

БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Р.Х. КУДАШЕВ, А.А. ГИМАДИЕВА, З.М. БАЙМЕТОВ

ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ

(Учебное пособие)

Уфа

Издательство БГАУ

2012

УДК 54 (07)

ББК 24 (я7)

К 88

Печатается по решению редакционно-издательского совета БашГАУ

Авторы: Р.Х. Кудашев, А.Р. Гимадиева, З.М. Байметов

Рецензент:

К 88 Практикум по химии. Учебное пособие /Р.Х. Кудашев,
А.Р. Гимадиева, З.М. Байметов. – Уфа: БашГАУ, 2012. - с.

ISBN 5-7456-0099-3

Учебное пособие предназначено для закрепления теоретического материала и формирования практических навыков при изучении дисциплины «Химия». Каждый раздел практикума включает краткое теоретическое введение, экспериментальную часть, контрольные вопросы, рекомендуемую литературу.

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями, предъявляемыми ФГОС 3 для бакалавров по инженерным направлениям обучения

УДК 54 (07)

ББК 24 (я7)

ISBN 5-7456-0099-3 © Кудашев Р.Х., Гимадиева А.Р., Байметов З.М., 2012

© Башкирский государственный аграрный университет, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	4
Общие правила работы в химической лаборатории и техника безопасности при работе	4
1. Эквивалент соединений	6
Лабораторная работа	8
2. Химическая кинетика. Химическое равновесие	11
Лабораторная работа	14
3. Строение атома	18
Лабораторная работа	22
4. Растворы	24
Лабораторная работа	26
5. ОВР	30
Лабораторная работа	31
6. Гальванические элементы	33
Лабораторная работа	34
7. Электролиз	36
Лабораторная работа	37
8. Химические свойства металлов	39
Лабораторная работа	42
9. Коррозия и защита металлов	45
Лабораторная работа	49
10. Элементы аналитической химии	53
Лабораторная работа	55
11. Объемный анализ	65
Лабораторная работа	67
12. Физико-химические методы анализа	71
Лабораторная работа	74

Приложения, А, Б, В, Г	77-79
Библиографический список	80

ВВЕДЕНИЕ

Задачей настоящего методического пособия является закрепление и углубление знаний студентов в процессе изучения теоретических и практических основ курса химии.

Практикум составлен в соответствии с учебной программой по химии для высших аграрных учебных заведений и предназначен для студентов 1 курса инженерных и экономических специальностей.

Каждая лабораторная работа выполняется студентами индивидуально и предусматривает следующие этапы подготовки, проведения и отчета:

- 1) ознакомление с целью лабораторной работы; кратким теоретическим материалом по соответствующему разделу практикума и оформление отчета;
- 2) основательное изучение теоретического материала по лекциям и учебным пособиям, приведенным в ссылках на литературу;
- 3) изучение методики эксперимента по практикуму, методики обработки экспериментальных данных и расчетов;
- 4) получение допуска у преподавателя на проведение лабораторной работы;
- 5) окончательное оформление отчета и защита результатов по лабораторной работе.

Работа считается выполненной студентом только тогда, когда отчет со всеми результатами и сделанными на основании их выводами принят преподавателем. Методические указания составлены на основе опыта проведения лабораторных занятий на кафедре химии Башкирского государственного аграрного университета.

Общие правила работы в лаборатории и техника безопасности

1. Перед каждой лабораторной работой следует изучить относящийся к ней теоретический материал. Только тогда лабораторные занятия будут полезными и продуктивными.
2. Начинать опыты следует только после внимательного ознакомления с описанием работы и уяснив технику ее выполнения.
3. Не брать реактивы в большем количестве, чем требуется для проведения опыта.
4. Неизрасходованные или взятые в избытке реактивы не рекомендуется сливать обратно в бутылки или другую тару; их необходимо сдавать лаборанту.
5. Не загромождать рабочее место посторонними предметами или реагентами.
6. Не уносить приборы и аппараты, а также реактивы общего пользования на свое рабочее место. Принять за правило: посуду, оборудование или реактив возвращать на место сразу же после его использования.
7. Все работы с вредными веществами проводить только под вытяжным шкафом. Нельзя переносить концентрированные кислоты и щелочи с одного места на другое.
8. Не путать пробки от склянок, а также пипетки для отбора жидких реактивов.
9. Горячие приборы и посуду ставить только на специальные подставки, а не на стол.
10. По окончании работы необходимо вымыть химическую посуду, тщательно убрать рабочее место, отключить воду и электричество.
11. Обязательно вести запись результатов проведенных лабораторных работ. Без занесения результатов предыдущего опыта в тетрадь, не переходить к следующему.
12. Во избежание ожогов от выброса жидкости при нагревании пробирок и колб с их содержимым нельзя направлять сосуд отверстием к себе или в сторону соседа.

13. Если на кожу попала концентрированная кислота, то пораженное место следует тотчас же промыть обильным количеством воды под краном, после чего обработать 5%-ным раствором пищевой соды.
14. В случае попадания концентрированной щелочи пораженное место следует промыть водой, затем разбавленным раствором уксусной кислоты.
15. При получении ожогов от прикосновения к горячим предметам надо обожженное место покрыть марлей, пропитанной 2%-ным раствором перманганата калия или 3%-ным раствором танина.
16. При порезах рук стеклом следует в первую очередь удалить из раны осколки стекла, затем смыть кровь 2%-ным раствором перманганата калия или спиртом и, смазав рану иодной настойкой, забинтовать.
17. Испытывать газы на запах нужно осторожно: пробирку следует держать в полувытянутой левой руке так, чтобы отверстие находилось ниже уровня носа, и правой рукой направлять к себе слабый ток воздуха.
18. Горючие газы и легко воспламеняющиеся жидкости, такие как водород, бензин, эфир, необходимо держать подальше от источника открытого огня.

1 ЭКВИВАЛЕНТ

1.1 Эквивалент элемента

Химическим эквивалентом элемента называют такое его количество, которое соединяется с одним молем атомов водорода или замещает его в реакциях. Массу 1 эквивалента называют *эквивалентной массой*. Эквивалент выражают в молях, эквивалентную массу – в г/моль.

Понятие об эквиваленте имеет большое значение в химии, поскольку с его помощью формулируется один из основных законов химии – закон эквивалентов: *химические элементы взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Между эквивалентом \mathcal{E} , атомной массой A и стехиометрической валентностью элемента B существует следующая зависимость:

$$\mathcal{E} = \frac{A}{B}.$$

По этой формуле определяется теоретическое значение эквивалента элемента.

Например, $\mathcal{E}_{\text{Zn}} = 65,4/2 = 32,7$; $\mathcal{E}_{\text{Al}} = 27/3 = 9$ и т.д.

Закону эквивалентов можно придать математическое выражение

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2},$$

где m_1, m_2 – масса первого и второго веществ;

$\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ – эквивалент первого и второго вещества соответственно.

Этой формулой пользуются для вычисления химических эквивалентов простых и сложных веществ.

1.2 Эквивалент сложного вещества (соединения)

Понятие об эквивалентах и эквивалентных массах применимо и к соединениям. *Химическим эквивалентом соединения* называют такое его количество, которое в данной реакции взаимодействует с одним эквивалентом водорода или с одним эквивалентом кислорода, или с одним эквивалентом другого вещества.

Теоретический эквивалент соединения можно определить по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{M}{f_{\mathcal{E}}},$$

где M – молярная масса соединения, г/моль;

$f_{\mathcal{E}}$ – фактор эквивалентности соединения:

для кислот – основность (n_{H^+}), для оснований – кислотность (n_{OH^-}),

для солей - $Z_{\text{Кт}} \cdot n_{\text{Кт}}$.

($Z_{\text{Кт}}$ – валентность металла в соли, $n_{\text{Кт}}$ – число атомов металла в соли).

Как для элементов, так и для соединений действителен закон эквивалентов (см. 1.1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №1 **Определение эквивалента карбоната кальция**

Цель работы: определить эквивалент сложного вещества экспериментальным путем; усвоить закон эквивалентов.

Реактивы и оборудование: 1) бюретка на 25 мл;
2) коническая колба на 50 мл;
3) цилиндр на 10 мл;
4) воронка.
5) титрованный раствор, 1н HCl;
6) навеска CaCO₃, 0,4 г;
7) дистиллированная вода;
8) индикатор – метилоранж.

В данной работе в химическое взаимодействие вступают карбонат кальция и соляная кислота.

Ход работы:

Бюретку промыть дистиллированной водой и ополоснуть раствором 1н HCl. Закрепить бюретку в штативе, заполнить ее этим же раствором соляной кислоты и установить ее уровень на нуле.

Навеску карбоната кальция, взятую с точностью до 0,0001 г, перенести в коническую колбу, прилить 10 мл дистиллированной воды и тщательно перемешать круговыми движениями, добавить сюда же одну-две капли метилоранжа. Из бюретки в колбу прилить 5 мл 1н HCl, перемешать до полного исчезновения розовой окраски.

Далее соляную кислоту добавлять из бюретки медленно, по каплям, тщательно взбалтывая содержимое колбы до исчезновения розовой окраски раствора после каждой капли. Если розовая окраска раствора не исчезает после взбалтывания в течение 1-2 мин, значит, произошло полное растворение CaCO₃.

Лишь только после этого записать объем кислоты, пошедшей на реакцию растворения карбоната кальция. Написать уравнение реакции.

Расчеты:

Согласно закону эквивалентов:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2},$$

где $m_1 = m_{\text{CaCO}_3}$ – масса карбоната кальция взятая для реакции, в граммах;

$m_2 = m_{\text{HCl}}$ – масса HCl, пошедшей на растворение CaCO₃, в граммах;

$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{\text{CaCO}_3}$ – эквивалентная масса CaCO₃, полученная из опыта, в г/моль;

$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{\text{HCl}}$ – эквивалентная масса HCl, в г/моль.

$$\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}}}{m_{\text{HCl}}}$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}}}{1000}$$

$$\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \cdot 1000}{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}$$

Для оценки результатов проведения эксперимента необходимо рассчитать теоретическую эквивалентную массу CaCO₃:

$$\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3 (\text{теор})} = \frac{M}{z},$$

где M – молекулярная масса CaCO₃;

z – валентность металла в соли.

Теоретический эквивалент нужен для определения величины относительной ошибки работы, которая не должна превышать 0,5-1%. Относительная ошибка рассчитывается по формуле:

$$\text{Отн. ошибка} = \frac{(\mathcal{E}_{\text{практ}} - \mathcal{E}_{\text{теор}}) \cdot 100\%}{\mathcal{E}_{\text{теор}}},$$

где $\mathcal{E}_{\text{практ}}$ – эквивалентная масса CaCO₃, полученная из эксперимента;

$\mathcal{E}_{\text{теор}}$ – рассчитанная эквивалентная масса CaCO₃.

Результаты опыта заносятся в таблицу 1.

Таблица 1 Форма записи результатов опыта

Экспериментальные данные	Расчеты
$m_{\text{CaCO}_3} =$	$\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3(\text{теор})} =$
$V_{\text{HCl}} =$	$\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3(\text{практ})} =$
$C_{\text{HCl}} =$	Отн. ошибка =

Контрольные вопросы

- 1) Что называют эквивалентом элемента? сложного вещества?
- 2) Сформулируйте закон эквивалентов.
- 3) Каким методом можно определить эквивалент сложного вещества?
- 4) Рассчитайте эквивалентные массы H_3PO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 .
- 5) Как рассчитываются эквивалентные массы окислителей и восстановителей?

2 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1 Скорость реакции

Скоростью гомогенной химической реакции называется изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице объема

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad V_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt},$$

где V – средняя скорость реакции, моль/л·с;

ΔC – изменение концентрации в данном интервале времени, моль/л;

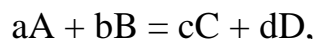
Δt – интервал времени, с.

Это выражение со знаком минус, если скорость определяется по изменению концентрации исходных веществ и со знаком плюс – в случае определения скорости по изменению концентрации продуктов реакции. Скорость реакции всегда является положительной величиной.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации и температуры.

При заданных внешних условиях (температура, среда) скорость химической реакции является функцией только концентрации реагирующих веществ.

Кинетическое уравнение реакции описывает зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Для реакции, протекающей по уравнению



кинетическое уравнение принимает вид

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

где k – коэффициент пропорциональности (константа скорости реакции);

C_A, C_B – концентрации реагирующих веществ моль/л;

a, b – стехиометрические коэффициенты исходных веществ А и В в реакции.

Кинетическое уравнение является общим выражением основного закона химической кинетики (закона действующих масс): *скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.*

Основной закон химической кинетики не учитывает реагирующие вещества в твердом состоянии, т.к. их концентрация постоянна и они реагируют лишь с поверхности.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа, согласно которому *повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость реакции примерно в 2-4 раза:*

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

где γ - температурный коэффициент скорости реакции ($\gamma = 2 \dots 4$);

V_{t_1} - скорость реакции при температуре t_1 ;

V_{t_2} - скорость реакции при температуре t_2 .

Температура влияет на скорость реакции, увеличивая константу скорости. Отношение, показывающее, во сколько раз увеличилась константа скорости при увеличении температуры на 10 градусов называется *температурным коэффициентом скорости реакции:*

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t},$$

где k_t – константа скорости при температуре t ;

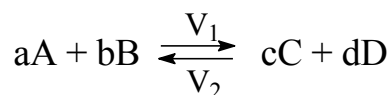
k_{t+10} – константа скорости той же реакции при температуре $(t+10)^\circ$.

2.2 Химическое равновесие

Большинство реакций являются обратимыми, т.е. протекают одновременно в двух противоположных направлениях и не идут до конца. В этом случае устанавливается подвижное химическое равновесие.

