,}9 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Зная концентрации ионов серебра и хлора в растворе, проверим, выполняется ли условие образования осадка AgCl:

$$ПК_{AgClэксп} = C_{Ag^+эксп} \cdot C_{Cl^-эксп} = 5{,}9 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 2{,}95 \cdot 10^{-12}.$$

Так как $ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$, то $ПК_{AgClэксп} < ПР_{AgCl}$. 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 комплексообразователя.:

а) $2CoCl_2 + 10NH_4OH + 2NH_4Cl + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 12H_2O$;

б) $2K_2[Co(CN)_4] + Br_2 + 6KOH \rightarrow 2Co(OH)_3\downarrow + 8KCN + 2KBr$;

в) $KMnO_4 + 5K_4[Fe(CN)_6] + 4H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 5K_3[Fe(CN)_6] + 3K_2SO_4 + 4H_2O$.

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.

По свойству ступенчатой диссоциации в растворе КС отличаются от соединений типа $KAl(SO_4)_2$, которые имеют название ***двойных солей.*** Двойные соли являются сильными электролитами и в растворах диссоциируют полностью. Например,

$KAl(SO_4)_2 \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$.

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 $BaCl_2$. Наблюдайте растворение выпавшего вначале осадка амфотерного гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ с образованием комплексной соли $Na[Al(OH)_4]$:

$NH_4Al(SO_4)_2 + \underset{\text{мало}}{NaOH} \rightarrow \ldots \downarrow$

$Al(OH)_3\downarrow + \underset{\text{избыток}}{NaOH} \rightarrow \ldots$; КЧ = ...

$NH_4Al(SO_4)_2 + \underset{\text{цвет}}{BaCl_2} \rightarrow \ldots \downarrow$

2. Внесите в *пробирку* 3-4 капли раствора сульфата аммония-алюминия $NH_4Al(SO_4)_2$, добавьте туда же по каплям раствор гидроксида натрия до растворения осадка. Пробирку подогрейте. Выделяющийся газ обнаружьте: 1) по запаху; 2) по посинению красной лакмусовой бумажки, смоченной водой (бумажку следует держать над пробиркой, не касаясь стенок пробирки, во избежание попадания на нее щелочи).

$NH_4Al(SO_4)_2 + NaOH \rightarrow NH_4OH + \ldots$

$NH_4OH \xrightarrow{t} \ldots \uparrow + \ldots$; красный лакмус изменил цвет на ...

Оформление опыта

1. Составьте молекулярные уравнения проведенных реакций.
2. Отметьте, на присутствие каких ионов в растворе $NH_4Al(SO_4)_2$ указывают проведенные реакции.
3. Сделайте вывод, к каким электролитам (сильным или слабым) относятся двойные соли. Напишите уравнение электролитической диссоциации сульфата аммония-алюминия $NH_4Al(SO_4)_2$.

Образование и исследование устойчивости КС меди(II)

Выполнение опыта

1. ***Исследуйте среднюю соль*** **$CuSO_4$,** для чего проведите капельным методом следующие реакции:

$CuSO_4 + BaCl_2 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{\ldots\downarrow} + \ldots$

$CuSO_4 + Fe \rightarrow \underset{\text{цвет}}{\ldots\downarrow} + \ldots$

$CuSO_4 + NaOH \rightarrow \underset{\text{цвет}}{\ldots\downarrow} + \ldots$

$CuSO_4 + Na_2S \rightarrow \underset{\text{цвет}}{\ldots\downarrow} + \ldots$

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*** фиолетового цвета. Наблюдайте растворение выпавшего вначале осадка (отметьте его цвет) гидроксида меди(II) $Cu((OH)_2$ и изменение цвета раствора при образовании комплексной соли $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

$CuSO_4 + \underset{\text{мало}}{NH_4OH} \rightarrow \underset{\text{цвет}}{\ldots\downarrow} + \ldots$

$CuSO_4 + \underset{\text{избыток}}{NH_4OH} \rightarrow \underset{\text{цвет}}{[Cu(NH_3)_4]SO_4} + \ldots$

3. ***Исследуйте комплексную соль***, для чего проведите ***капельным методом*** следующие реакции:

$\underset{\text{цвет}}{[Cu(NH_3)_4]SO_4} + BaCl_2 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{\ldots\downarrow} + \ldots$

$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + Fe \overset{?}{\rightleftarrows} \ldots$

$\underset{\text{цвет}}{[Cu(NH_3)_4]SO_4} + NaOH \overset{?}{\rightleftarrows} \underset{\text{цвет}}{Cu(OH)_2\downarrow} + \ldots$

$\underset{\text{цвет}}{[Cu(NH_3)_4]SO_4} + Na_2S \overset{?}{\rightleftarrows} \underset{\text{цвет}}{CuS\downarrow} + \ldots + \ldots$

$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + CuSO_4$.

цвет цвет

Выполняя реакции с комплексной солью меди $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, 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 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$;
   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 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ при действии на него растворов NaOH и Na_2S. При расчете воспользуйтесь примером 10.1 и следующими данными:

$C_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}\text{исх}} = 0{,}01$ моль/л; $C_{NH_3\text{исх}} = 10$ моль/л;

$C_{NaOH} = 0{,}2$ моль/л; $C_{Na_2S} = 0{,}2$ моль/л; $K_{\text{н}[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 2{,}14 \cdot 10^{-13}$;

$ПР_{CuS} = 6 \cdot 10^{-36}$; $ПР_{Cu(OH)_2} = 2{,}2 \cdot 10^{-20}$.

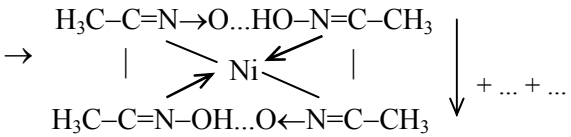
ОПЫТ 10.2. ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Выполнение опыта

Используя капельный метод, получите внутрикомплексное соединение диметилглиоксимат никеля(II). Отметьте цвет осадка.

$$NiSO + NH_4OH + \begin{array}{c} HON{=}C{-}CH_3 \\ | \\ HON{=}C{-}CH_3 \end{array} \rightarrow$$

диметилглиоксим



диметилглиоксимат никеля
цвет

В приведенной структурной формуле ковалентная связь обозначена черточкой, водородная – точками, донорно-акцепторная – стрелкой, направленной от атома донора к атому акцептора.

Оформление опыта

1. Напишите уравнение реакции образования диметилглиоксимата никеля(II).
2. К какому типу комплексных соединений относится диметилглиоксимат никеля(II) (катионному, анионному, нейтральному)?
3. Сколько циклов и какие обуславливают его большую прочность?

ОПЫТ 10.3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА

Выполнение опыта

1. Используя капельный метод, проведите следующие реакции:

$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow ...\downarrow + ...$
цвет

$UO_2(NO_3)_2 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow ...\downarrow + ...$
цвет

2. Используя капельный метод, получите комплексную соль $Na_3[Fe(SCN)_6]$ и подействуйте на нее избытком раствора NaF:

$FeCl_3 + NaSCN \rightarrow ... + ...$
цвет

$Na_3[Fe(SCN)_6] + NaF \rightarrow Na_3[FeF_6] + ...$
цвет цвет

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

Выплонение опыта

1. Используя капельный метод, подействуйте на раствор гексацианоферрата(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ раствором $KMnO_4$ в присутствии H_2SO_4:

$$K_4[Fe(CN)_6] + \underset{\text{цвет}}{KMnO_4} + \underset{\text{цвет}}{H_2SO_4} \rightarrow K_3[Fe(CN)_6] + ... + ... +...$$

2. Используя капельный метод, подействуйте на кристаллы сухой соли $K_3[Fe(CN)_6]$ раствором KI в присутствии HCl:

$$K_3[Fe(CN)_6] + KI \xrightarrow{HCl} \underset{\text{цвет}}{K_4[Fe(CN)_6]} + ...$$

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 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ и уравнение диссоциации образующегося при этом комплексного иона. Составьте выражение для общей константы нестойкости. Используя справочные данные, определите, чему равно изменение энергии Гиббса в стандартных условиях для реакции диссоциации комплексного иона ($\Delta G^0_{дис}$), сравните его со значением $\Delta G^0_{дис}$, рассчитанным по формуле $\Delta G^0_{дис} = -RT\ln K_Н$.