Химическое равновесие – состояние системы, в которой скорость прямой реакции V_1 равна скорости обратной реакции V_2 . Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными концентрациями. Обычно их обозначают в квадратных скобках.

Изобразим обратимую реакцию в общем виде:



Выразим скорости прямой и обратной реакций в виде следующих соотношений:

$$V_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad \text{и} \quad V_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d.$$

При равновесии $V_1 = V_2$, а значит $k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$ или

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Но k_1 и k_2 для данной реакции при одной и той же температуре являются величинами постоянными, а значит и их отношение будет величиной постоянной. Обозначая его через K , получим

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

где K – константа химического равновесия. Она зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от их концентрации.

Обратимую реакцию можно смещать в противоположных направлениях. Смещение равновесия в зависимости от изменения концентрации реагирующих веществ, температуры, давления в общем виде определяется правилом Ле Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо воздействие (изменяется c , t , p), то это воздействие благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет воздействие.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №2 **Химическая кинетика и химическое равновесие**

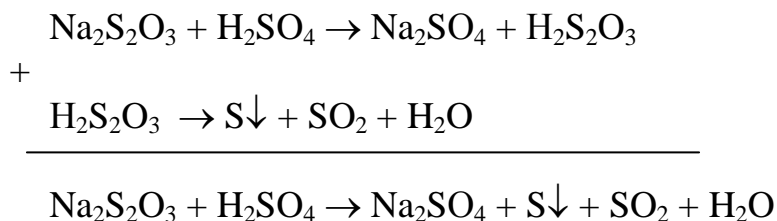
Цель работы: 1) изучение факторов, влияющих на скорость химической реакции;
 2) изучение факторов, влияющих на химическое равновесие.

Реактивы и оборудование:

- 1) дистиллированная вода;
- 2) 0,5М растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_4 ;
- 3) 0,002М раствор FeCl_3 , насыщенный раствор FeCl_3 ;
- 4) 0,006М раствор NH_4CNS , насыщенный раствор NH_4CNS ;
- 5) кристаллический NH_4Cl ;
- 6) концентрированный раствор аммиака;
- 7) индикатор фенолфталеин;
- 8) спиртовка;
- 9) штативы с пробирками (на 20 мл);
- 10) 3 бюретки на 25 мл;
- 11) воронки;
- 12) мерный цилиндр на 10 мл;
- 13) термостат.

Опыт 2.1 Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость химической реакции

Опыт проводится на примере реакции:



Одну бюретку заполните 0,5М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, вторую бюретку – дистиллированной водой, третью бюретку – 0,5М раствором H_2SO_4 .

В первую пробирку налейте из бюретки 8 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, во вторую – 4 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 4 мл воды, в третью – 2 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 6 мл воды. Таким образом, при одинаковом общем объеме растворов ($V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + V_{\text{H}_2\text{O}} = 8$ мл)

концентрации тиосульфата натрия $C = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$ в пробирках относятся как 1:0,5:0,25.

В первую из пробирок влейте 2 мл H_2SO_4 , одновременно включив секундомер. Отметьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе первых признаков помутнения.

Аналогично проделайте опыт со второй и третьей пробирками. Результаты наблюдений запишите в виде таблицы 2.1:

Таблица 2.1 Результаты опыта

Объем раствора V (мл)			Относит. концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $C = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$	Время, t, сек.	Относит. скорость реакции $v = \frac{1}{t}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	H_2SO_4			
8	-	2	1		
4	4	2	0,5		
2	6	2	0,25		

По полученным данным постройте график зависимости скорости реакции от концентрации $v=f(C)$, отложив по оси абсцисс концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, по оси ординат – относительную скорость (в условных единицах).

Опыт 2.2 Зависимость скорости реакции от температуры

Опыт выполняется в трех вариантах (см. табл. №2.2) на примере реакции, используемой в первом опыте.

Таблица 2.2 Результаты опыта

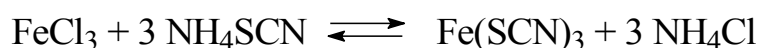
№	Объем раствора V (мл)		Температура опыта, t °C	Время, t, сек.	Относительная скорость реакции $v = \frac{1}{t}$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2SO_4			

1	2	2	20		
2	2	2	30		
3	2	2	40		

Нагревание пробирок с растворами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 производите в термостате. Налейте в первую пробирку 2 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, во вторую – 2 мл раствора H_2SO_4 , поместите обе пробирки в термостат на 5 минут, затем слейте растворы в одну пробирку, одновременно включив секундомер и определите время появления белого помутнения (образование серы). Также проведите опыты второго и третьего вариантов. Результаты опытов занесите в таблицу №2.2. Постройте график зависимости скорости реакции от температуры $v=f(t^{\circ}\text{C})$, откладывая по оси абсцисс – температуру опыта, по оси ординат – относительную скорость реакции.

Опыт 2.3 Влияние концентраций реагирующих и образующихся веществ на химическое равновесие

Примером обратимой реакции, позволяющей визуально проследить за смещением равновесия может быть реакция между хлоридом железа (III) и роданидом аммония. Образующийся раствор роданида железа (III) окрашен в красный цвет, интенсивность которого зависит от концентрации $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Реакция протекает по уравнению:



Смешайте в пробирке 10 мл 0,002М раствора FeCl_3 и 10 мл 0,006М раствора NH_4SCN . Полученный раствор с характерной красной окраской разделите поровну на 4 пробирки. Первую пробирку оставьте для сравнения, во вторую – добавьте несколько капель насыщенного раствора FeCl_3 , в третью – несколько капель насыщенного раствора роданида аммония, в четвертую – сухую соль хлорида аммония. Растворы перемешайте, особенно тщательно - в четвертой пробирке. Сравните интенсивность окраски растворов второй, третьей и четвертой пробирок с окраской раствора в первой пробирке.

Как и почему меняется интенсивность окраски растворов? Для объяснения используйте кинетические уравнения зависимости скоростей прямой и об-

ратной реакций от концентраций веществ, а также принцип Ле Шателье. Напишите математическое выражение для константы химического равновесия. От каких факторов зависит константа равновесия?

Опыт 2.4 Влияние различных факторов на состояние равновесия в системе аммиак-вода

Равновесие в системе аммиак-вода выражается уравнением



Пользуясь табличными данными (табл. А приложения), вычислите изменение энергии Гиббса (ΔG) и тепловой эффект реакции (ΔH).

По результатам расчета определите, во-первых, в каком направлении сильнее смещено равновесие реакции при стандартных условиях и, во-вторых, в каком направлении оно должно смещаться при нагревании.

Подтвердите результаты расчетов экспериментально. В пробирку налейте 2-3 мл концентрированного раствора аммиака и несколько капель индикатора фенолфталеина. О чем свидетельствует малиновое окрашивание раствора?

Нагрейте слегка раствор над спиртовкой. По какой причине обесцвечивается раствор?

В другой чистой пробирке также слегка нагрейте немного дистиллированной воды и разбавьте ею обесцвеченный раствор аммиака с фенолфталеином. Почему раствор вновь окрасился?

Контрольные вопросы

- 1) Как формулируется закон действующих масс? Каково его математическое выражение для данной реакции?
- 2) Как зависит скорость химической реакции от температуры? Приведите математическое выражение правила Вант – Гоффа.
- 3) Что такое химическое равновесие? Какие факторы влияют на химическое равновесие?
- 4) Что называется константой химического равновесия?

Теория строения атома представлена в виде блок-схемы (рис. 1.1). Экспериментально предлагается изучить природу оптических спектров щелочных и щелочноземельных солей.

1.1 Оптические спектры атома

Спектры свободных атомов в газообразном состоянии называются атомными спектрами. Они состоят из ограниченного числа спектральных линий, каждая из которых характеризуется определенной длиной волны. Так, желтое окрашивание пламени горелки при испарении в нем соли натрия обуславливается характеристической линией спектра натрия: $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ или 589,3 нм.

Атомы в возбужденном состоянии испускают световые излучения, характеризующиеся спектральными линиями. При нагревании атома электрическим зарядом его электроны приобретают избыточную энергию и переходят на более высокие энергетические уровни (возбужденное состояние атома). В возбужденном состоянии электроны находятся короткое время (10^{-7} - 10^{-8} с), далее они возвращаются на низкие энергетические уровни и при этом излучают энергию в виде спектральных линий.

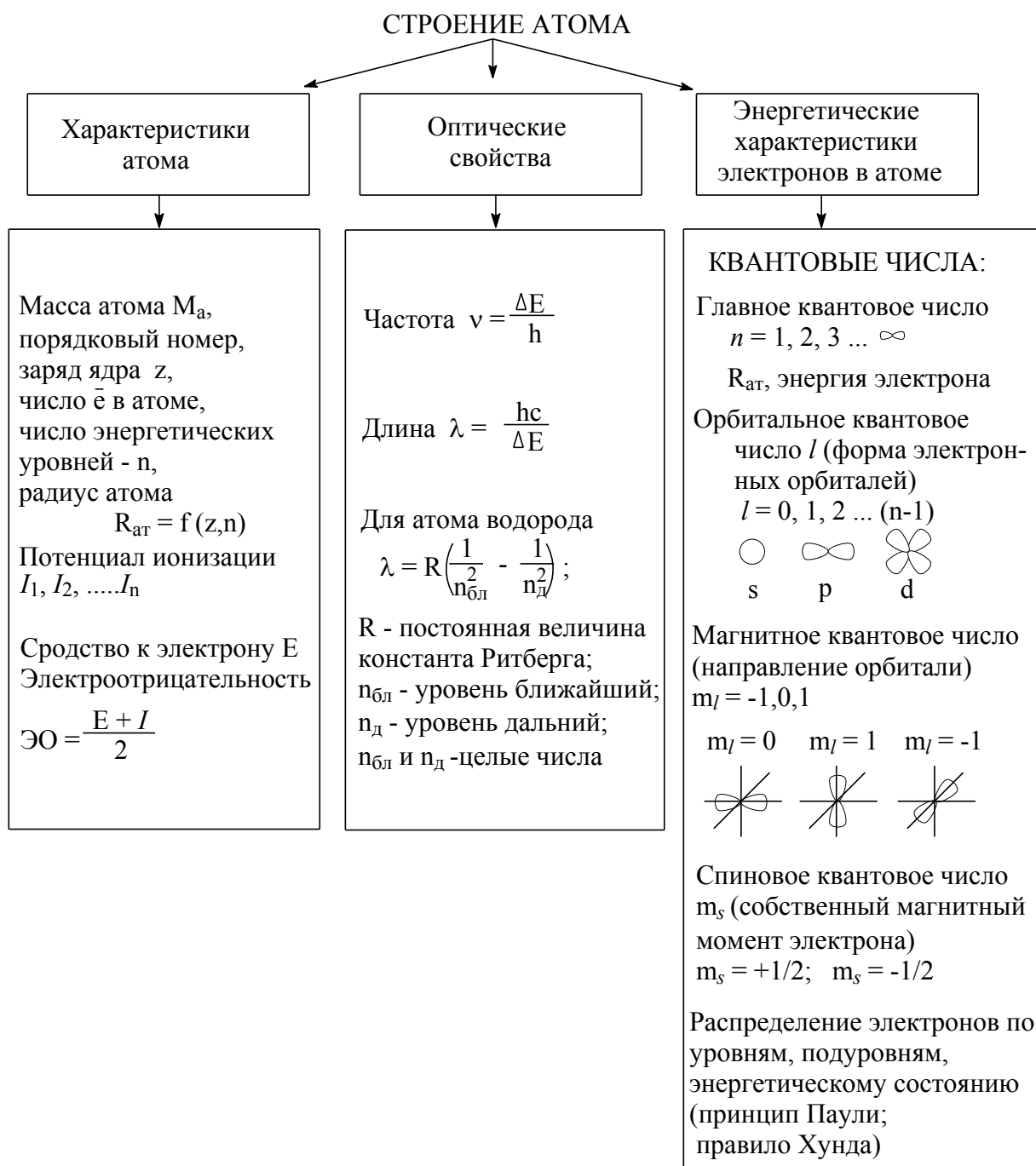


Рис 1.1 Блок-схема «Строение атома»

На примере атома лития на рис. 1.2. показаны энергетические уровни вероятных перескоков наружных s-электронов в возбужденном состоянии на нижние уровни.

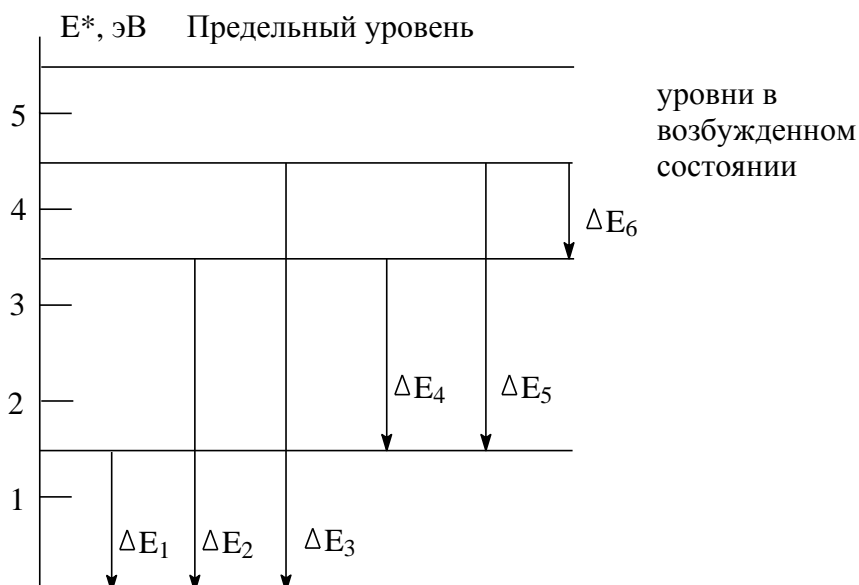


Рис. 1.2 Энергетические уровни вероятных перескоков наружного электрона в возбужденном состоянии и соответствующие им энергии

Избыточная энергия электронов ΔE равна разности энергии электронов на высшем $E_{\text{в}}$ и низшем $E_{\text{н}}$ уровнях.