Ионы	Cu^{2+}	NH_3(ж)	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
$\Delta G^0_{обр}$,кДж/моль	65,61	-26,57	-111,51
$K_Н$	–	–	$2{,}14\cdot10^{-13}$

Используя полученные значения $\Delta G^0_{дис}$, сделайте вывод о том, в каком состоянии (диссоциированном или нет) находится внутренняя сфера комплекса.

3. Используя значения $K_Н$ комплексов $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ (соответственно приведенным формулам $1{,}9\cdot10^{-17}$; $1{,}0\cdot10^{-45}$ и $5{,}9\cdot10^{-4}$), определите, какой из этих комплексов наиболее и наименее устойчив, а также направление смещения равновесия в реакциях:

$$[FeF_6]^{3-} + 6CN^- \overset{?}{\rightleftarrows} [Fe(CN)_6]^{3-} + 6F^-;$$

$$[FeF_6]^{3-} + 6SCN^- \overset{?}{\rightleftarrows} [Fe(SCN)_6]^{3-} + 6F^-.$$

ЦЕРИЙ, ТОРИЙ, УРАН

Цель работы: изучение свойств соединений отдельных представителей лантаноидов (церий), актиноидов (торий, уран).

Приборы и реактивы: стеклянные пластины для капельных реакций, пробирки;

гидроксид натрия (2 М), гидроксид аммония (2 М), соляная кислота (2 М), серная кислота (1 М, 50 %), азотная кислота (ρ = 1,2 г/см^3), нитрат церия(III) (0,02 М), сульфат церия(IV) (0,02 М, pH 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, pH раствора соли от 1,5 — 2), карбонат натрия (насыщенный раствор), гексацианоферрат(II) калия (0,05 М), раствор индикатора “торона”, сульфат диоксоурана(VI) (0,05 М), цинк гранулированный, фторид натрия (0,5 М).

ОПЫТ 11.1. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЦЕРИЯ

Церий является представителем группы лантаноидов, 4*f*-элементов с порядковыми номерами 58 – 71. Электронная конфигурация атома церия характеризуется наличием двух электронов на 4*f*-подуровне: $_{58}$Ce [ ] $4f^2[5s^2 5p^6]6s^2$, 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 $4f^0$ конфигурации).

Церий – активный металл, реагирует с водой с выделением H_2. В ряду активности церий и другие лантаноиды можно расположить между Ca 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 $Ce(OH)_4$ 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 достаточно легко осуществляется в водных растворах действием соответствующих окислителей или восстановителей:

$$2Ce(NO_3)_3 + NaBiO_3 + 6HNO_3 \xrightarrow{pH<7} 2Ce(NO_3)_4 + Bi(NO_3)_3 + +3H_2O + NaNO_3,$$

$$2Ce(SO_4)_2 + 2KI \xrightarrow{pH<7} \rightarrow Ce_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4.$$

Ионы Ce^{4+} являются довольно сильными окислителями в кислых средах. Например, при растворении гидроксида церия(IV) в соляной кислоте протекает следующая реакция:

$$Ce(OH)_4\downarrow + 8HCl \rightarrow 2CeCl_3 + Cl_2 + 8H_2O.$$

Следует отметить, что при действии на $Ce(OH)_3$ раствором пероксида водорода H_2O_2 в присутствии гидроксида аммония NH_4OH сначала идет окисление до $Ce(OH)_4$, а затем образуется осадок красно-коричневого соединения гидропероксида церия(IV) $Ce(OH)_3(OOH)$. Эта реакция используется для качественного определения церия в водных растворах:

$$2Ce(OH)_3\downarrow + H_2O_2 \rightarrow 2Ce(OH)_4\downarrow;$$

$$Ce(OH)_4\downarrow + H_2O_2 \rightarrow Ce(OH)_3(OOH)\downarrow + H_2O.$$

Выполнение опыта

Свойства соединений церия(III)

Получите капельным методом малорастворимый гидроксид церия(III) $Ce(OH)_3$ (реакцию выполняют дважды). ***Установите, какими свойствами обладает*** **$Ce(OH)_3$:** ***основными или амфотерными;*** с этой целью в одном случае подействуйте на осадок $Ce(OH)_3$ раствором NaOH, а в другом – раствором HCl.

$Ce(NO_3)_3 + NaOH \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Ce(OH)_3\downarrow} + ...$

$Ce(OH)_3\downarrow + HCl \rightarrow ...$

$Ce(OH)_3\downarrow + NaOH \rightarrow ...$

Получите капельным методом малорастворимые соли церия(III):

$Ce(NO_3)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Ce_2(C_2O_4)_3\downarrow} + ...$

$Ce(NO_3)_3 + Na_2CO_3 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Ce_2(CO_3)_3\downarrow} + ...$

$Ce(NO_3)_3 + Na_3PO_4 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{CePO_4\downarrow} + ...$

$Ce(NO_3)_3 + NaF \rightarrow \underset{\text{цвет}}{CeF_3\downarrow} + ...$

Окислительно-восстановительные свойства церия(III)

Проверьте, можно ли окислить церий(III) до церия(IV) сильным окислителем висмутатом натрия $NaBiO_3$, $E^{o}_{Bi^{+5}/Bi^{+3}}$ =1,86 В. Переход церия из одной степени окисления в другую можно наблюдать по изменению окраски раствора. Ион Ce^{3+} бесцветен, ион Ce^{4+} оранжевого 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 (ρ =1,2 г/см^3), а затем 0,5 мл раствора соли церия(III):

$NaBiO_3\downarrow + HNO_3 + \underset{\text{цвет}}{Ce(NO_3)_3} \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Ce(NO_3)_4} + ...$

$\overset{+5}{Bi} + 2e^- \rightarrow \overset{+3}{Bi}$	$E^{o}_{ок}$ = 1,86 В
$\overset{+3}{Ce} - e^- \rightarrow \overset{+4}{Ce}$	$E^{o}_{вос}$ =...
	$E^{o}_{ОВР}$ =...

Свойства соединений церия(IV)

Получите ***гидроксид церия(IV)*** **$Ce(OH)_4$** 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 растворов гидроксида натрия, соляной кислоты и серной кислоты. Отметьте наблюдения, в выводах объясните, почему гидроксид церия(IV) по-разному реагирует с соляной и серной кислотами:

$$\underset{\text{цвет}}{Ce(SO_4)_2\downarrow} + NaOH \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Ce(OH)_4\downarrow} + \ldots$$

$$\underset{\text{цвет}}{Ce(OH)_4\downarrow} + \underset{\text{водный раствор}}{NaOH} \rightarrow \ldots$$

$$Ce(OH)_4\downarrow + 2\,NaOH \xrightarrow[\text{сплавление}]{t} Na_2CeO_3 + 3H_2O$$

$$\underset{\text{цвет}}{Ce(OH)_4\downarrow} + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Ce(SO_4)_2} + \ldots$$

$$\underset{\text{цвет}}{Ce(OH)_4\downarrow} + HCl \rightarrow CeCl_3 + \ldots$$

$$\begin{array}{l|l} Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+} & E^{o}_{ок} = \ldots \\ 2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0 & E^{o}_{вос} = \ldots \\ \hline & E^{o}_{ОВР} = \ldots \end{array}$$

Окислительно-восстановительные свойства церия(IV)

Проверьте, является ли ион Ce^{4+} сильным окислителем в кислых средах, для этого подействуйте на раствор соли $Ce(SO_4)_2$ 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):

$$Ce(SO_4)_2 + KI \xrightarrow{pH<7} I_2 + ...;$$

цвет

+ крахмал

$$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+} \quad | \quad E^o_{ок} = ...$$

$$2I^- - 2e^- \rightarrow I_2 \quad | \quad E^o_{вос} = ...$$

$$E^o_{ОВР} = ...$$

$$Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 \rightarrow Ce_2(SO_4)_3 + ...;$$

цвет цвет

$$Ce^{4+} + \rightarrow Ce^{3+} \quad | \quad E^o_{ок} = ...$$

$$(O_2)^{-2} - 2e^- \rightarrow O_2 \quad | \quad E^o_{вос} = ...$$

$$E^o_{ОВР} = ...$$

Качественная реакция на ионы церия (Ce^{3+}, Ce^{4+})

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) $Ce(OH)_3(OOH)$:

$$Ce(NO_3)_3 + NH_4OH \rightarrow Ce(OH)_3\downarrow + ...$$

цвет

$$Ce(OH)_3\downarrow + H_2O_2 \rightarrow Ce(OH)_4\downarrow$$

цвет

$$Ce(OH)_4\downarrow + H_2O_2 \rightarrow Ce(OH)_3(OOH)\downarrow + ...$$

цвет

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 $_{90}Th[\ ]6d^2 7s^2$, по этой причине торий проявляет практически во всех соединениях степень окисления +4.

Электронная формула атома урана $_{92}U[\ ]5f^3 6d^1 7s^2$ и близость энергий 5*f*-, 6*d*-, 7*s*- и 7*p*-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 $Th(OH)_4$ и урана $U(OH)_4$ нерастворимы и имеют основной характер. Гидроксид урана со степенью окисления +6 $UO_2(OH)_2$ 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 диоксоурана UO_2^{2+} (степень окисления урана +6):

$$U^{6+} + 4H_2O \xrightarrow{\text{гидролиз}} U(OH)_4^{2+} + 4H^+$$

$$U(OH)_4^{2+} \rightarrow UO_2^{2+} + 2H_2O$$

Соединения урана со степенью окисления +6 можно восстановить действием металлов (Zn, Fe) до более низких степеней окисления (+4, +3):

$$UO_2SO_4 + Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow U(SO_4)_2 + ZnSO_4 + 2H_2O;$$

$2U(SO_4)_2 + Zn \rightarrow U_2(SO_4)_3 + ZnSO_4$.

Торий и уран в водных растворах образуют многочисленные комплексные соединения с анионами кислородосодержащих кислот:

$Th(C_2O_4)_2\downarrow + 2(NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow (NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4]$ КЧ = 8;

$U(SO_4)_2 + 2Na_2SO_4 \rightarrow Na_4[U(SO_4)_4]$ КЧ = 8;

$Na_2U_2O_7\downarrow + 6Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 6NaOH$ КЧ = 8.

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 легко растворяются с образованием комплексных соединений типа $Na_4[Th(C_2O_4)_4]$, $(NH_4)_4[Th(CO_3)_4]$. Хорошо растворимыми соединениями урана(VI) являются нитраты, хлориды, сульфаты и фториды. Наименее растворимы – диуранаты и уранаты аммония и натрия ($Na_2U_2O_7$, Na_2UO_4, $(NH_4)_2U_2O_7$, $(NH_4)_2UO_4$). 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 $Th(OH)_4$ подействуйте раствором гидроксида натрия, а в другом случае – раствором соляной кислоты:

$Th(NO_3)_4 + NaOH \rightarrow Th(OH)_4 + \ldots$ (время 1 – 2 мин)

$Th(OH)_4\downarrow + NaOH \rightarrow$

$Th(OH)_4\downarrow + HCI \rightarrow$

Получите капельным методом малорастворимые соединения тория $ThOCO_3$, $Th(C_2O_4)_2$, ThF_4, $Th[Fe(CN)_6]$. Проверьте, образует ли торий(IV) растворимые комплексные соединения с анионами CO_3^{2-} и $C_2O_4^{2-}$, для этого на полученные осадки солей тория подействуйте избытком растворов Na_2CO_3 (2 — 3 капли) или $(NH_4)_2C_2O_4$ (4 — 5 капель).

$Th(NO_3)_4 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow ThOCO_3\downarrow + \ldots$
$ThOCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Na_4[Th(CO_3)_4] + \ldots$
$Th(NO_3)_4 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow Th(C_2O_4)_2\downarrow + \ldots$
$Th(C_2O_4)_2\downarrow + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow (NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4]$ (время 3 - 5 минут)
$ThOCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Na_4[Th(CO_3)_4] + \ldots$
$Th(NO_3)_4 + NaF \rightarrow ThF_4\downarrow + \ldots$
$ThF_4\downarrow + Na_2CO_3 \rightarrow Na_4[Th(CO_3)_4] + \ldots$
$Th(NO_3)_4 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Th[Fe(CN)_6]\downarrow + \ldots$
$Th[Fe(CN)_6]\downarrow + Na_2CO_3 \rightarrow Na_4[Th(CO_3)_4] + \ldots$

Качественная реакция на ион тория Th^{4+}

Выполните капельным методом качественную реакцию на ион Th^{4+} с органическим индикатором “тороном”, реакцию выполните параллельно с “нулевым” опытом для уточнения аналитического сигнала, так как индикатор окрашен в красный цвет:

$Th(NO_3)_4 + HCl +$ “торон” $\rightarrow$ соединение .....цвета
$H_2O + HCl +$ “торон” $\rightarrow$ раствор……..цвета

“нулевой опыт”

Свойства соединений урана(VI)

Получите капельным методом малорастворимый диуранат натрия, действуя избытком щелочи на раствор соли урана(VI):

$UO_2(NO_3)_2 + \underset{\text{мало}}{NaOH} \rightarrow \underset{\text{цвет}}{UO_2(OH)_2}\downarrow + \ldots$

$$UO_2(OH)_2\downarrow + \underset{\text{изб.}}{NaOH} \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Na_2U_2O_7\downarrow} + \ldots$$

Проверьте, образует ли уран(VI) комплексные соли с анионом CO_3^{2-}, для этого получите опять осадок малорастворимого диураната натрия и подействуйте на него избытком раствора Na_2CO_3 (4 — 5 капель).

$$\underset{\text{цвет}}{Na_2U_2O_7\downarrow} + \underset{\text{изб.}}{Na_2CO_3} + H_2O \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Na_4[UO_2(CO_3)_3]} + \ldots \quad \text{КЧ} = \ldots$$

Окислительно-восстановительные свойства соединений урана(VI)

Проверьте, можно ли металлическим цинком восстановить в кислой среде уран(VI) до урана(IV). С этой целью налейте в пробирку 0,5 мл раствора UO_2SO_4 , 0,5 мл 1 М раствора H_2SO_4 и поместите туда же 1-2 гранулы металлического цинка; пробирку оставьте в штативе на 15 – 20 мин. Переход урана из одной степени окисления в другую можно наблюдать по изменению окраски раствора. Ион UO_2^{2+} – желтого цвета, а U^{4+} – зеленого цвета.

$$\underset{\text{цвет}}{UO_2SO_4} + Zn + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{цвет}}{U(SO_4)_2} + \ldots \quad (\text{время } 15 – 20 \text{ мин})$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+6}{U} + 2e^- \rightarrow U^{4+} & E^{o}_{ок} = \ldots \\ Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+} & E^{o}_{вос} = \ldots \\ \hline & E^{o}_{ОВР} = \ldots \end{array}$$

Для проверки полноты восстановления урана(VI) до урана(IV) выполните параллельно капельным методом реакции, в которых определяется различие свойств соединений урана(VI) и урана(IV).

Для реакций с U^{4+} используйте раствор, полученный в процессе восстановления:

$$\underset{\text{цвет}}{UO_2SO_4} + NaF \rightleftarrows \underset{\text{цвет}}{UO_2F_2} + \ldots$$

$$\underset{\text{цвет}}{U(SO_4)_2} + NaF \rightarrow \underset{\text{цвет}}{UF_4}\downarrow + \ldots$$

$$\underset{\text{цвет}}{UO_2SO_4} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{цвет}}{(UO_2)_2[Fe(CN)_6]}\downarrow + \ldots$$

$$\underset{\text{цвет}}{U(SO_4)_2} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{цвет}}{U[Fe(CN)_6]}\downarrow + \ldots$$

Качественная реакция на ион диоксоурана UO_2^{2+}

Качественная реакция на ион UO_2^{2+} ***выполняется в две стадии***. Образование красно-бурого осадка ферроцианида диоксоурана $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$, переходящего затем в желтый при действии на него гидроксидом натрия, доказывает присутствие ионов UO_2^{2+} в растворе:

$$UO_2(NO_3)_2 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{цвет}}{(UO_2)_2[Fe(CN)_6]}\downarrow + \ldots$$

$$\underset{\text{цвет}}{(UO_2)_2[Fe(CN)_6]}\downarrow + \underset{\text{изб.}}{NaOH} \rightarrow \underset{\text{цвет}}{Na_2U_2O_7}\downarrow + \ldots$$

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 $Th(OH)_4$ и урана $U(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$?

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?

3. Сопоставьте кислотно-основные свойства гидроксидов лантаноидов (церий) и актиноидов (торий, уран).

4. Сопоставьте окислительно-восстановительные свойства соединений лантаноидов и актиноидов для водных растворов.