Согласно уравнению М. Планка, $E = h\nu$, где h – постоянная Планка ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с); ν - частота излучения; $\nu = \frac{c}{\lambda}$, где $c = 3 \cdot 10^8$ мс⁻¹, отсюда $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$.

Для щелочных и щелочноземельных металлов длина излучаемых электронами электромагнитных волн находится в пределах длин волн видимого света. В таблице 1.1 приведены энергии квантовых уровней, на которые возможен перескок наружного электрона s-элементов в возбужденном состоянии.

Таблица 1.1 Энергия наружных электронов водорода и s-элементов на различных энергетических уровнях, эВ

АТОМЫ	E_1^*	E_2^*	E_3^*	E_4^*	E_5^*	E_6^*
H	10,15	12,83	12,69	13,16	13,26	13,59
Li	1,84	-	3,90	4,5	-	5,39
Na	3,027	-	-	-	5,11	5,14
K	1,272	-	2,544	-	4,14	4,34
Sr	2,483	4,38	-	4,71	4,98	5,89
Ba	2,99	3,74	-	-	4,92	5,81

Спектр атома водорода, получаемый действием электрических разрядов в трубке, состоит из многочисленных линий, расположенных в ультрафиолетовых, видимых и инфракрасных лучах. Согласно теории атомных спектров Н. Бора, длины волн спектра атома водорода выражаются уравнением:

$$\lambda = R \left(\frac{1}{n_{\text{бл}}^2} - \frac{1}{n_{\text{д}}^2} \right),$$

т.е. каждой длине волны λ соответствует величина $\Delta E = E_{\text{д}} - E_{\text{бл}}$. Для элементов длины волн характерных линий могут быть вычислены с достаточной точностью. Для определения длины волны $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$, подставляя из табл. 1.1 значения

ΔE и «с» в числитель, получим, что:

$$\lambda = \frac{1240,8}{\Delta E} \text{ (нм)}.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №3

«Строение атома»

Цель работы: Изучение видимой части спектров солей щелочных и щелочно-земельных металлов в пламени.

Реактивы и оборудование:

- 1) твердые соли натрия, стронция и бария;
- 2) этиловый спирт;
- 3) фарфоровые чашки;
- 4) шпатели.

Согласно заданию постройте диаграмму энергетических уровней вероятных перескоков наружного электрона атома s-элемента. Пользуясь данными табл. 1.1, вычислите значение ΔE и длину волны, соответствующую этому переходу.

$$\Delta E' = E_5^* - E_1^*; \quad \lambda' = \frac{1240,8}{\Delta E'}$$

$$\Delta E'' = E_4^* - E_1^*; \quad \lambda'' = \frac{1240,8}{\Delta E''}$$

$$\Delta E''' = E_3^* - E_1^*; \quad \lambda''' = \frac{1240,8}{\Delta E'''}$$

$$\Delta E'''' = E_2^* - E_1^*; \quad \lambda'''' = \frac{1240,8}{\Delta E''''} \text{ и т.д.}$$

Возьмите с помощью шпателя небольшое количество соли. В фарфоровую чашку налейте 3-5 мл спирта, зажгите спичкой спирт и всыпьте небольшое количество соли в пламя, постукивая шпатель, чтобы крупинки соли постепенно падали в пламя. Наблюдайте цвет пламени. Определите в соответствии с табл. 1.2. каким длинам волн соответствует увиденная вами окраска пламени.

Таблица 1.2. Значения длин волн в видимой области спектра

λ , нм	Цвет	λ , нм	Цвет
390-410	Фиолетовый	540-580	Желтый
420-450	Синий	580-610	Оранжевый
470-530	Зеленый	620-780	Красный

Сопоставьте области длин волн для наблюдаемого вами цвета пламени с расчетными длинами волн при вероятных перескоках наружных электронов (λ' , λ'' , λ''' , λ''''). Совпавшее значение расчетной длины волны со значениями длин волн, соответствующих наблюдаемому вами цвету пламени, позволяет сделать заключение, что характерная окраска пламени вследствие интенсивного излучения атома в возбужденном состоянии, при внесении в пламя, обусловлена перескоком электрона с n -го уровня на основной. Ввиду того, что наблюдение за окраской вы проводите визуально, точность эксперимента относительно невелика, не позволяет судить о природе оптических спектров.

Таблица 1.3 Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5
Соль	LiNO_3	NaNO_3	KNO_3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Контрольные вопросы

- 1) Раскройте физический смысл квантовых чисел.
- 2) Чем обусловлено различное количество элементов в 1-, 2-, 3-, 4-м периодах?

4 РАСТВОРЫ

Понятие «растворы» включает истинные растворы и коллоидные растворы. Различие между ними заключается прежде всего в размерах частиц и однородности систем. Истинные растворы – это однородные гомогенные системы с размерами частиц на уровне $10^{-10} - 10^{-9}$ м. Коллоидные растворы – это неоднородные гетерогенные системы с размером частиц $10^{-9} - 10^{-6}$ м.

Истинный раствор – термодинамически устойчивая система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов, между которыми существуют достаточно сильные взаимодействия. Компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, принято называть *растворителем*, а другой компонент – *растворенным веществом*. При одинаковом агрегатном состоянии компонентов растворителем считают обычно то вещество, которое преобладает в растворе.

Важнейшей характеристикой раствора является его концентрация. *Концентрация раствора* – величина, измеряемая количеством растворенного вещества в определенном объеме или массе раствора (иногда растворителя).

Используются следующие способы выражения концентрации растворов:

- процентная концентрация $\omega (X)$ – величина, измеряемая отношением массы растворенного вещества $m (X)$ к массе раствора m_p :

$$\omega (X) = \frac{m (X)}{m_p} \cdot 100\% ,$$

где $\omega (X)$ – массовая доля растворенного вещества X;

$m (X)$ – масса растворенного вещества, г;

m_p – масса раствора, г.

Из формулы следует, что процентная концентрация равна массе вещества в 100 г раствора.

- молярная концентрация $C_m (X)$ – величина, измеряемая отношением количества вещества $n (X)$, содержащегося в растворе, к объему этого раствора V_p :

$$C_M(X) = \frac{n(X)}{V_p} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_p},$$

где $n(X)$ – количество молей растворенного вещества, моль;

$m(X)$ – масса растворенного вещества, г;

$M(X)$ – молярная масса вещества, г/моль;

V_p – объем раствора, л.

- нормальная концентрация $C_N(X)$ – величина, измеряемая отношением количества эквивалентов вещества к объему раствора:

$$C_N(X) = \frac{n_{\text{Э}}(X)}{V_p} = \frac{m(X)}{\text{Э}(X) \cdot V_p},$$

где $n_{\text{Э}}$ – количество молей эквивалентов вещества, моль-экв;

$m(X)$ – масса растворенного вещества, г;

$\text{Э}(X)$ – эквивалентная масса вещества, г/моль-экв;

V_p – объем раствора, л.

- титр $T(X)$ – величина, измеряемая массой растворенного вещества X (г) в 1 мл раствора.

Титр и молярная концентрация (C_M) связаны простым соотношением:

$$T(X) = \frac{C_M(X) \cdot M(X)}{1000}.$$

- моляльная концентрация вещества X – моляльность $C_{\mu}(X)$ – величина, измеряемая отношением количества вещества $n(X)$ к массе растворителя $m_{\text{р-ля}}$:

$$C_{\mu}(X) = \frac{n(X)}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

где $m(X)$ – масса растворенного вещества, г;

$M(X)$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса чистого растворителя, кг.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №4 **Приготовление растворов заданной концентрации**

Цель работы: приготовление раствора заданной концентрации методом разбавления концентрированных растворов, ознакомление с методикой определения плотности жидкости ареометром.

Приборы и реактивы:

- 1) набор ареометров;
- 2) мерные цилиндры на 50 и 100 мл;
- 3) коническая колба на 250 мл;
- 4) 45 – 75%-ный раствор H_2SO_4 ;
- 5) дистиллированная вода.

Плотность водных растворов при постоянной температуре зависит от концентрации растворенного вещества. Поэтому, измерив плотность растворов, можно определять их концентрацию по специальным справочным таблицам.

Для быстрого определения плотности жидкости служит ареометр. Ареометр погружается в различные жидкости на различную глубину в зависимости от плотности испытуемого раствора. То деление шкалы, до которого ареометр свободно погружается в жидкость (отсчет производить по шкале сверху вниз), показывает плотность жидкости. Показание ареометра снимается по верхней границе мениска жидкости.

Пользуясь таблицами от значения плотности анализируемого раствора можно перейти к процентному содержанию раствора, пользуясь специальными таблицами. Если в таблице не имеется значения, отвечающего сделанному отсчету на шкале ареометра, то используется метод интерполяции: для этого берутся близкие величины плотности между ее большим и меньшим значениями.

Ход работы:

- 1) Определить ареометром плотность исходной серной кислоты ($\rho_{\text{исх}}$).
- 2) Пользуясь таблицей В приложения найти процентное содержание кислоты ($\omega_{\text{исх}}$), соответствующее определенному значению плотности исходного раствора (пункт 1).
- 3) Получить у преподавателя задание – объем и концентрацию раствора, который надо приготовить.
- 4) Рассчитать объемы исходной серной кислоты и воды (в мл), нужные для приготовления заданного раствора.
- 5) Отмерить цилиндром рассчитанный объем воды и перенести его в колбу.
- 6) Отмерить цилиндром рассчитанный объем исходной серной кислоты и влить осторожно в колбу с водой. Охладить горячий раствор под струей водопроводной воды до комнатной температуры (20°C), следя за тем, чтобы вода не попала в колбу.
- 7) Определить ареометром плотность приготовленного раствора ($\rho_{\text{приг}}$) и пользуясь таблицей найти процентное содержание кислоты в нем ($\omega_{\text{приг}}$).
- 8) Рассчитать относительную ошибку:

$$\text{Относительная ошибка} = \frac{(\omega_{\text{зад}} - \omega_{\text{приг}}) \cdot 100\%}{\omega_{\text{зад}}},$$

где $\omega_{\text{зад}}$ – концентрация, заданная преподавателем, %;

$\omega_{\text{приг}}$ – концентрация приготовленного раствора, %.

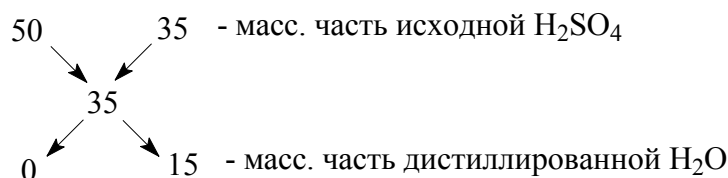
Примеры расчетов:

Правило смешения («правило креста») применяется с целью упрощения расчетов в случае приготовления растворов заданной концентрации (в масс. %) путем разбавления растворителем или смешения двух растворов. Заданная концентрация раствора пишется в месте пересечения двух линий, а концентрация исходных растворов (для растворителя она равна нулю) – у концов линии слева. Затем для линии производится вычитание стоящего на ней меньшего числа из большего и разность записывается у свободного конца той же линии. Получен-

ные числа записываются у концов соответствующих линий справа. Они указывают сколько единиц массы каждого раствора необходимо взять, чтобы получить раствор с заданной концентрацией.

Допустим, что требуется приготовить 3000 мл 35%-ного раствора H_2SO_4 из 50%-ного (исходный раствор серной кислоты) разбавлением ее дистиллированной водой. Плотность исходной серной кислоты определяется предварительно ареометром: она оказалась равной $\rho = 1,395$ г/мл, что соответствует концентрации кислоты, равной 50% (находится по справочной таблице). Из таблицы также следует, что плотность раствора кислоты, который надо приготовить составляет $\rho = 1,260$ г/мл (теоретическое значение).

На основании приведенной схемы



Составляется следующее уравнение:

$$35 \cdot x + 15 \cdot x = 3000 \text{ мл} \cdot 1,260 \text{ г/мл},$$

где x – массовая единица вновь полученного раствора (35%-ной концентрации).

Находим, что

$$x = \frac{3000 \text{ мл} \cdot 1,260 \text{ г/мл}}{50} = 75,6 \text{ г}$$

Рассчитаем соответственно объемы кислоты (50%-ной) и дистиллированной воды, необходимые для приготовления 3000 мл 35%-ного раствора:

$$V_{50\%} = \frac{35 \cdot 75,6 \text{ г}}{1,395 \text{ г/мл}} = 1900 \text{ мл}$$

$$V_{H_2O} = \frac{15 \cdot 75,6 \text{ г}}{1 \text{ г/мл}} = 1134 \text{ мл}$$

На основании суммы объемов исходной серной кислоты (50%-ной) и дистиллированной воды, необходимые для приготовления раствора следует, что ошибка их расчета не превышает 1%.

Контрольные вопросы

- 1) В чем различие между истинными и коллоидными растворами?
- 2) Какие особенности температур замерзания и кипения растворов сравнительно с чистыми растворителями?

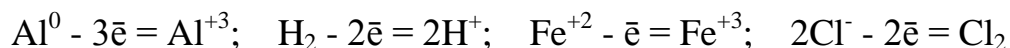
5 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

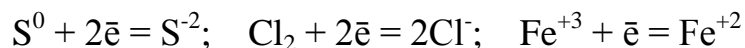
Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит только из ионов.

С современной точки зрения изменение степени окисления связано с переходом электронов. Поэтому можно дать и такое определение окислительно-восстановительных реакций: это такие реакции, при которых происходит переход электронов от одних частиц (атомов, молекул или ионов) к другим.

Окислением называется процесс отдачи электронов частицами (атомом, молекулой или ионом). При этом происходит повышение степени окисления. Например:



Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. При восстановлении степень окисления понижается. Например:



Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*. В процессе реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются *окислителями*. В процессе реакции они восстанавливаются. Так как атомы, молекулы и ионы представляют определенные вещества, то и эти вещества соответственно называют окислителями или восстановителями.

Окисление всегда сопровождается восстановлением и, наоборот, восстановление всегда связано с окислением. Поэтому окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления. В этих реакциях число электронов, присоединяемых окислителем, равно числу электронов отдаваемых восстановителем.

Важнейшие восстановители: металлы, водород, уголь, CO, H₂S, SO₂, H₂SO₃, HI, HBr, HCl, SnCl₂, FeSO₄, альдегиды, спирты.

Важнейшие окислители: галогены, KMnO₄, K₂MnO₄, K₂Cr₂O₇, O₂, O₃, H₂O₂, H₂SO₄ (конц.), HNO₃, Ag₂O, PbO₂, ионы Ag⁺, Au³⁺, нитраты, гипохлориты, хлораты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №5 Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы: изучить окислительно-восстановительные свойства различных веществ; научиться составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Реактивы и оборудование: 1) пробирки;
2) сероводородная вода H₂S;
3) 0,2%-ный раствор KMnO₄;
4) 10%-ный раствор K₂Cr₂O₇;
5) 2 н раствор KOH (NaOH);
6) концентрированная H₂SO₄;
7) сухая соль Na₂SO₃.

Опыт 5.1 Восстановление KMnO₄ в кислой среде сероводородной водой

Налить в пробирку 1-2 капли раствора KMnO₄, 1-2 капли конц. H₂SO₄ и прилить 3-4 капли сероводородной воды. Наблюдать изменение цвета раствора. Написать уравнение реакции восстановления Mn⁺⁷ в Mn⁺², указать окислитель и восстановитель.

Опыт 5.2 Восстановление KMnO₄ в кислой среде сульфитом натрия

В пробирку с 1-2 каплями раствора KMnO₄, подкисленного 1-2 каплями конц. H₂SO₄, насыпать лопаточку сухой соли Na₂SO₃. Наблюдать исчезновение окраски. Написать уравнение реакции восстановления Mn⁺⁷ в Mn⁺², указать окислитель и восстановитель.

Опыт 5.3 Восстановление KMnO_4 в нейтральной среде сульфитом натрия

Налить в пробирку 1-2 капли раствора KMnO_4 и 1 лопаточку сухой соли Na_2SO_3 . Наблюдать изменение цвета раствора. Написать уравнение реакции восстановления Mn^{+7} в Mn^{+4} , указать окислитель и восстановитель.

Опыт 5.4 Восстановление KMnO_4 в щелочной среде сульфитом натрия

Налить в пробирку 1-2 капли раствора KMnO_4 , добавить 1 каплю 2 н раствора KOH и 1 лопаточку сухой соли Na_2SO_3 . Наблюдать появление зеленой окраски. Написать уравнение реакции восстановления Mn^{+7} в Mn^{+6} , указать окислитель и восстановитель.

Опыт 5.5 Восстановление $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде сульфитом натрия

Налить в пробирку 1-2 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкислить 1-2 каплями конц. H_2SO_4 и добавить 1 лопаточку сухой соли Na_2SO_3 . Наблюдать появление зеленой окраски, характерной для ионов Cr^{+3} . Написать уравнения реакции восстановления Cr^{+6} в Cr^{+3} , указать окислитель и восстановитель.

Контрольные вопросы

- 1) Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
- 2) Что называют степенью окисления? Правила определения степени окисления атомов.
- 3) В чем сущность процессов окисления и восстановления?
- 4) Перечислите часто применяемые окислители и восстановители.

6 ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В основе любого электрохимического процесса лежит окислительно-восстановительная реакция. При этом одни окислительно-восстановительные реакции приводят к превращению энергии химических реакций в электрическую, а другие возможны только под действием электрической энергии извне. Так, в гальванических элементах подобные реакции служат химическим источником постоянного электрического тока.

Возникновение электродвижущей силы (ЭДС) и электрического тока в процессе химической реакции объясняется возникновением скачка потенциала на границе раздела металл-раствор в результате перехода ионов с поверхности металла в раствор и образованием двойного электрического слоя. Этот слой находится в равновесном состоянии, которое может быть смещено в какую-либо сторону при изменении условий (например, концентрации ионов металла в растворе).

Разность потенциалов, возникающую на границе раздела металла с раствором собственной соли (например, Cu/CuSO_4 , Zn/ZnSO_4), называют *электродным потенциалом*. Если металл погружен в раствор собственной соли с концентрацией ионов металла в 1 г-ион/л (концентрация электролита $C_m = 1$ моль/л), то возникающий потенциал будет называться *стандартным электродным потенциалом* или иначе *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом*.

Абсолютное значение потенциала отдельного электрода определить невозможно, поэтому измеряют относительную его величину путем сравнения с известным электродным потенциалом. В качестве эталона сравнения – условного нуля – принимают стандартный водородный электрод, который представляет собой платиновую пластинку, покрытую пористой платиной («платиновой чернью») насыщенной под давлением в 1 атм. газообразным водородом и погруженной в одномолярный раствор серной кислоты. Потенциал такого водородного электрода принято считать условным нулем.

Составляют гальванический элемент, в котором одним электродом является стандартный водородный электрод, а другим – пластинка металла, погруженная в раствор собственной соли, содержащей 1 г-ион металла в 1 л. Измеренный гальванометром ЭДС этого гальванического элемента и будет численным значением стандартного электродного потенциала этого металла.

Если потенциал раствора электролита будет отличаться от 1 г-ион/л, то величина электродного потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где E – электродный потенциал в реальных условиях, в или v ;

E^0 – стандартный электродный потенциал, в или v ;

n – валентность металла;

C – концентрация соли, в которую погружен металл, моль/л.

Две гальванические пары, соединенные в замкнутую цепь, могут быть использованы в качестве источника постоянного электрического тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №6

Гальванические элементы

Цель работы: экспериментально определить ЭДС гальванических элементов.

Оборудование и реактивы:

- 1) Стаканы на 100 мл;
- 2) Изогнутая U-образная трубка;
- 3) Гальванометр;
- 4) 1 М раствор сульфата меди;
- 5) 1 М раствор сульфата алюминия;
- 6) Медная пластинка;
- 7) Алюминиевая пластинка;
- 8) Насыщенный раствор хлорида калия;
- 9) Сульфат натрия;
- 10) Фенолфталеин.

Ход работы.

В два стакана налить до половины: в один 1 М раствор сульфата меди, в другой – 1 М раствор сульфата алюминия. В первый стакан опустите медную пластинку, во второй – алюминиевую. К обеим пластинкам присоедините медные проволоки. Изогнутую стеклянную трубку заполнить насыщенным раствором хлорида калия, закрыть концы плотными кусочками гигроскопической ваты и опустить в оба стакана так, чтобы концы трубки погрузились в приготовленные растворы. Свободные концы проволок от электродов присоединить к гальванометру.

Наблюдать появление тока в гальваническом элементе. Отсоединив концы проволоки от гальванометра, опустить их в тигелек с раствором сульфата натрия, к которому прибавить несколько капель фенолфталеина.

Наблюдать, что произойдет с раствором сульфата натрия вокруг концов опущенных проводов. Объяснить наблюдаемое явление и написать уравнения реакций. Определить ЭДС элемента.

Контрольные вопросы

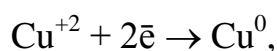
- 1) Что называется стандартным электродным потенциалом?
- 2) Как влияет на потенциал металла концентрация ионов металла?
- 3) Пользуясь данными табл. Б приложения, объясните, из каких металлов надо составить гальванический элемент, чтобы он имел наибольшую э.д.с.
- 4) Устройство и принцип работы гальванических элементов.
- 5) Почему из растворов солей цинк восстанавливает кадмий, а не наоборот?

7 ЭЛЕКТРОЛИЗ

Под электролизом понимают процесс химического разложения электролита, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через его расплав или раствор.

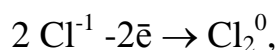
В растворах и расплавах переносчиками электрического тока являются ионы, а на электродах происходят окислительно-восстановительные процессы:

- на катоде (отрицательном электроде) положительно заряженные катионы, приобретая электроны, поступающие с катода, восстанавливаются до металла:



т.е. на катоде идет процесс восстановления;

- на аноде (положительном электроде) отрицательно заряженные анионы, отдавая электроны аноду, окисляются:



т.е. на аноде протекает процесс окисления.

Разряд катионов и анионов на электродах происходит в соответствии с величиной потенциала разряда иона.

Количественная оценка процесса электролиза устанавливается двумя законами Фарадея, которые нередко объединяют в один:

количество прореагировавшего при электролизе вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества и химическому эквиваленту данного вещества:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{96500} = \frac{\mathcal{E} \cdot Q}{96500},$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г;

\mathcal{E} – эквивалентная масса вещества, г/моль;

I – сила тока, А;

t – время электролиза, сек;

Q – количество электричества, Кл;

96500 – постоянная Фарадея, Кл/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №7

Электролиз растворов электролитов

Цель работы: научиться собирать электролизную установку и проводить различные электрохимические процессы.

Оборудование и реактивы:

- 1) прибор для электролиза;
- 2) источник постоянного тока;
- 3) термометр;
- 4) наждачная бумага;
- 5) фильтровальная бумага;
- 6) 0,5 н раствор сульфата меди;
- 7) 0,5 н раствор иодида калия;
- 8) 0,5 н раствор сульфата натрия;
- 9) концентрированная азотная кислота;
- 10) 1%-ный раствор крахмала;
- 11) фенолфталеин.

Ход работы.

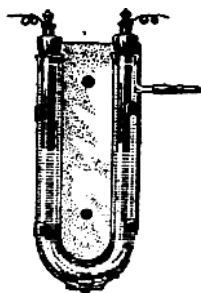


Рис. 7.1. Электролизер

В U-образную трубку электролизера (рис. 7.1) налить до половины 0,5 н раствор сульфата меди. Вставить в оба конца трубки угольные электроды. Присоединить электроды к источнику постоянного тока и включить прибор. Установить ток на приборе по амперметру на делении 2-5А, а напряжение на 15-20V. Пропускать ток в течение 10-15 мин. Наблюдать пузырьки газа на аноде и появление осадка на катоде. Какой это газ? Какой осадок?

Составить схему электролиза раствора сульфата меди. После опыта очистить катод от осадка, погрузив в концентрированную азотную кислоту (под тягой!) и промыв водой.

Аналогично провести электролиз 0,5 н раствора иодида калия и 0,5 н раствора сульфата натрия. Перед включением источника постоянного тока в элек-

тролизер с раствором иодистого калия добавить несколько капель крахмала и фенолфталеина, а в раствор сульфата натрия – нейтрального фиолетового или раствора лакмуса. Наблюдайте в обоих случаях окрашивание растворов у катода и анода.

Объясните явление. Составьте схемы электролиза.

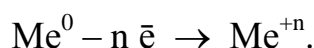
Контрольные вопросы

- 1) Что такое двойной электрический слой? Как он возникает?
- 2) От чего зависит заряд электрода (положительный или отрицательный)?
- 3) какие процессы возникают на катоде и аноде?
- 4) В чем причина возникновения ЭДС?
- 5) Может ли ЭДС быть равной нулю?
- 6) В чем различие между электролизом и работой гальванического элемента?

8 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлы - простые вещества, обладающие характерными свойствами: высокой электро- и теплопроводностью, способностью хорошо отражать электромагнитные волны (блеск и непрозрачность), пластичностью.

Металлы на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов (1-2 \bar{e}), поэтому они являются восстановителями, т.к. валентные электроны слабо связаны с ядрами атомов и в реакциях легко переходят к более электроотрицательным атомам:



Химическая активность металла характеризуется термодинамическими величинами (энтальпией ΔH и энергией Гиббса ΔG). Для установления возможности окисления металла в тех или иных средах (атмосфере, воде, кислоте или щелочи) следует рассчитать величину ΔG этого процесса:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E,$$

где ΔG – энергия Гиббса окислительно-восстановительного процесса, кДж/моль;

n – число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

ΔE – электродвижущая сила процесса, равная разности окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя, в (v):

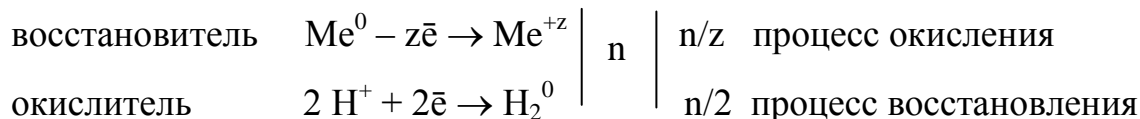
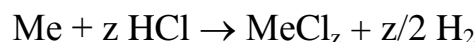
$$\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}$$

Если $\Delta G < 0$, окислительно-восстановительная реакция невозможна (т.е. $E_{\text{ок}} > E_{\text{восст}}$).