Работа 12

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 водоисточников различного назначения, методом атомно-эмиссионной спектрометрии 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: ICP-спектрофотометр, pH-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:

$$RSO_3H+Kt^+ \rightleftarrows RSO_3Kt+H^+,$$
$$RNH_3OH+An^- \rightleftarrows RNH_3An+OH^-,$$

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 ионнообменной 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 удается. 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 гумино-

вые 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 плавленые 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, $SnO_2.nH_2O$ – 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. 12.1).

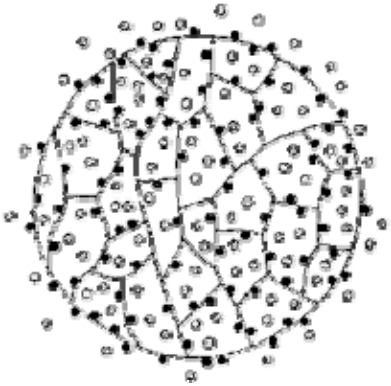


Рис. 12.1. Изображение структуры частицы ионообменной смолы:

● – заряженные функциональные группы, ковалентно связанные с нитями решетки;

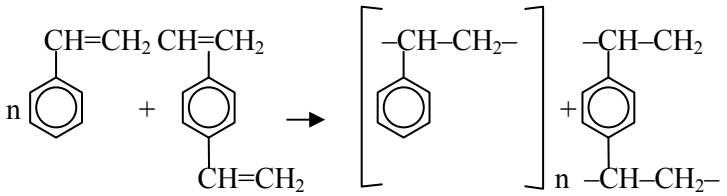
∘ – свободно перемещащиеся противоположнозаряженные протовоны, электростатически связанные с частицей ионита и способные претерпевать обмен с другими ионами

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. сополимеризации 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.

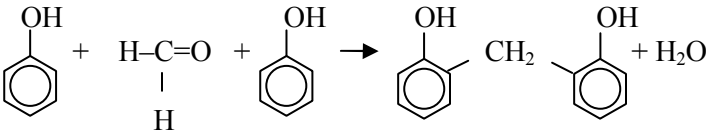
Катионит КУ-2, широкого спектра действия, способный обмениваться на многое катионы, является продуктом сополимеризация стирола и дивинилбензола:



стирол дивинилбензол

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, галоидоводорода и пр.). Примером этого является реакция поликонденсации фенола с формальдегидом (сшивающим агентом), используемая при получении катионита КУ-1:



Фенол формальдегид

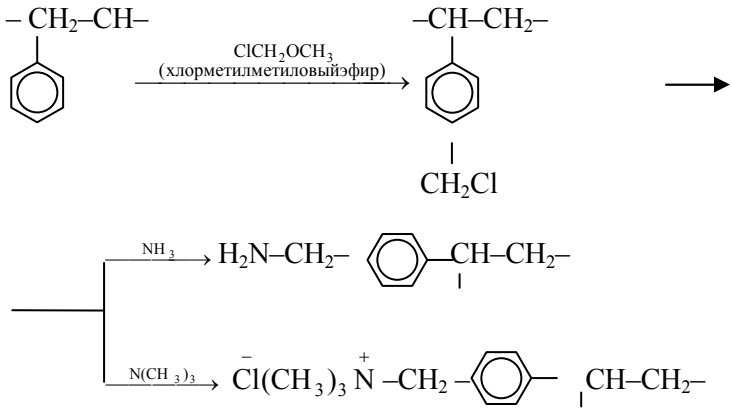
Как было отмечено выше, полученные полимеры практически не растворимы в воде и других растворителях и сами по себе не являются ядовитыми, однако в составе конечного продукта содержатся не полностью прореагировавшие мономеры, которые, будучи растворимыми, могут переходить в растворитель при контакте его 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 ($–SO_3H$), карбоксильные (–COOH), фосфорнокислотные ($–PO_3H_2$), гидроксильные (–OH)[1], фосфиновая ($–P(OH)_2$), фосфоновая ($–PO(OH)_2$) и пр. Например, в катионите КУ-1 в обмене катионов участвуют группы (–OH), изначально вхо-

[1] В имеющейся в спиртах группе (–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.

дящие в состав мономера (фенола), и группы ($–SO_3H$), образующиеся при сульфировании полимера. Этот катионит, содержащий два типа активных групп, относится к полифункциональным ионитам.

В анионитах ионный обмен обеспечивается за счет присутствия аминогрупп $–NH_2$, $=NH$, $\equiv N$. 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:



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:

$$RNH_2+H_2O \rightleftarrows RNH_3^+ + OH^–.$$

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:

$$z_2\overline{M_1^{z_1}} + z_1 M_2^{z_2} \rightleftarrows z_1\overline{M_2^{z_2}} + z_2 M_1^{z_1},$$

где z_1 и z_2 – зарядовые числа обменивающихся ионов M_1 и M_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 поверхно-

стью 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 противодействуют 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

$$R'H+M^+ \rightleftarrows R'M+H^+,$$

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

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma^{\text{o}}}{1+\sum_{i=2}^{n}(a_i/a_1)K_{1-i}},$$

где Γ^{o} – 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. 12.1. 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 природ-

ным 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. 12.1. Среди про-

чих примесей особо следует отметить относящиеся к канцерогенам бериллий, кадмий, мышьяк, никель, хром (шестивалентный) (ГН 1.1.725-98).

Таблица 12.1

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
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, аллеогия, 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**
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 фунции

Продолжение табл. 12.1

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

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.

МЕТОД АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой является современным, обладающим широкими возможностями, методом для успешного выполнения наиболее востребо-

ванных 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 водоисточников 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 спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Спектральные методы анализа включают атомную и молекулярную оптическую спектрометрию. Первая основана на наблюдении за результатами взаимодействия электромагнитного вещества с атомами (в том числе ионизированными), а вторая – с молекулами. Атомная спектрометрия 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 спектрометрии проводят либо по спектрам поглощения, либо по спектрам излучения атомов. В соответствии с этим атомную спектрометрию 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 ICP-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 ICP 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, ICP)

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. 12.2, 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).

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. 12.3. На выходе из катушки поток 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.

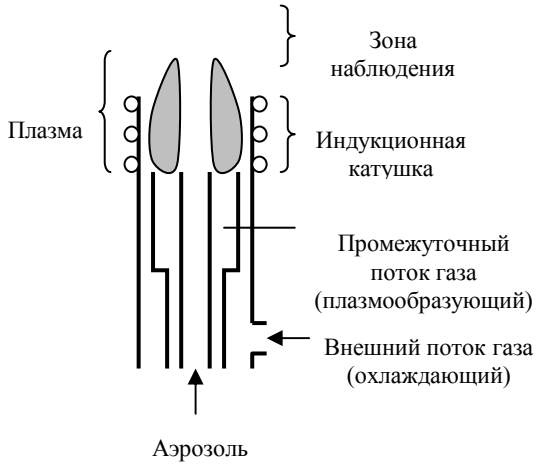


Рис. 12.2. Схема получения высокочастотной индуктивно связанной плазмы

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.

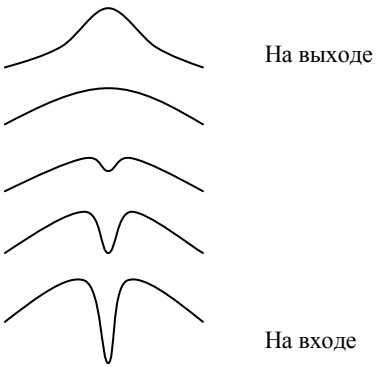


Рис. 12.3. Распределение температур в пламени по длине ICP-горелки

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 ICP-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. 12.2), причем такой способ нагрева уменьшает самопоглощение; 3) полученная таким образом плазма обеспечивает высокую стабильность условий воздуждения излучения.

Проба поступает в горелку в виде аэрозоля, в котором транспортирующим газом является аргон. Создание аэрозоля происходит в распылителе, изображенном на рис. 12.4.

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.

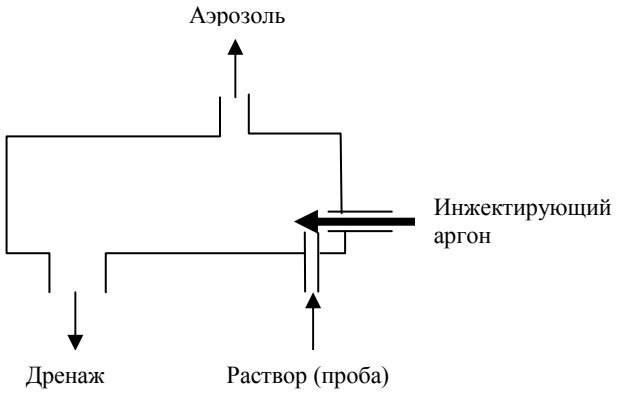


Рис. 12.4. Принципиальное устройство распылителя

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 (поряка 1–4 г/л) недопустимо.