8.1 Взаимодействие металлов с бескислородными кислотами

В качестве примера рассмотрим взаимодействие металлов с соляной кислотой HCl. В химическое взаимодействие с соляной кислотой вступают только те металлы, электродный потенциал которых отрицательный (см. табл. приложения), т.е. меньше окислительно-восстановительного потенциала водорода

(H₂). В процессе химического взаимодействия происходит передача электронов от металла к ионам водорода по реакции:



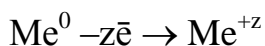
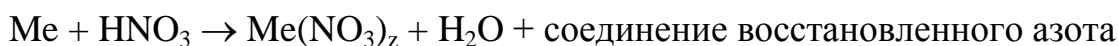
Исключение из этих правил составляет свинец (Pb), который хотя и имеет отрицательный электродный потенциал, при контакте с соляной кислотой мгновенно покрывается нерастворимым в кислоте слоем хлорида свинца PbCl₂ и теряет способность восстанавливать водород.

8.2 Взаимодействие металлов с кислородсодержащими кислотами

На процессы химического взаимодействия металлов и кислородсодержащих кислот заметное влияние оказывают как природа металла, так и природа кислоты и ее концентрация.

8.3 Взаимодействие с азотной кислотой

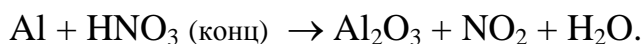
В азотной кислоте (HNO₃) растворяются практически все металлы за исключением золота (Au) и группы платиновых металлов, т.к. HNO₃ является сильным окислителем и все ее соли хорошо растворимы.



Из приведенных данных видно, что окислительно-восстановительные потенциалы процессов восстановления азота N⁺⁵ до более низких степеней окисления значительно больше окислительно-восстановительного потенциала вос-

становления водорода H^+ . Поэтому акцептором электронов, т.е. окислителем, является лишь нитрат-ион, и при взаимодействии металлов с азотной кислотой водород никогда не выделяется. Чем более активен металл, тем глубже восстанавливается нитрат-ион. Такие активные металлы как Mg, Al, Zn в разбавленных растворах азотной кислоты восстанавливают нитрат-ион до аммиака NH_3 , который в свою очередь, связываясь с кислотой, образует нитрат аммония NH_4NO_3 .

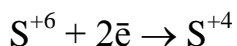
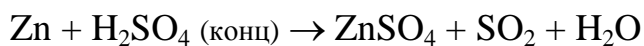
В случае концентрированной кислоты образуется только диоксид азота NO_2 (газ бурого цвета), нитрат металла или оксид металла. Склонные к пассивации металлы (Al, Fe, Cr) в концентрированной азотной кислоте образуют прочные оксидные пленки, защищающие их от дальнейшего окисления:



8.4 Взаимодействие с серной кислотой

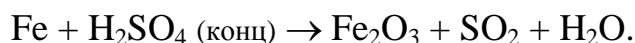
Разбавленный раствор серной кислоты (H_2SO_4) взаимодействует также как и бескислородные кислоты, т.е. путем окисления водородом кислоты только тех металлов, электродный потенциал которых ниже электродного потенциала водорода (см. табл. Б приложения).

При взаимодействии металлов с концентрированной серной кислотой, окислительные свойства проявляет уже сульфат-ион, восстанавливаясь при этом до соединений серы, в которых степень окисления серы понижается (SO_2 , S, H_2S). Чем активнее металл, т.е. чем меньше величина электродного потенциала, тем глубже происходит восстановление сульфат-иона.



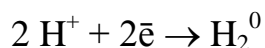
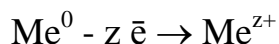
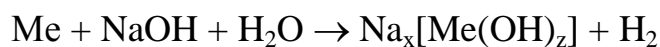
$$E^0_{S^{+6}/S^{+4}} = 0,438 \text{ в}$$

Склонные к пассивации металлы (Al, Fe, Cr) при взаимодействии с концентрированной серной кислотой выделяют SO_2 , а сами покрываются прочной, нерастворимой оксидной пленкой:

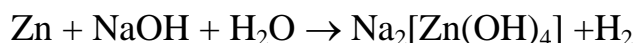
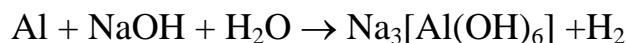


8.5 Взаимодействие металлов с растворами щелочей

Если металлы взаимодействуют с растворами щелочей, то реакция может быть описана уравнением:



Приведенная реакция возможна, если электродный потенциал металла ($E^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$) меньше электродного потенциала водорода в щелочной среде ($E^0_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 + 2\text{OH}^-} = 0,826 \text{ В}$) и при этом, оксид и гидроксид металла амфотерны. К таким металлам относятся Zn, Al, Be и др.:



Имеющиеся на поверхности металла оксиды и гидроксиды растворяются в щелочах в силу своей амфотерности.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №8

«Химические свойства металлов»

Цель работы: изучить химические свойства металлов на примере взаимодействия их с кислотами и щелочами.

Приборы и реактивы:

- 1) штатив с пробирками;
- 2) спиртовки;
- 3) образцы металлов: Fe, Cu, Al, Zn;
- 4) 2 н растворы HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH и NaOH;
- 5) конц. растворы HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH и NaOH;
- 6) пипетки, капельницы, фильтровальная бумага.

Опыт 8.1 Действие разбавленных растворов кислот и щелочей на металлы

В пять пробирок прилить по 10-15 капель 2 н растворов следующих кислот: в первую – соляную кислоту, во вторую – серную, в третью – азотную, в четвертую – уксусную, в пятую – гидроксид натрия. В каждую из пробирок опустить по одному образцу железа. Что вы наблюдаете? Опишите характер протекания реакции, особо обратив внимание на интенсивность процесса, на окраску раствора кислоты и выделяющихся газов, на их интенсивность, запах продуктов реакции, горючесть газов, выделяющихся в процессе реакции.

Пробирки, в которых реакция не идет или идет очень слабо, нагрейте на спиртовке, не доводя до кипения. Все изменения, происходящие при этом в пробирках, детально опишите в своих лабораторных тетрадях.

После проведения опыта содержимое пробирок слить в специальный сосуд для слива, а оставшиеся в пробирках образцы железа выложить из пробирок на фильтровальную бумагу. Образцы железа просушить фильтровальной бумагой до полного отсутствия капелек растворов и оставить до следующего опыта с концентрированными кислотами.

По описанной методике проведите опыты с медью, алюминием и цинком.

Опыт 8.2 Действие концентрированных кислот и щелочей на металлы

Лабораторные работы с концентрированными кислотами и щелочами необходимо проводить под вытяжным шкафом в строгом соответствии с требованиями техники безопасности.

В пять пробирок поместите по одному образцу железа. Прилить пипеткой по 2-3 мл реактивов: в первую – концентрированную соляную, во вторую – конц. серную, в третью – конц. азотную, в четвертую – конц. уксусную кислоты, в пятую – концентрированную щелочь – NaOH. Опишите, что произошло в каждой из пробирок: выделение газа, изменение окраски раствора или его помутнение, интенсивность процесса взаимодействия металлов с кислотами и щелочью. Пробирки, в которых не наблюдаются никакие изменения, нагрейте на спиртовке, не доводя содержимое до кипения.

Таким же образом опыты повторите со всеми взятыми для лабораторной работы образцами металлов (Cu, Al, Zn).

Результаты опытов оформите в виде таблицы № 7. В отчете уравнения окислительно-восстановительных реакций уравнивайте методом электронного баланса.

Таблица № 8.1. Форма записи результатов опытов.

Уравнения реакций	Результаты наблюдений

Контрольные вопросы

- 1) Что отражает собой ряд активности (напряжения) металлов?
- 2) Влияет ли природа кислоты на химические свойства металлов? Ответ мотивируйте примерами.
- 3) Что представляет собой амальгамирование?

9 КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ МЕТАЛЛОВ

Коррозия металла – разрушение его под воздействием окружающей среды – самопроизвольный и нежелательный процесс. Различают два вида коррозии: химическую и электрохимическую.

Химической коррозией называется разрушение металла окислением его в окружающей среде без возникновения электрического тока в системе. В этом случае происходит взаимодействие металла с составными частями среды – с газами и неэлектролитами.

Большой вред приносит разновидность химической коррозии – так называемая газовая коррозия, т.е. соединение металла с кислородом воздуха. В условиях высоких температур скорость окисления многих металлов сильно возрастает. Так, на железе уже при 250-300⁰С появляется видимая пленка оксидов. При 600⁰С и выше поверхность металла покрывается слоем окалина, состоящей из оксидов железа различной степени окисления: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄. Окалина не защищает металл от дальнейшего окисления, т.к. содержит трещины и поры, которые способствуют проникновению кислорода к металлу. Поэтому при нагревании железа выше 800⁰С скорость окисления его очень быстро растет с ростом температуры. Это вызвано образованием несплошной оксидной пленки на поверхности металла.

У некоторых металлов соприкосновение с кислородом воздуха сильно замедляет процесс коррозии: на поверхности образуется так называемая защитная (сплошная) оксидная пленка, которая препятствует проникновению к металлу как газов, так и жидкостей. Такой металл становится химически неактивным - переходит в пассивное состояние. Защитная пленка всегда имеется на поверхности алюминия. Толщина ее 0,00001 мм; она не отстает при изгибе, проводит электрический ток, плавится при 2050⁰С, тогда как алюминий – при 660⁰С. Подобные пленки в сухом воздухе образуются также на Ta, Be, Zn, Cr и других металлах. В зависимости от характера образующейся оксидной пленки масса металла (изделия, детали) вследствие коррозии (как например, в случае с

Al) может вырастать или же уменьшаться (у Fe) ввиду механической непрочности продуктов коррозии.

Пример коррозии в неэлектролитах – разрушение цилиндров двигателей внутреннего сгорания в жидком топливе. В топливе содержится сера и ее соединения, которые при сгорании превращаются в оксиды серы (IV) и (VI) – коррозионно-активные вещества. Они разрушают элементы реактивных двигателей – сопла и др.

Наибольший вред приносит электрохимическая коррозия. *Электрохимической коррозией называется разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока.* В этом случае наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают и электрические (перенос электронов от одного участка к другому). В качестве примера электрохимической коррозии можно рассмотреть коррозию железа в контакте с медью в растворе соляной кислоты. При таком контакте возникает гальванический элемент (рис. 9.1): (-) Fe | HCl | Cu (+). Более активный металл – железо – окисляется, посылая электроны атомам меди, и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , а ионы водорода разряжаются (восстанавливаются) на меди: $2H^+ + 2e^- = H_2$.

При коррозии происходит процесс деполяризации – повышается потенциал катода. Окислители, принимающие электроны у катода, называются катодными деполяризаторами. Они уменьшают поляризацию.

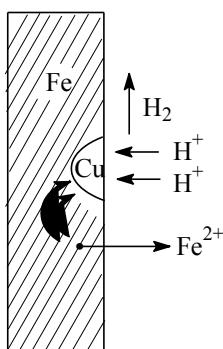
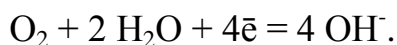


Рис 9.1. Схема действия гальванической пары

Катодными деполяризаторами служат ионы водорода H^+ (при $pH < 7$) и кислород, всегда содержащийся в воде и ее растворах (при $pH = 7$ и > 7).

При работе гальванопары Fe | Cu в электролите HCl происходит водородная деполяризация катода и выделяется водород: $2H^+ + 2e^- = H_2$.

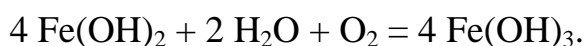
В нейтральном электролите, например в NaCl, происходит кислородная деполяризация катода и водород не выделяется:



Какой процесс будет протекать, зависит от pH: в кислой среде выделяется водород, в нейтральной и щелочной средах (при коррозии стали, железа) происходит кислородная деполяризация катода и водород не выделяется. В этом случае образовавшиеся ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+} :



Гидроксид железа (II) в присутствии воды и кислорода воздуха переходит в гидроксид железа (III):



Последний частично отщепляет воду; образующееся соединение соответствует по составу бурой ржавчине:



Электрохимическую коррозию вызывают главным образом загрязнения, примеси в металле или неоднородность его поверхности. Согласно теории электрохимической коррозии в этих случаях при соприкосновении металла с электролитом (электролитом может быть влага, адсорбируемая из воздуха) на его поверхности возникает множество гальванических микроэлементов. При этом анодами являются частицы металла, катодами – загрязнения, примеси. Аноды растворяются, на катодах происходит связывание электронов.

Таким образом, при электрохимической коррозии (как в случае контакта разнородных металлов, так и в случае образования гальванических микроэлементов на поверхности одного металла) поток электронов направлен от более активного металла (с меньшей величиной электродного потенциала) к менее активному проводнику (с большей величиной электродного потенциала) и более активный металл корродирует. Скорость коррозии тем больше, чем дальше стоят друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов металлы, из которых образовался гальванический элемент. На скорость коррозии влияет и характер раствора электролита. Чем меньше его pH, а также чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Значительно возрастает коррозия с ростом температуры. Другими словами, воздействие агрес-

сивных сред (электролиты) при высоких температурах на металлы или сплавы резко ускоряет процесс электрохимической коррозии, вызванный интенсивной работой образовавшихся при этом гальванических элементов.

Коррозия металлов причиняет огромные убытки. Поэтому очень большое значение имеет антикоррозионная защита металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии весьма разнообразны: покрытие металлов краской, лаком, эмалью, полимерами (плакирование), другими металлами (цинком, никелем, кадмием, хромом, серебром, золотом), а также контакт защищаемого металла с большой поверхностью более активного металла, оксидирование и фосфатирование металлов, применение ингибиторов и ряд других.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №9

Коррозия металлов и защита от нее

Цель работы: экспериментально изучить процесс электрохимической коррозии, методы защиты металлов.

Оборудование и реактивы:

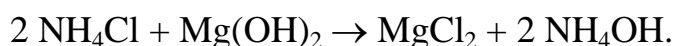
- 1) порошок магния;
- 2) цинк металлический;
- 3) железный порошок;
- 4) алюминиевая проволока;
- 5) медная проволока;
- 6) 1 н раствор H_2SO_4 ;
- 7) насыщенный раствор NH_4Cl ;
- 8) 2 н раствор Na_2SO_4 ;
- 9) раствор HCl (3:1);
- 10) индикаторы фенолфталеин, метилоранж;
- 11) уротропин;
- 12) 10%-ный раствор формалина;
- 13) спиртовка;
- 14) пробирки;
- 15) стакан на 50 мл;
- 16) газоотводная трубка;
- 17) 3 бюретки на 25 мл.

Опыт 9.1 Провисание алюминиевой проволоки

Закрепить в штативе полоску алюминия в горизонтальном положении и осторожно нагреть ее нижний конец пламенем горелки. Наблюдать вертикальное провисание полоски и стекание расплавленного алюминия в низ раздувшегося «мешочка». Почему расплавленный алюминий не капает? При каких условиях образуется оксидная пленка на поверхности алюминия?

Опыт 9.2 Удаление защитной пленки с металла

Внести в две пробирки по 1,5-2 мл дистиллированной воды и по несколько крупинок магния. Содержимое одной пробирки нагреть на водяной бане до кипения и кипятить в течение 2 мин. Происходит ли при этом растворение магния? Во вторую пробирку добавить 6 капель насыщенного раствора хлорида аммония и тотчас наблюдать быстрое (в течение 5 мин) растворение магния с выделением водорода. При этом чувствуется запах аммиака и раствор становится прозрачным. Защитная пленка гидроксида на магнии разрушается:



Напишите реакцию растворения магния.

Опыт 9.3 Электрохимическая коррозия металлов

Опыт 9.3.1 В пробирку с 5-6 мл 1н H_2SO_4 опустить кусочек цинка. Что наблюдается? Отрезок медной проволоки диаметром 1-2 мм и длиной 15-20 см очистить наждачной бумагой и промыв водой, медленно постоянно наблюдая, ввести в пробирку. Происходит ли взаимодействие меди с кислотой?

Медной проволокой прикоснуться к лежащему на дне пробирки цинку. Что наблюдается теперь? Через 5-10 минут?

Объяснить электрохимический механизм коррозии цинка в кислоте, приводя уравнения анодного и катодного процессов работающего коррозионного микроэлемента. Что здесь является деполяризатором? Какова роль меди при коррозии цинка в ее присутствии?

Опыт 9.3.2 Налить в пробирку 5-6 мл 2 н Na_2SO_4 и для удаления растворенного в нем кислорода прокипятить в течение 1-2 минут. Раствор охладить под краном до комнатной температуры и добавить 2-3 капли фенолфталеина. Легким взбалтыванием перемешать содержимое пробирки. Опустить в раствор кусочек цинка. Что наблюдается? Очистить медную проволоку и, как в предыдущем опыте, медленно погрузить ее в раствор до соприкосновения с металлом, лежащим на дне. Описать, что наблюдается в пробирке около медной проволоки сразу и через 5-10 минут. О чем свидетельствует малиновое окрашивание раствора?

Опыт 9.4 Изучение скорости коррозии железа во влажном воздухе

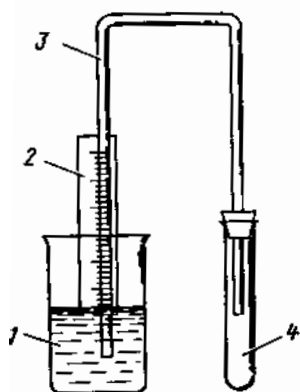


Рис. 9.2. Прибор для изучения скорости коррозии во влажном воздухе:

- 1 – стакан с водой;
- 2 – миллиметровая бумага;
- 3 – газоотводная трубка;
- 4 – пробирка.

Собрать прибор, как показано на рис. 9.2. В стакан (1) емкостью 50 мл налить 25-30 мл воды, подкрашенной 4 каплями метилового оранжевого. Пробирку (4) смочить дистиллированной водой, стряхнуть в нее с сухого микрошпателя 5-10 мг железного порошка. Быстро и плотно закрыть резиновой пробкой с газоотводной трубкой (3) диаметром 3-3,5 мм и одновременно включить секундомер. Пробку для герметичности можно смазать вазелином. За газоотводной трубкой укрепить миллиметровую бумагу (2) и другой конец газоотводной трубки опустить в стакан с подкрашенной водой. Отмечать уровень воды в трубке каждые 10 секунд. По полученным данным построить график в координатах: время - высота подъема воды, который наглядно показывает изменение скорости процесса коррозии.

Опыт 9.5 Влияние ингибиторов кислотной коррозии

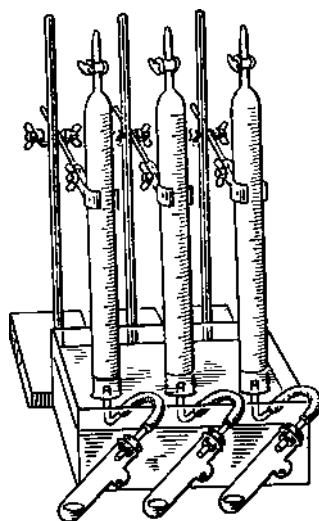


Рис. 9.3. Прибор для сравнения скоростей кислотной коррозии

Собрать прибор по рис. 9.3. из обычных градуированных бюреток емкостью 25 мл и пробирок с небольшим вздутием (отростком) вблизи отверстия. Для этого в штативе укрепить три опрокинутые бюретки, погруженные нижними концами в кристаллизатор с водой. В каждой бюретке засосать воду до крана, после чего кран закрыть. С помощью газоотводных трубок соединить бюретки с пробирками.

В пробирки внести по 2 мл раствора соляной кислоты (3:1) и в отросток каждой пробирки поместить по одному кусочку цинка (кусочки одинаковые).

После этого в первую пробирку ничего не добавлять во вторую добавить 2 микрошпателя уротропина, в третью – 2 мл 10%-ного раствора формалина. Затем пробирки присоединить каждую к своему прибору, как показано на рисунке, и одновременно поворотом пробирок сбросить кусочки цинка в кислоту, включив при этом секундомер. Наблюдать за скоростью коррозии, т.е. через равные промежутки времени отмечать количество выделившегося водорода. Однако скорость коррозии настолько мала, что приходится увеличить промежутки времени для отсчета до 15 сек в случае ингибирования уротропином и до 30 с в случае ингибирования формалином. Если навеска цинка растворяется в неингибированной кислоте практически за 1,5 мин, то в случае ингибирования коррозии растворение не заканчивается и за 10 мин.

По полученным данным построить графики. На оси ординат откладывать объем выделившегося водорода в мл, на оси абсцисс – время в секундах. Рассчитать эффект торможения по формуле $A = \frac{V_0}{V}$, где A – эффект торможения, V_0 – средний объем выделившегося водорода за 1 мин в неингибированной среде, V – то же, в ингибированной среде.

Контрольные вопросы

- 1) В чем сущность химической и электрохимической коррозии металлов?
- 2) Охарактеризуйте анодный и катодный процессы при электрохимической коррозии.
- 3) Какие существуют методы защиты от коррозии? В чем сущность каждого метода?
- 4) Приведите примеры и объясните сущность анодной и катодной защиты металлов от коррозии.
- 5) Опишите процесс коррозии железа, покрытого цинком, при нарушении защитного покрытия в нейтральной и кислой среде.
- 6) Опишите процесс коррозии железа, покрытого оловом, при нарушении покрытия в кислой и нейтральной среде.
- 7) Что такое ингибиторы? В каких случаях они применяются?
- 8) В чем состоит термодинамический аспект коррозии?

10 ЭЛЕМЕНТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия – это раздел химии, изучающий методы исследования химического состава веществ. Аналитическая химия делится на два основных раздела: 1) качественный анализ и 2) количественный анализ. Задача качественного анализа – определить качественный состав веществ, т.е. выяснить, из каких элементов или ионов состоят исследуемые вещества. Количественный анализ устанавливает количественный состав веществ, т.е. определяет, в каком количестве отдельные элементы или ионы содержатся в исследуемых веществах. В химическом анализе качественный анализ всегда предшествует количественному, т.к. от результатов качественного анализа зависит выбор методов количественного определения. Для определения качественного состава веществ применяются химические, физические и физико-химические методы исследования. Химические методы основаны на использовании химических реакций, с помощью которых обнаруживают присутствие элемента или иона.

Вещества, с помощью которых обнаруживаются элементы или ионы, называются реактивами или реагентами, а реакции, протекающие при этом, называются частными реакциями или реакциями обнаружения. Все реагенты, применяемые в качественном анализе, можно разделить на групповые, селективные и специфические.

Реагенты, которые дают аналогичные реакции с группой ионов, называются *групповыми*. Например, раствор HCl дает осадки с ионами Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} и др. и их можно отделить от других ионов. Реагент HCl в этом случае является групповым. Реагенты, которые дают сходные реакции с небольшим числом ионов, называются *избирательными* или *селективными*. Например, реагент $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует окрашенные соединения с ионами Fe^{3+} , Cu^{2+} или диметилглиоксим, который образует осадки только с катионами никеля, меди и палладия.

Реагенты, которые в определенных условиях опыта дают характерную реакцию только с одним каким-либо ионом и позволяют обнаружить его в смеси

многих других ионов, называются *специфическими*. К ним можно отнести крахмал (для обнаружения иода), реактив Несслера (для обнаружения ионов NH_4^+). Не всякий ион можно обнаружить в присутствии других ионов. Поэтому в качественном анализе пользуются *систематическим ходом анализа*. В этом случае ионы обнаруживаются в определенной последовательности после разделения их и предварительного удаления из растворов мешающих ионов.

При систематическом ходе анализа катионы разделяются на группы с помощью групповых реагентов. Если при предварительном испытании групповой реагент не образует осадка, то это означает, что в растворе отсутствуют катионы данной группы. Наиболее удобна классификация катионов на 5 аналитических групп (см. таблицу 10.1).

Таблица 10.1 Классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент	Осадки обнаруживаемых катионов
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} и др.	Нет	Не образуют
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и др.	Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl	BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.	Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl	$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, FeS , Fe_2S_3 , MnS , ZnS
IV	а) 1-я подгруппа – хлориды малорастворимы в воде: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} б) 2-я подгруппа – хлориды растворимы в воде: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} и др.	Сероводород H_2S в присутствии HCl осаждает 1-ю подгруппу	Не рассматриваются
V	Ионы As (III), As (V), Sb (III), Sb (V), Sn (II), Sn (IV) и др.	Сероводород H_2S в присутствии HCl . Сульфиды растворимы в полисульфиде аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$	Не рассматриваются

Для установления присутствия анионов нет строго систематического хода анализа, как для катионов. Обнаруживают анионы в отдельных порциях раствора без разделения. В анализе анионов применяют групповые реагенты, но не для разделения их по группам, а лишь для обнаружения группы анионов. Если, например, с помощью группового реагента найдено, что данная группа анионов отсутствует, то в таком случае нет смысла обнаруживать каждый анион. Единое деление анионов на аналитические группы отсутствует, в данном пособии приводится классификация анионов, основанная на отношении их к двум реагентам – хлориду бария и нитрату серебра (таблица 10.2).

Таблица 10.2 Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Осадки обнаруживаемых анионов
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др.	Хлорид бария BaCl_2 в нейтральной и слабощелочной среде	BaSO_4 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$
II	Cl^- , Br^- , I^- и др.	Нитрат серебра AgNO_3 в присутствии HNO_3	AgCl , AgBr , AgI
III	NO_3^- , NO_2^- и др.	Нет	Нет

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №10 Качественный анализ катионов и анионов

Цель работы: Обнаружение некоторых катионов металлов и анионов с помощью цветных реакций и других визуальных наблюдений.

Реактивы и оборудование:

- 1) 2н раствор NaOH (или KOH);
- 2) 2н раствор CH_3COOH ;
- 3) 2н раствор HCl ;
- 4) 2н раствор H_2SO_4 ;
- 5) 2н раствор H_2SO_3 ;
- 6) раствор HNO_3 ;

- 7) концентрированная H_2SO_4 ;
- 8) 6н раствор NaOH ;
- 9) 2н NH_4OH ;
- 10) 2н NH_4Cl ;
- 11) баритовая ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) или известковая ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) вода;
- 12) бромная вода;
- 13) аммонийно-буферная смесь;
- 14) 2н раствор Na_2CO_3 ;
- 15) раствор KMnO_4 ;
- 16) 0,5н раствор KI ;
- 17) раствор KNO_2 ;
- 18) 0,5н раствор MgCl_2 ;
- 19) 2н раствор CaCl_2 ;
- 20) 0,5н раствор BaCl_2 ;
- 21) 2н раствор $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_3$;
- 22) 0,5н раствор CH_3CaNa ;
- 23) 0,5н раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 24) раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (или другая растворимая соль металла);
- 25) раствор Na_2SO_4 ;
- 26) 0,1н раствор AgNO_3 ;
- 27) раствор $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;
- 28) реактив Несслера;
- 29) 1н раствор Na_2HPO_4 ;
- 30) 0,5н раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- 31) 0,5н раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- 32) 0,5н раствор NH_4SCN (или KSCN);
- 33) раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
- 34) раствор $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$;
- 35) раствор $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$;
- 36) 1% раствор $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$;

- 37) спиртовой раствор ализарина;
- 38) раствор крахмала;
- 39) NH_3 ;
- 40) хромоген черный специальный ET-00;
- 41) твердый NH_4Cl ;
- 42) металлический Al;
- 43) твердый мурексид;
- 44) водяная баня;
- 45) пипетки;
- 46) пробирки;
- 47) стеклянные палочки;
- 48) фильтровальная бумага;
- 49) лакмусовая бумага;
- 50) вата.