Регистрация излучения в ICP-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 ска-

нирующих 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 сказывается 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 +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 гидридобразующие элементы в газообразное состояние нельзя, а значит их одновременный анализ в режиме генерации гидридов невозможен. При получении гидридов в ICP-спектрометрах смешивание соответствующих растворов происходит в капиллярном узле, после чего полученная смесь подается в разделитель фаз, изображенный на рис. 12.5. 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, Ca, Mg, Al, Fe и др.). Последнее очень важно при определении следовых количеств ртути, линии которой перекрываются с линиями перечисленных элементов.

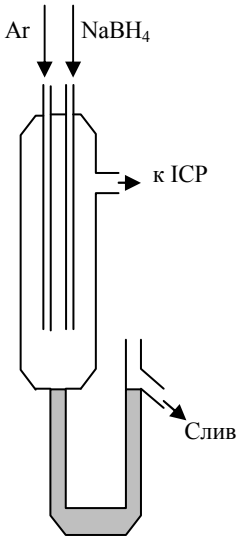


Рис. 12.5. Устройство разделителя фаз

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 K, Na, Mg, Ca. В этом ряду элементы расположены в порядке усиления создаваемых ими помех. Например, если использовать для градуировки стандарт, не содержащий эквивалентного количества кальция и магния, 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 солесодержанием (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 солесодержания (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 удается 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 ICP-спектрометров следующие.

1. ICP-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 ICP-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 чуствительности. Сведения о чувствительности по различным элементам для ICP- спектрометра Profile Plus, используемого в настоящей работе, приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.2

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

5. Температура в рабочей зоне ICP-горелки высока и составляет порядка 10000 К, что обеспечивает высокую эффективность воз-

буждения. В сочетании с низким фоном это обусловливает 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.

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 12.1. ПРОВЕДЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ОБРАЗЦА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ICP-СПЕКТРОМЕТРА

1. Ознакомьтесь с методикой работы на ICP-спектрометре, изложенной в приложении к лабороторному практикуму.

2. Выполните включение прибора в соответствии с методикой.

3. После запуска прогрейте прибор в течение 10 – 15 мин, после чего можно приступать 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 солесодержанием (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 проведите 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. 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 13.

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. 12.3.

Таблица 12.3

№ п/п	Наименование показателей, ед.изм.	Значение показателей	ПДК СанПиН 2.1.4.1074-01
1			
2			
3			
…			

ОПЫТ 12.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ПРИМЕСЕЙ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ КАТИОНИТА

1. Ознакомьтесь с установкой для очистки воды методом ионообменной сорбции (рис. 12.6).

2. Заполните колонку дистиллированной водой, а затем введите указанный преподавателем катионит.

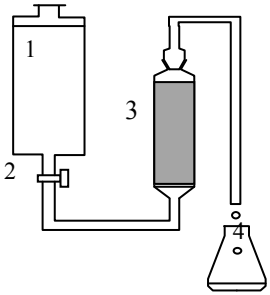


Рис. 12.6. Установка для очистки воды методом ионообменой сорбции: 1 – делительная воронка, заполненная исходной водой; 2 – кран; 3 – колонка с катионитом; 4 – коническая колба для сбора очищенной воды

3. Слейте воду. Перекройте кран на выходе колонки и заполните её 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.

4. По каплям пропустите через катионит 250 мл указанной преподавателем пробы воды, собирая очищенную воду в коническую колбу.

5. Проведите количественный анализ исходной и очищенной воды, используя ICP-спектрометр. Перечень определяемых металлов задается преподавателем. Результаты измерений внесите в табл. 12.3.

Таблица 12.3

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		

6. Эффективность очистки воды от примесей ионов металлов рассчитайте по формуле:

$$K_{\text{эф}} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{очищ}}}{C_{\text{очищ}}} \cdot 100\ \%.$$

7. Рассчитайте коэффициент распределения примеси между жидкой фазой (вода) и фазой ионита:

$$K_{\text{распр}} = \frac{\bar{C}}{C_{\text{очищ}}} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{очищ}}}{C_{\text{очищ}}}.$$

8. Превышало ли содержание ионов металла в исходной воде ПДК, и насколько эффективно удалось снизить его концентрацию в очищенной с помощью катионита воде?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется ионным обменом (ионообменной сорбцией)?
2. Что представляет собой ионит? Какие функциональные группы обеспечивают способность ионита к обмену катионами и какие – анионами? Приведите реакции ионного обмена.
3. Перечислите иониты природного происхождения.
4. 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 ICP-спектрометра и с методикой работы с ним при определении состава растворов.

Приборы и оборудование: ICP-спектрометр, pH-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 $UO_2(NO_3)_2$ (5 г/л), $Th(NO_3)_4$ (5 г/л), $CeCl_3$ (5 г/л), $MnCl_2$ (4 г/л), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (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 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. 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 руд. К ним относятся: уранинит $(U,Th)O_2$, настуран UO_2, урановые черни UO_2, коффинит $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, браннерит $(U,Th)Ti_2O_6$, отенит

$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$, уранофан $Ca[UO_2(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$, карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, торбернит $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$, тюямунит $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 8H_2O$, казалит $Pb[UO_2SiO_4] \cdot H_2O$, нингиоит $CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_20$, цейнерит $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$, даеидит $(Fe,Ce,U)(Ti,Fe,V,Cr)_3(O,OH)_7$.

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 MnO_2), 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 $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$, а примеси (железа, марганца, РЗЭ, хрома, меди, цинка, магния, титана и пр.) – труднорастворимые соединения. Соответствующие процессы описываются следующими реакциями:

$$UO_2SO_4+3Na_2CO_3 \rightarrow Na_4[UO_2(CO_3)_3]+Na_2SO_4$$
$$Fe_2(SO_4)_3+3Na_2CO_3+3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow+3Na_2SO_4+3CO_2$$
$$2MnSO_4+2Na_2CO_3+H_2O \rightarrow (MnOH)_2CO_3\downarrow+2Na_2SO_4+CO_2$$
$$2CuSO_4+2Na_2CO_3+H_2O \rightarrow (CuOH)_2CO_3\downarrow+2Na_2SO_4+CO_2$$
$$Ln_2(SO_4)_3+3Na_2CO_3 \rightarrow Ln_2(CO_3)_3\downarrow+3Na_2SO_4$$
$$Th(SO_4)_2+2Na_2CO_3 \rightarrow ThOCO_3\downarrow+2Na_2SO_4+CO_2.$$

Что касается катионов тория, то они 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 этом pH обеспечивает достаточную степень очистки и 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 ICP-спектрометра. Принцип действия этого прибора дан в описании лабораторной работы 12.

ОПЫТ 13.1. ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ U, Th, Ce, Mn, Fe, Cu, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТ-ИОНА

Выполнение опыта

1. Нанесите на пластинку рядом 2 капли раствора $UO_2(NO_3)_2$. Добавьте к каждой из них по 1 капле разбавленного раствора Na_2CO_3. Запишите цвет образовавшегося осадка. После этого добавьте ко второй капле разбавленный раствор Na_2CO_3 в избытке. Отметьте, происходит ли растворение полученного ранее осадка в избытке карбоната.

2. Проделайте то же самое с растворами $Th(NO_3)_4$, $Ce(NO_3)_3$, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$.

3. 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 реакции взаимодействия солей $UO_2(NO_3)_2$, $Th(NO_3)_4$, $Ce(NO_3)_3$, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$ с Na_2CO_3, приводящие к образованию осадков. Под формулой каждого осадка укажите его цвет.

2.Для осадков, растворяющихся в избытке карбоната натрия, запишите соответствующую реакцию, приводящую к образованию комплексного соединения.

3.Отметьте вещества, которые не растворяются в избытке карбоната.

4.Используя полученные сведения о растворимости, укажите, от каких примесей раствор соли уранила может быть очищен при обработке карбонатом, а от каких – нет.

ОПЫТ 13.2. ПРОВЕДЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ОЧИСТКИ

Выполнение опыта

1. Для проведения карбонатной очистки используют имеющийся в лаборатории исходный раствор, содержащий соединения U, Th, Ce, Mn, Fe, Cu и других элементов, указанных преподавателем.