Первая аналитическая группа катионов

К 1-ой аналитической группе катионов относят катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} и некоторые другие. Большинство солей хорошо растворимы в воде. Поэтому группового реагента, осаждающего все четыре катиона, нет. При систематическом анализе катионы K^+ , Na^+ и Mg^{2+} обнаруживают в последнюю очередь, т.к. катионы других групп мешают обнаружению и должны быть удалены. В водных растворах все катионы 1-ой аналитической группы бесцветны.

Опыт 10.1 Реакции катиона калия

Гесканирокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ выделяет из растворов солей калия желтый кристаллический осадок двойной соли калия и натрия:



К 2-3 каплям раствора соли калия прибавьте 3 капли реактива и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Выпадает желтый кристаллический осадок.

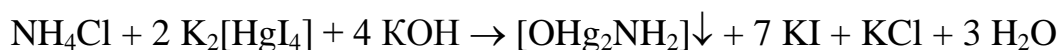
Опыт 10.2 Реакции катиона аммония

Опыт 10.2.1 Щелочи (NaOH, KOH) выделяют из солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



К 2-3 каплям раствора соли аммония прибавьте 3-4 капли щелочи и поставьте на водяную баню. Выделение аммиака NH_3 можно обнаружить по запаху, но лучше воспользоваться для этого индикаторной бумагой. Полоску влажной лакмусовой бумаги подержите в парах над пробиркой, но не касайтесь внутренней поверхности ее стенок. Газообразный аммиак взаимодействует с водой ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$), образующееся основание окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет.

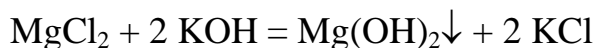
Опыт 10.2.2 Реактив Несслера, т.е. смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH, выделяет из растворов солей аммония красно-бурый осадок иодида оксодимеркураммония:



К одной капле разбавленного раствора соли аммония на предметном стекле прибавьте 2-3 капли реактива Несслера. От следов аммиака NH_3 или иона NH_4^+ красно-бурый осадок не выпадает, но раствор окрашивается в желтый или оранжевый цвет.

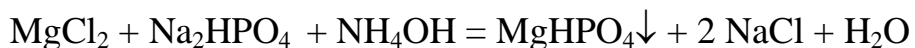
Опыт 10.3 Реакции катиона магния

Опыт 10.3.1 Щелочи (NaOH, KOH) выделяют из солей магния белый аморфный осадок гидроксида:



К 2-3 каплям раствора соли магния прибавьте 2-3 капли раствора KOH; обратите внимание на аморфный характер осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В другой пробирке к 2 каплям раствора соли магния прилейте сначала 2 капли насыщенного раствора хлорида аммония, а затем 2 капли раствора аммиака. Убедитесь, что осадок не выпадает.

Опыт 10.3.2 Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в присутствии гидроксида и хлорида аммония образует с солями Mg^{2+} белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:



К 2-3 каплям раствора соли магния прибавьте 2 капли раствора хлорида аммония и 4 капли реактива Na_2HPO_4 . Затем добавляйте 2 н раствор аммиака до щелочной реакции на лакмус (или до появления запаха аммиака), перемешивая раствор палочкой после добавления каждой капли реактива.

Опыт 10.3.3 Органический краситель хромоген черный специальный ET-00, имеющий состав $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$, образует с ионами магния комплекс вино-красного цвета.

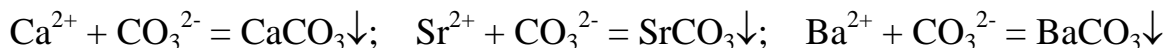
К 4-5 каплям раствора соли магния прибавьте 1-2 капли раствора NH_4OH (или аммонийной буферной смеси) и 2-3 капли раствора хромогена черного. Раствор становится винно-красным, но осадок не выпадает, т.к. получающееся соединение хорошо растворимо в воде.

Вторая аналитическая группа катионов

Ко 2-й аналитической группе относятся ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Образующие их металлы характеризуются высокой химической активностью, растущей от кальция к барию. Катионы 2-й аналитической группы бесцветны и водных растворов не окрашивают. Ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} образуют малорастворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который и является групповым реагентом.

Опыт 10.4 Действие группового реагента

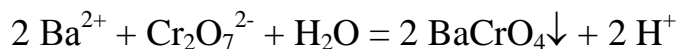
Групповой реагент – карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ образует с ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} карбонаты, практически не растворимые в воде:



В одну пробирку налейте 2 капли раствора хлорида кальция, в другую – 2 капли раствора хлорида бария. Прибавьте в каждую пробирку по 1 капле 2 н растворов NH_4OH и NH_4Cl . После этого в каждую пробирку прибавьте по 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Испытайте растворимость осадков CaCO_3 и BaCO_3 в соляной, азотной и уксусной кислотах. Напишите уравнения реакций.

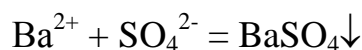
Опыт 10.5 Реакции катиона бария

Опыт 10.5.1 Дихромат калия образует с раствором соли бария желтый осадок хромата бария, растворимый в соляной и азотной кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте:



К 2-3 каплям раствора соли бария прибавьте 1-2 капли раствора ацетата натрия и 2-3 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Испытайте растворимость осадка в соляной и уксусной кислотах.

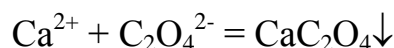
Опыт 10.5.2 Серная кислота или растворимые сульфаты образуют с катионом Ba^{2+} белый мелкокристаллический осадок:



К 2-3 каплям раствора соли бария прибавьте 2-3 капли серной кислоты или раствора сульфата натрия. Убедитесь, что сульфат бария не растворим в кислотах.

Опыт 10.6 Реакции катиона кальция

Опыт 10.6.1 Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает из растворов солей Ca^{2+} белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция:



К 1-2 каплям раствора соли кальция прибавьте 1-2 капли раствора оксалата аммония. Осадок растворим в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

Опыт 10.6.2 Органический краситель мурексид $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ в щелочной среде образует с ионами Ca^{2+} растворимый комплекс красного цвета.

К 4-5 каплям раствора соли кальция прибавьте 1-2 капли 2 н раствора гидроксида натрия и несколько крупинок сухого мурексида. С ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} мурексид дает фиолетовое окрашивание.

Третья аналитическая группа катионов.

Из катионов 3-й группы обычно изучают Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} . Их сульфиды практически не растворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах. Групповым реагентом является сульфид аммония

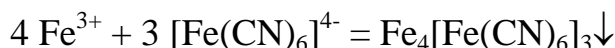
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, осаждающий Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} в виде сульфидов, а Al^{3+} и Cr^{3+} - в виде гидроксидов.

Опыт 10.7 Реакции катиона алюминия

На фильтровальную бумагу нанесите каплю раствора соли Al^{3+} и 1-2 мин подержите над открытой склянкой с концентрированным аммиаком. Получившееся водянистое пятно гидроксида алюминия смочите каплей спиртового раствора ализарина и снова обработайте аммиаком. Красноватая окраска алюминиевого лака, т.е. ализарата алюминия $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}]^0$, становится более отчетливой после подсушивания бумаги. Последнее необходимо также для удаления избытка аммиака, который сам дает с ализарином фиолетовое окрашивание.

Опыт 10.8 Реакции катиона железа (III)

Опыт 10.8.1 Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает с ионом Fe^{3+} темносиний осадок берлинской лазури $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

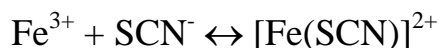


При действии большим избытком гексацианоферрата (II) калия получается растворимая форма берлинской лазури:



К 1-2 каплям раствора соли железа (III) прибавьте 1-2 капли раствора соляной кислоты и 2-3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

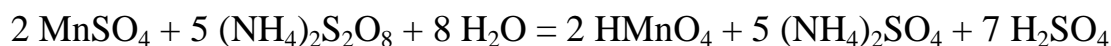
Опыт 10.8.2 Роданиды аммония NH_4SCN или калия KSCN образуют с ионами Fe^{3+} комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:



Опыт 10.9 Реакции катиона марганца

Малиново-фиолетовая окраска иона MnO_4^- , получающаяся при окислении Mn^{2+} , используется в ходе анализа для обнаружения марганца.

Окисление Mn^{2+} в MnO_4^- персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ведут в присутствии катализатора – ионов серебра, без которых ион Mn^{2+} окисляется не до MnO_4^- , а до бурого осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$:

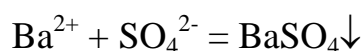


К 6 каплям раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ прибавьте 2 капли 2 н раствора H_2SO_4 и 1 каплю раствора AgNO_3 . Раствор нагрейте на водяной бане. Кончик стеклянной палочки погрузите в раствор соли Mn^{2+} , внесите ее в пробирку с нагретой смесью, хорошо перемешайте и снова нагрейте. Наблюдайте появление красно-фиолетовой окраски раствора.

Частные реакции анионов

Опыт 10.10 Реакция сульфат-иона SO_4^{2-}

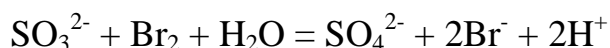
Хлорид бария BaCl_2 образует с анионом SO_4^{2-} белый осадок BaSO_4 , практически нерастворимый в кислотах:



В одну пробирку поместить 2 капли раствора Na_2SO_4 , подкислить его 1 каплей 2 н раствора HCl и прибавить 2 капли раствора BaCl_2 . В другую пробирку поместить 2 капли раствора Na_2CO_3 , прибавить 2 капли раствора BaCl_2 и 1 каплю дистиллированной воды (чтобы объемы растворов были одинаковыми). Сравнить выпавшие осадки в обеих пробирках и исследовать их растворимость в разбавленной HCl . В третьей пробирке получить осадок BaSO_3 и также исследовать его растворимость в HCl .

Опыт 10.11 Реакции сульфит-иона SO_3^{2-}

Опыт 10.11.1 Иодная и бромная вода при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечиваются:



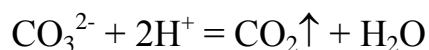
В пробирку поместить 2 капли бромной воды и добавлять по каплям раствор сернистой кислоты до обесцвечивания раствора. Реакцию проводить только в нейтральном или слабокислом растворе. Реакции мешает анион NO_2^- .

Опыт 10.11.2 Перманганат калия KMnO_4 в сернокислом растворе также обесцвечивается в присутствии аниона SO_3^{2-} .

В пробирку поместить 2 капли раствора перманганата калия, подкислить 1-2 каплями 2 н раствора серной кислоты и по каплям добавлять сернистую кислоту до изменения окраски раствора. Написать уравнение реакции. Реакции мешает анион NO_2^- .

Опыт 10.12 Реакция карбонат-иона CO_3^{2-}

Важнейшей реакцией на анион CO_3^{2-} является реакция разложения карбонатов с помощью разбавленных минеральных кислот. При этом с шипением выделяются пузырьки CO_2 и происходит помутнение насыщенных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$:



При избытке CO_2 помутнение может исчезнуть:



В пробирку поместить 8 капель раствора Na_2CO_3 , добавить 8 капель 2 н раствора HCl . Отверстие пробирки быстро закрыть газоотводной трубкой, второй конец которой опустить в пробирку с заранее приготовленным раствором баритовой ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) или известковой ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) воды. Наблюдать помутнение раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Опыт 10.13 Реакции нитрит-иона NO_2^-

Опыт 10.13.1 Иодид калия KI при взаимодействии с нитритами, подкисленными растворами серной или уксусной кислот, окисляется до свободного иода, который обнаруживается по окрашиванию раствора крахмала.

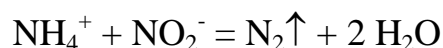
Внести в пробирку 3 капли раствора иодида калия, 5 капель 2 н раствора серной кислоты и немного раствора крахмала. К этой смеси прибавить 5 капель раствора нитрита калия. Что наблюдается? Составить уравнение реакции.

Опыт 10.13.2 Смесь сульфаниловой кислоты $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ и α -нафтиламина $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ образует с раствором нитрита красное окрашивание. Другие анионы не мешают. Реакция весьма чувствительная.

В пробирку поместить 1 каплю раствора нитрита, разбавить его 6-10 каплями дистиллированной воды, прибавить 2 капли смеси растворов сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина. Наблюдать красное окрашивание раствора, вызванное анионом NO_2^- .

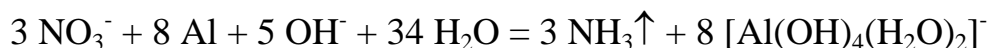
Опыт 10.14 Реакции нитрат-иона NO_3^-

Опыт 10.14.1 1%-ный раствор дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в концентрированной серной кислоте образует с нитрат-ионом интенсивно-синее окрашивание. Такое же окрашивание дает и анион NO_2^- , поэтому, если его присутствие обнаружено, анион NO_2^- должен быть предварительно удален, что достигается кипячением исследуемого раствора с твердым NH_4Cl (до полного прекращения выделения пузырьков газа):



На предметное стекло поместить 3 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и прибавить каплю раствора нитрата. Смесь перемешать стеклянной палочкой. Интенсивно-синее окрашивание указывает на присутствие аниона NO_3^- .

Опыт 10.14.2 Металлический алюминий в сильнощелочной среде восстанавливает нитраты до аммиака:



Ионы NO_2^- и NH_4^+ должны быть предварительно удалены, если они присутствуют в исследуемом растворе. Удаление NO_2^- см. опыт 10.15.1. Удаление NH_4^+ производится кипячением исследуемого раствора с раствором NaOH до прекращения выделения аммиака.