2. При помощи цилиндра перенесите по 50 мл исходного раствора в два стакана на 100 мл. Раствор из первого стакана будет использован для проведения карбонатной очистки, раствор из второго стакана – контрольный (используют один контрольный раствор на всю группу).

3. Для проведения карбонатной очистки урана к раствору из первого стакана добавляют из бюретки при перемешивании концентрированный раствор карбоната натрия. Добавление карбоната проводят при контроле pH. Каждая пара студентов заканчивает прибавление карбоната при определенном значении pH, указанным преподавателем. Для определения оптимального значения pH осаждения следует использовать результаты всех студентов группы, касающиеся качества очистки, достигнутого при различных pH. Для проведения очистки проделайте следующее:

3.1. Отрегулируйте pH-метр. Для этого:

3.1.1. Включите pH-метр нажатием кнопки «вкл/выкл».

3.1.2. Примерно на ¾ заполните стакан на 50 мл буферным раствором с pH=4,01. Поместите в стакан перемешивающий стержень и поставьте стакан на магнитную мешалку.

3.1.3. Погрузите в буферный раствор, находящийся в стакане, стеклянный и хлорсеребряный электроды (или комбинированный электрод, в корпусе которого смонтированы оба указанных электрода). Электрод следует погрузить на глубину не менее 2 см, но так, чтобы он не касался перемешивающего стержня.

3.1.4. Включите мешалку и отрегулируйте скорость перемешивания вращением соответствующей ручки так, чтобы перемешивание было интенсивным, но стержень не ударял по электроду.

3.1.5. Нажатием кнопки «режим» на pH-метре переведите прибор в режим установки температуры. Сверьте показания прибора с показаниями термометра и при необходимости отрегулируйте прибор вращением ручки «ручн. темп».

3.1.6. Нажатием кнопки «режим» переведите прибор в режим измерения pH. Если показания прибора отличаются от действительного значения pH буферного раствора (4,01), то отрегулируйте прибор вращением ручки «буфер».

3.1.7. Извлеките электрод из буферного раствора, промойте его дистиллированной водой из промывалки и погрузите в стакан с дистиллированной водой. После этого прибор готов к работе.

3.2. Проведите осаждение примесей карбонатом натрия. Для этого:

3.2.1. Поместите в стакан с раствором солей U, Th, Ce, Mn, Fe, Cu и других, указанных преподавателем, перемешивающий стержень, поставьте колбу на магнитную мешалку.

3.2.2. Погрузите в раствор электрод (или электроды) (см. п. 3.1.3).

3.2.3. Отрегулируйте скорость перемешивания.

3.2.4. Определите pH раствора.

3.2.5. Заполните бюретку раствором карбоната натрия (до нулевой отметки).

3.2.6. По каплям из бюретки добавляйте в коническую колбу раствор карбоната, контролируя pH, до тех пор, пока не будет достигнуто значение pH, указанное преподавателем. При этом значении pH выдержите раствор при перемешивании в течение 2 –

3 мин. Если за это время значение pH понизится, вновь добавьте карбонат и подождите 1 – 2 мин. Запишите, какой объем карбоната ($V_{карб}$) потребовался для достижения заданного значения pH.

3.2.7. Выключите мешалку, извлеките из колбы электроды, промойте их из промывалки дистиллированной водой и погрузите электроды в дистиллированную воду.

3.3. Отделите твердую фазу от раствора вакуумной фильтрацией. Для этого:

3.3.1. Подайте воду на водоструйный насос и, закрыв пальцем отверстие резиновой трубки на выходе насоса, убедитесь, что он создает разряжение.

3.3.2. Тщательно промойте колбу Бунзена дистиллированной водой, полностью вылейте воду и подсоедините резиновую трубку от насоса к колбе Бунзена.

3.3.3. Установите и зафиксируйте между двух шайб в воронке Бюхнера мембрану с микропорами.

3.3.4. Зафиксируйте воронку Бюхнера в колбе Бунзена. Прикрыв воронку ладонью, убедитесь, что в системе создается разряжение.

3.3.5. 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.

3.3.6. Вновь подсоедините колбу к насосу, закрепите в ней воронку и профильтруйте оставшуюся часть содержимого стакана.

3.3.7. 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.

3.3.8. Вымойте колбу Бунзена.

3.3.9. Аналогичным образом профильтруйте контрольный раствор (один на всю группу).

4. С помощью ICP-спектрометра определите содержание примесей в исследуемых растворах. Так как ICP-спектрометр предназначен для работы только с разбавленными растворами, следует провести предварительную подготовку исследуемых растворов. Для этого:

4.1. Чистой пипеткой на 1 мл при помощи груши перенесите 1 мл отфильтрованного контрольного раствора в мерную колбу на 100 мл. Добавьте в нее 3 капли концентрированной азотной кислоты (используя другую пипетку). Доведите объем раствора до метки дистиллированной водой. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте ее содержимое, переворачивая колбу вверх дном. На всю группу готовят один разбавленный контрольный раствор. Аналогичным образом разбавьте раствор, полученный в результате осаждения примесей и фильтрации. Этот раствор у каждой пары студентов свой.

4.2. 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 ($C_{разб}$). При проведении анализа используют один контрольный раствор на всю группу, а его анализ проводят при помощи преподавателя. Раствор, подвергнутый очистке, для каждой пары студентов свой. Его анализ студенты проводят сами, но **ОБЯЗАТЕЛЬНО** под контролем преподавателя. Методика проведения измерений приведена в приложении к данной лабораторной работе.

5. Проведите ориентировочную оценку качества очистки при обработке раствора карбонатом натрия. Для этого:

5.1. Определите концентрацию катионов в неразбавленных растворах ($C_{неразб}$), для этого учтите разбавление в 100 раз:

$$C_{неразб} = 100\ C_{разб}.$$

5.2. Так как при добавлении карбоната объем раствора увеличивался, перед сравнением концентраций катионов в исходном и полученном после карбонатной очистки растворах результаты следует скорректировать с учетом разбавления. Для этого значения,

полученные в соответствии с п. 5.1 для обработанного карбонатом раствора, следует умножить на величину $\frac{(50+V_{карб})}{50}$, где 50 – объем исходного раствора в мл, а $V_{карб}$ – объем раствора карбоната натрия, довавленного для достижения заданного значения pH:

$$C_{неразб,\ корр} = C_{неразб} \cdot \frac{(50+V_{карб})}{50}.$$

5.3. Для каждого катиона определите соотношение его концентраций в растворе после и до очистки (ω), используя для раствора после очистки концентрацию, полученную по п. 5.2, а для исходного раствора – по п. 5.1:

$$\omega = \frac{C_{неразб,корр}^{после\ очистки}}{C_{неразб}^{до\ очистки}}.$$

5.4. Используя собственные данные, а также данные студентов, проводивших карбонатную очистку при других значениях pH, постройте на одном графике зависимости ω=*f*(pH) для каждого катиона. На основании полученного графика определите оптимальное для проведения карбонатной очистки урана значение pH.

Оформление опыта

1. Внесите данные о составе раствора, используемого для проведения карбонатной очистки, а также об условиях проведения очистки в табл. 13.1.
2. Внесите результаты измерения концентраций катионов в исходном растворе и в растворе, полученном в результате карбонатной очистки, в табл. 13.2. На основании полученных данных рассчитайте концентрации в неразбавленных растворах и степени очистки по различным катионам. Соответствующие данные также внесите в табл. 13.2.
3. Внесите в табл. 13.3 собственные данные, а также данные других студентов о величинах степени очистки, полученных для исследованных элементов при различных значениях pH осаждения.

В столбце «Ссылка» укажите, кем предоставлены данные о степени очистки при каждом значении pH. В столбце «Примечание» отметьте собственные данные.

Таблица 13.1

Состав исходного раствора и условия проведения карбонатной очистки

Состав исходного раствора[1]	Температура опыта	pH	Раствор Na_2CO_3	
			Концентрация, г/л[2]	Объем $V_{карб}$, мл
$UO_2(NO_3)_2$ $Th(NO_3)_4$ $Ce(NO_3)_3$ $MnCl_2$ $FeCl_3$ $CuSO_4$				

Таблица 13.2

Концентрации элементов в растворах до и после карбонатной очистки

Элемент	Концентрации, усл. ед.					Степень очистки, $\omega = \frac{C^{после\ очистки}_{неразб,корр}}{C^{до\ очистки}_{неразб}}$
	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					
…[i]						

[1] Перечень исходных компонентов может быть изменен по указанию преподавателя.

[2] Концентрация указана на колбе с раствором.

Таблица 13.3

Влияние pH осаждения на качество карбонатной очистки урана

pH	Степень очистки ω по различным элементам								Ссылка	Примечание
	U	Th	Ce	Mn	Fe	Cu	Na	…		

4. На одном графике постройте зависимости ω=*f*(pH) для каждого элемента. Если при построении графика обнаружены явно выпадающие точки, исключите их и отметьте соответствующие данные как недостоверные в столбце «Примечание» табл. 13.3.

5. На основании полученного графика определите оптимальное значение pH осаждения при карбонатной очистке, обеспечивающее хорошую очистку от примесей при незначительной потере основного элемента (урана) и относительно небольшом расходе осадителя (карбоната натрия).

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 уранила при карбонатной очистке?
4. Как влияет величина pH на степень очистки по каждому из изученных элементов?
5. Какие факторы следует учитывать при выборе оптимального значения pH осаждения? Какое значение pH считается оптимальным при проведении карбонатной очистки?
6. Какие еще методы очистки Вы знаете?
7. Каков принцип действия ICP-спектрометра?
8. Каковы достоинства и недостатки этого метода определения концентрации?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: «Высшая школа», 2000 – 2007.
2. Химия: учебник для вузов. / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004.
3. Неорганическая химия. Химия элементов. / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Т. 1, 2. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: «Высшая школа», 2009.
5. Химия растворов. / В.В. Сергиевский, Е.А. Ананьева, М.Ф. Звончевская, О.А. Котыхова, Ж.С. Кучук, А.М. Рудаков. М.: МИФИ, 2005.
6. Неорганическая химия: учебное пособие для внеаудиторной работы. / В.В. Сергиевский, Е.А. Ананьева, Т.В. Жукова, М.Ф. Звончевская, Ж.С. Кучук, О.А. Котыхова. М.: МИФИ, 2007.
7. Ананьева Е.А., Звончевская М.Ф. Химическая термодинамика, равновесие, кинетика. М.: МИФИ, 2004.
8. Электрохимия. / Е.А. Ананьева, М.А. Глаголева, М.Ф. Звончевская, В.В. Сергиевский. М.: МИФИ, 2006.
9. Практикум по курсу химии. / Е.А Ананьева, Н.Ю. Безрукова, А.В. Вальков, М.А. Глаголева, Т.В. Жукова, М.Ф. Звончевская, Ж.С. Кучук, В.И. Петров, И.В. Сорока, Н.Д. Хмелевская. М.: МИФИ, 2008.
10. Хомченко Г.П. Химия для поступающих в вузы. М.: «Высшая школа», 2007.
11. Химия переходных металлов. / В.В. Сергиевский, Н.С. Вагина, А.В. Вальков, Г.М Несмеянова. М.: МИФИ, 1989.
12. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия. 1983.
13. Основы аналитической химии: Практическое руководство/ Под ред. Ю.А. Золотова. М.: «Высшая школа», 2001.
14. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: «Недра», 1988.
15. Светозаров В.В. Элементарная обработка результатов измерений. М.: МИФИ,1983.

Приложение
к работе 13

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 блокирована.

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, проделайте 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, соответ-

ствующим 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 OK, 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 OK. 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 пустые. 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 зажженной плазме в течение 1 мин. Если сразу же после завершения промывки какой-либо другой анализ проводиться 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 OK.

2.12. После этого в окне справа появятся графики. Они отражают результаты сканирования в области длин волн, соответст-

вующей 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 OK.

Выключение прибора

2.16. Зажгите плазму и промойте установку дистиллированной водой в течение 10 мин.

2.17. Погасите плазму нажатием кнопки Extinguish now на вкладке Control.

2.18. Закройте программу WinICP, нажав на крестики в углу каждого из полей.

2.19. Выключите прибор, нажав красную кнопку на его передней панели.

2.20. Ослабьте капилляры.

2.21. Перекройте подачу газа, закрутив вентиль на баллоне до упора.

2.22. Выключите компьютер.

2.23. **ВНИМАНИЕ!** Охладитель можно выключать только спустя 20 мин после того, как плазма была погашена.

2.24. Выключите вытяжную вентиляцию.

ОБЩАЯ ХИМИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Под редакцией Е.А. Ананьевой

Редактор Е.Е. Шумакова
Оригинал-макет изготовлен
Е.А. Ананьевой, М.А. Глаголевой

Подписано в печать 25.05.2010. Формат 60×84 1/16
Печ. л. 13,75. Уч.-изд. л. 13,75. Тираж 2000 экз.
Изд. № 090-1. Заказ № 188.

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

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	1	1,008 1 **H** -1,1 $1s^1$ ВОДОРОД						(H)				4,003 2 **He** $1s^2$ ГЕЛИЙ
2	2	6,941 3 **Li** 1 $2s^1$ ЛИТИЙ	9,012 4 **Be** 2 $2s^2$ БЕРИЛЛИЙ	10,811 5 **B** -3,3 $2s^22p^1$ БОР	12,011 6 **C** -4,2,4 $2s^22p^2$ УГЛЕРОД	14,00 7 **N** -3,1,2,3,4,5 $2s^22p^3$ АЗОТ	15,99 8 **O** -1,-2,2 $2s^22p^4$ КИСЛОРОД	18,99 9 **F** -1 $2s^22p^5$ ФТОР				20,18 10 **Ne** $2s^22p^6$ НЕОН
3	3	22,99 11 **Na** 1 $3s^1$ НАТРИЙ	24,31 12 **Mg** 2 $3s^2$ МАГНИЙ	26,981 13 **Al** 3 $3s^23p^1$ АЛЮМИНИЙ	28,09 14 **Si** -4,2,4 $3s^23p^2$ КРЕМНИЙ	30,97 15 **P** -3,1,3,4,5 $3s^23p^3$ ФОСФОР	32,06 16 **S** -2,2,4,6 $3s^23p^4$ СЕРА	35,45 17 **Cl** -1,1,3,5,7 $3s^23p^5$ ХЛОР				39,95 18 **Ar** $3s^23p^6$ АРГОН
4	4	39,098 19 **K** 1 $4s^1$ КАЛИЙ	40,08 20 **Ca** 2 $4s^2$ КАЛЬЦИЙ	3 21 44,96 $3d^14s^2$ **Sc** СКАНДИЙ	3,4 22 47,90 $3d^24s^2$ **Ti** ТИТАН	2,3,4,5 23 50,94 $3d^34s^2$ **V** ВАНАДИЙ	2,3,6 24 51,99 $3d^54s^1$ **Cr** ХРОМ	2,3,4,6,7 25 54,94 $3d^54s^2$ **Mn** МАРГАНЕЦ	2,3,6 26 55,85 $3d^64s^2$ **Fe** ЖЕЛЕЗО	2,3 27 58,93 $3d^74s^2$ **Co** КОБАЛЬТ	2,3 28 58,70 $3d^84s^2$ **Ni** НИКЕЛЬ	
	5	1,2,3 29 63,55 $3d^{10}4s^1$ **Cu** МЕДЬ	2 30 65,38 $3d^{10}4s^2$ **Zn** ЦИНК	69,72 31 3 **Ga** $4s^24p^1$ ГАЛИЙ	72,59 32 2,4 **Ge** $4s^24p^2$ ГЕРМАНИЙ	74,92 33 -3,3,5 **As** $4s^24p^3$ МЫШЬЯК	78,96 34 -2,2,4,6 **Se** $4s^24p^4$ СЕЛЕН	79,91 35 -1,1,3,5,7 **Br** $4s^24p^5$ БРОМ				83,80 36 2,4 **Kr** $4s^24p^6$ КРИПТОН
5	6	85,47 37 1 **Rb** $5s^1$ РУБИДИЙ	87,62 38 2 **Sr** $5s^2$ СТРОНЦИЙ	3 39 88,906 $4d^15s^2$ **Y** ИТТРИЙ	4 40 91,22 $4d^25s^2$ **Zr** ЦИРКОНИЙ	2,3,4,5 41 92,91 $4d^35s^2$ **Nb** НИОБИЙ	2,3,4,5,6 42 95,94 $4d^55s^1$ **Mo** МОЛИБДЕН	2,4,6,7 43 98,91 $4d^55s^2$ **Tc** ТЕХНЕЦИЙ	2,3,4,6,8 44 101,07 $4d^75s^1$ **Ru** РУТЕНИЙ	2,3,4,6 45 102,91 $4d^85s^1$ **Rh** РОДИЙ	2,4 46 106,4 $4d^{10}5s^0$ **Pd** ПАЛЛАДИЙ	
	7	1,3 47 107,87 $4d^{10}5s^1$ **Ag** СЕРЕБРО	2 48 112,041 $4d^{10}5s^2$ **Cd** КАДМИЙ	114,82 49 3 **In** $5s^25p^1$ ИНДИЙ	118,69 50 2,4 **Sn** $5s^25p^2$ ОЛОВО	121,75 51 -3,3,5 **Sb** $5s^25p^3$ СУРЬМА	127,60 52 -2,2,4,6 **Te** $5s^25p^4$ ТЕЛЛУР	126,90 53 -1,1,3,5,7 **I** $5s^25p^5$ ИОД				131,30 54 2,4,6,8 **Xe** $5s^25p^6$ КСЕНОН
6	8	132,91 55 1 **Cs** $6s^1$ ЦЕЗИЙ	137,33 56 2 **Ba** $6s^2$ БАРИЙ	3 57 138,91 $5d^16s^2$ **La*** ЛАНТАН	4 72 178,49 $5d^26s^2$ **Hf** ГАФНИЙ	2,3,4,5 73 180,94 $5d^36s^2$ **Ta** ТАНТАЛ	2,3,4,5,6 74 183,85 $5d^56s^1$ **W** ВОЛЬФРАМ	2,3,4,6,7 75 186,21 $5d^56s^1$ **Re** РЕНИЙ	2,4,6,8 76 190,2 $5d^66s^2$ **Os** ОСМИЙ	3,4,6 77 192,22 $5d^76s^2$ **Ir** ИРИДИЙ	2,4,6 78 195,09 $5d^96s^1$ **Pt** ПЛАТИНА	
	9	1,3 79 196,97 $5d^{10}6s^1$ **Au** ЗОЛОТО	1,2 80 200,59 $5d^{10}6s^2$ **Hg** РТУТЬ	204,37 81 1,3 **Tl** $6s^26p^1$ ТАЛЛИЙ	207,2 82 2,4 **Pb** $6s^26p^2$ СВИНЕЦ	208,98 83 -3,3,5 **Bi** $6s^26p^3$ ВИСМУТ	[209] 84 -2,4,6 **Po** $6s^26p^4$ ПОЛОНИЙ	[210] 85 -1,1,3,5,7 **At** $6s^26p^5$ АСТАТ				[222] 86 2,4,6 **Rn** $6s^26p^6$ РАДОН
7	10	[223] 87 1 **Fr** $7s^1$ ФРАНЦИЙ	226,03 88 2 **Ra** $7s^2$ РАДИЙ	3 89 [227] $6d^17s^2$ **Ac**** АКТИНИЙ	4 104 [261] $6d^27s^2$ **Rf** РЕЗЕРФОРДИЙ	105 [262] $6d^37s^2$ **Db** ДУБНИЙ	106 [262] $6d^47s^2$ **Sg** СИБОРГИЙ	107 [262] $6d^57s^2$ **Bh** БОРИЙ	108 [265] $6d^67s^2$ **Hs** ХАССИЙ	109 [266] $6d^77s^2$ **Mt** МЕЙТНЕРИЙ	110 [ ] **Ds** ДАРМШТАДТИЙ	

* ЛАНТАНОИДЫ

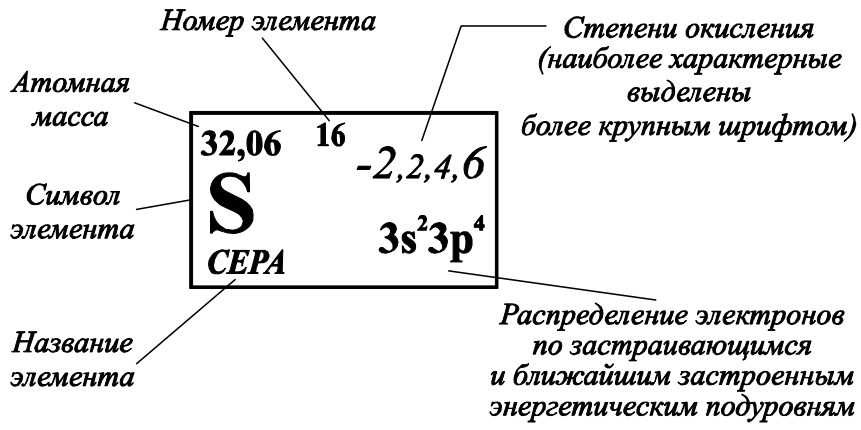
140,12 58 3,4 **Ce** $4f^26s^2$ ЦЕРИЙ	140,91 59 3,4 **Pr** $4f^36s^2$ ПРАЗЕОДИМ	144,24 60 3 **Nd** $4f^46s^2$ НЕОДИМ	[145] 61 3 **Pm** $4f^56s^2$ ПРОМЕТИЙ	150,35 62 2,3 **Sm** $4f^66s^2$ САМАРИЙ	151,96 63 2,3 **Eu** $4f^76s^2$ ЕВРОПИЙ	157,25 64 3 **Gd** $4f^7d^16s^2$ ГАДОЛИНИЙ	158,92 65 3,4 **Tb** $4f^96s^2$ ТЕРБИЙ	162,50 66 3,4 **Dy** $4f^{10}6s^2$ ДИСПРОЗИЙ	164,93 67 3 **Ho** $4f^{11}6s^2$ ГОЛЬМИЙ	167,26 68 3 **Er** $4f^{12}6s^2$ ЭРБИЙ	168,93 69 2,3 **Tm** $4f^{13}6s^2$ ТУЛИЙ	173,04 70 2,3 **Yb** $4f^{14}6s^2$ ИТТЕРБИЙ	174,97 71 3 **Lu** $4f^{14}d^16s^2$ ЛЮТЕЦИЙ

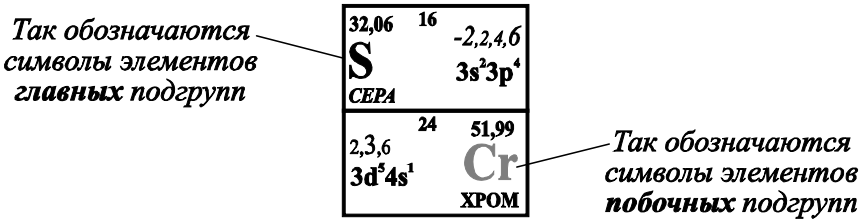
* * АКТИНОИДЫ

232,04 90 4 **Th** $5f^06d^27s^2$ ТОРИЙ	231,03 91 3,4,5 **Pa** $5f^26d^17s^2$ ПРОТАКТИНИЙ	238,03 92 3,4,5,6 **U** $5f^36d^17s^2$ УРАН	237,05 93 3,4,5,6,7 **Np** $5f^46d^17s^2$ НЕПТУНИЙ	[244] 94 3,4,5,6,7 **Pu** $5f^66d^07s^2$ ПЛУТОНИЙ	[243] 95 2,3,4,5,6 **Am** $5f^76d^07s^2$ АМЕРИЦИЙ	[247] 96 3,4 **Cm** $5f^76d^17s^2$ КЮРИЙ	[247] 97 3,4 **Bk** $5f^96d^17s^2$ БЕРКЛИЙ	[251] 98 2,3,4 **Cf** $5f^{10}7s^2$ КАЛИФОРНИЙ	[254] 99 2,3 **Es** $5f^{11}7s^2$ ЭЙНШТЕЙНИЙ	[257] 100 2,3 **Fm** $5f^{12}7s^2$ ФЕРМИЙ	[257] 101 2,3 **Md** $5f^{13}7s^2$ МЕНДЕЛЕВИЙ	[255] 102 2,3 **(No)** $5f^{14}7s^2$ НОБЕЛИЙ	[256] 103 3 **(Lr)** $5f^{14}6d^17s^2$ ЛОУРЕНСИЙ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

ПОЯСНЕНИЯ К ТАБЛИЦЕ





Названия элементов даны разным шрифтом:

ЖЕЛЕЗО	*- металлы*
ФТОР	*- неметаллы*
АЛЮМИНИЙ	*- амфотерные элементы*