Поместить в пробирку 4 капли раствора нитрата и добавить 6 капель 6 н раствора NaOH , не касаясь пипеткой стенок пробирки. Внести кусочек металлического алюминия. Отверстие пробирки закрыть маленьким кусочком ваты, на которую положить влажную полоску красной лакмусовой бумаги. Наблюдать посинение лакмусовой бумаги, указывающее на присутствие аниона NO_3^- .

Контрольные вопросы.

- 1) Что является предметом аналитической химии?
- 2) Какие реагенты называются групповыми?
- 3) В чем состоит принципиальное различие между селективными и специфическими реагентами?
- 4) Что представляет собой систематический ход анализа?

11 ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Ввиду широкой распространенности кальция, соли его почти всегда содержатся в природной воде. Из природных солей кальция только гипс несколько растворим в воде, однако, если вода содержит диоксид углерода, то карбонат кальция тоже может переходить в раствор в виде гидрокарбоната $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется жесткой водой в противоположность мягкой воде, содержащей мало солей Ca и Mg или совсем не содержащей их.

Суммарное содержание этих солей в воде называется ее общей жесткостью. Она подразделяется на карбонатную и некарбонатную жесткость. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов Ca и Mg, вторая – присутствием солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов Ca и Mg. При длительном кипячении воды, обладающей карбонатной жесткостью, в ней появляется осадок, состоящий из CaCO_3 , и одновременно выделяется CO_2 :



Поэтому карбонатную жесткость называют также временной жесткостью. Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, оставшаяся после такого кипячения, называют постоянной жесткостью.

Жесткость воды выражают суммой миллимоль эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды (ммоль/л). Один миллимоль эквивалентов жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} .

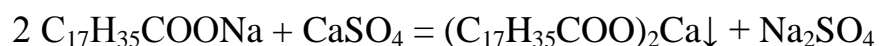
Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в разных водоемах, а в одной и той же реке изменяется в течение года (минимальная во время паводка).

По значению жесткости, воду условно делят на мягкую (до 4 ммоль/л), средней жесткости (4 – 8 ммоль/л), жесткую (8 – 12 ммоль/л) и очень жесткую (более 12 ммоль/л).

Присутствие в воде значительного количества солей Ca и Mg делает воду непригодной для многих целей. Так при продолжительном питании паровых

котлов жесткой водой их стенки постепенно покрываются плотной коркой накипи. Такая корка уже при толщине слоя 1 мм сильно понижает передачу теплоты стенками котла и, следовательно, ведет к увеличению расхода топлива. Кроме того, она может служить причиной образования вздутий и трещин как в кипяточных трубах, так и на стенках самого котла.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот - пальмитиновой и стеариновой переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот.



Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении некоторых технологических процессов, например при крашении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №11.

Определение жесткости воды

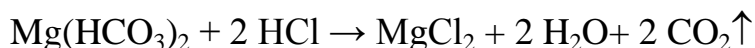
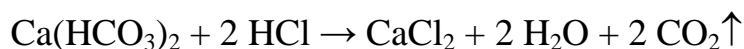
Цель работы: Овладеть титриметрическим методом анализа, определить временную и общую жесткость воды.

Опыт 11.1 Определение временной жесткости воды

Реактивы и оборудование:

- 1) бюретка на 25 мл;
- 2) колба для титрования на 250 мл;
- 3) мерная колба на 100 мл;
- 4) стакан для слива;
- 5) 0,1 н раствор HCl;
- 6) индикатор – метилоранж.

Временную (карбонатную) жесткость определяют титрованием определенного объема воды раствором HCl в присутствии метилового оранжевого. Химизм процесса выражается уравнениями:



Ход работы:

Отмерить мерной колбой 100 мл водопроводной воды, перелить воду в колбу для титрования, добавить сюда же 1-2 капли метилоранжа. Затем приливать по каплям из бюретки 0,1 н раствор HCl до перехода желтой окраски индикатора в слабо-розовую. Повторить титрование дважды с новыми образцами воды и найти среднее значение объема кислоты, пошедшего на титрование. Результаты титрования записать в таблицу 11.1:

Таблица 11.1 Результаты опыта

№ п/п	V воды, мл	V HCl, мл
1.	100	
2.	100	
3.	100	
Ср. арифметическое	100	

Расчеты:

По закону эквивалентов

$$C_{\text{H}}(\text{воды}) \cdot V_{(\text{воды})} = C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V_{(\text{HCl})}$$

$$C_{\text{H}}(\text{воды}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{воды})}}$$

$$Ж_{\text{вр}} = C_{\text{H}}(\text{воды}) \cdot 1000 = \frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{воды})}} \cdot 1000,$$

где $V_{(\text{HCl})}$ – объем HCl, пошедший на титрование, мл;

$V_{(\text{H}_2\text{O})}$ – объем H₂O, взятой для анализа, мл;

$C_{\text{H}}(\text{HCl})$ – нормальность раствора HCl, моль-экв/л;

$Ж_{\text{вр}}$ – временная жесткость воды, ммоль-экв/л.

Опыт 11.2 Определение общей жесткости воды комплексонометрическим методом

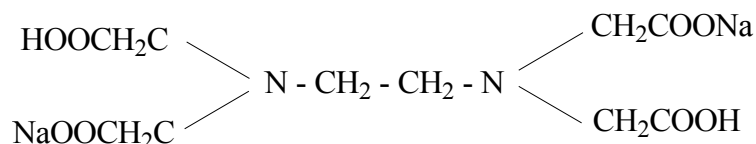
Реактивы и оборудование:

- 1) бюретка на 25 мл;
- 2) колба для титрования на 250 мл;
- 3) мерная колба на 100 мл;
- 4) стакан для слива;
- 5) мерный цилиндр;
- 6) 0,05 н раствор трилона Б;
- 7) аммиачный буферный раствор;
- 8) индикатор – хромоген черный.

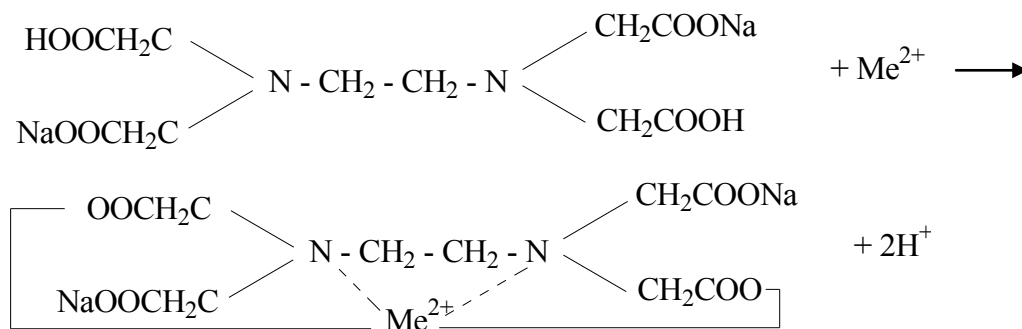
Комплексометрия основана на реакциях, при которых определяемые ионы образуют комплексные соединения с некоторыми органическими веществами, в частности с комплексоном.

Комплексоны – это группа органических соединений – производных аминополикарбоновых кислот.

Наиболее широко применяется на практике двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – комплексон III или трилон Б



Трилон Б образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соли:



Ход работы:

Отмерить мерной колбой 100 мл водопроводной воды, перелить воду в колбу для титрования, добавить сюда же 5 мл аммиачного буферного раствора и 6-8 капель хромогена черного до появления хорошо заметной темной винно-красной окраски. Из бюретки по каплям приливать 0,05 н раствор трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю. Титрование повторить дважды с новыми образцами воды и найти среднее значение объема трилона Б, пошедшего на титрование. Результаты титрования записать в таблицу 11.2:

Таблица 11.2. Результаты опыта.

№ п/п	V воды, мл	V HCl, мл
1.	100	
2.	100	
3.	100	
Ср. арифметическое	100	

Расчеты:

$$C_{\text{H}}(\text{воды}) \cdot V(\text{воды}) = C_{\text{H}}(\text{трилона Б}) \cdot V(\text{трилона Б})$$

$$C_{\text{H}}(\text{воды}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{трилона Б}) \cdot V(\text{трилона Б})}{V(\text{воды})}$$

$$Ж_{\text{общ}} = C_{\text{Н (воды)}} \cdot 1000 = \frac{C_{\text{Н (трилона Б)}} \cdot V_{\text{(трилона Б)}}}{V_{\text{(воды)}}} \cdot 1000,$$

где $V_{\text{(трилона Б)}}$ – объем трилона Б, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{(H}_2\text{O)}}$ – объем H_2O , взятой для анализа, мл;

$C_{\text{Н (трилона Б)}}$ – нормальность раствора трилона Б, моль-экв/л;

$Ж_{\text{общ}}$ – общая жесткость воды, ммоль-экв/л.

Контрольные вопросы

- 1) Чем объясняется понятие жесткости воды?
- 2) Значение жесткости воды в технике и быту и необходимость ее аналитического определения.
- 3) Какие существуют методы устранения жесткости?
- 4) К какому классу соединений относится «Трилон-Б»?
- 5) В чем состоит химизм процесса количественного определения жесткости воды с использованием «Трилона-Б» в качестве реагента?

12 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

Фотометрический анализ

12.1 Основной закон светопоглощения

Фотометрический анализ является одним из методов абсорбционной спектроскопии. Он основан на избирательном поглощении света окрашенными растворами. Каждое вещество характеризуется определенным спектром поглощения (абсорбции), представляющим зависимость интенсивности поглощения энергии от длины волны падающего света. Анализ может проводиться в ультрафиолетовой (200-400 нм) и видимой (400-800 нм) областях спектра.

В основе фотометрического (колориметрического) метода лежит уравнение основного закона светопоглощения – закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-eCl},$$

где I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;

I_0 – интенсивность светового потока, падающего на раствор;

e – молярный коэффициент поглощения, представляет собой оптическую плотность 1 М раствора при толщине поглощающего слоя 1 см;

C – концентрация вещества в растворе;

l – толщина светопоглощающего слоя.

При логарифмировании уравнения и изменения знаков на обратные уравнение принимает следующий вид:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = e \cdot C \cdot l$$

Величину A называют оптической плотностью раствора. Как видно из уравнения, она прямо пропорциональна концентрации окрашенного раствора и толщине слоя раствора. Для определения концентрации C окрашенного раствора измеряют оптическую плотность A с помощью фотоэлектроколориметров.

Количественный анализ должен быть осуществлен в условиях, обеспечивающих наибольшую чувствительность и точность определения.

12.2 Чувствительность анализа

Чувствительность (т.е. наименьшая концентрация вещества, которая может быть определена данным методом) определяется величиной ϵ : чем больше ϵ , тем чувствительнее метод.

Большинство неорганических ионов собственной окраской не обладают или являются слабоокрашенными, и для количественного их определения необходимо проводить фотометрическую реакцию переведения этих ионов в окрашенные соединения. Для этого обычно при проведении анализа добавляют такой реагент, который дает с определенным веществом комплексное соединение с максимальным коэффициентом поглощения. Например, собственная окраска ионов Cu^{2+} недостаточно интенсивна для колориметрирования, поэтому на раствор действуют избытком NH_4OH , в результате чего получается комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ интенсивно синего цвета.

С другой стороны, необходимо выбрать длину волны, при которой молярный коэффициент поглощения достигает максимального значения.

12.3 Точность определения

Точность фотометрического анализа зависит от того, с какой погрешностью проводится измерение оптической плотности. Исследования многих авторов показали, что минимальные погрешности определения наблюдаются в интервале $A = 0,1 - 1,0$. Поэтому, в количественном анализе нужно использовать растворы, при фотометрировании которых получаются оптические плотности в указанном интервале.

12.4 Проверка выполнения основного закона светопоглощения

Прежде чем приступить к количественному анализу, необходимо проверить подчиненность исследуемого раствора основному закону светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Для проверки используют несколько приемов, наиболее универсальным из которых является метод градуировочного графика. Он основан на использовании зависимости оптической плотности растворов A от

их же концентрации C . В этом методе готовят серию стандартных растворов, т.е. растворов с точно известной концентрацией анализируемого вещества и измеряют их оптические плотности. Одновременно готовят «нулевой» раствор или раствор сравнения, который содержит все компоненты системы, кроме определяемого иона. Можно измерять также оптические плотности стандартных растворов по отношению к растворителю.

Для построения градуировочного графика готовят 5-6 стандартных растворов, которые отличаются по концентрации на 10% - 30%. Определив их оптическую плотность A , находят ее значение на оси ординат, а затем соответствующее ей значение C_x на оси абсцисс. В случае выполнения основного закона светопоглощения получается градуировочная прямая (рис. 12.1), в случае невыполнения закона – кривая (рис. 12.2). В случае нарушения закона светопоглощения готовят стандартные растворы, отличающиеся по концентрации друг от друга не более чем на 10%.

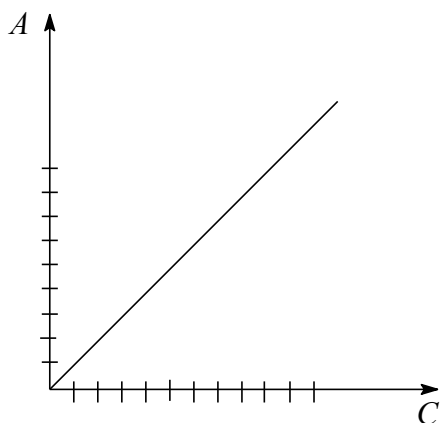


Рис. 12.1 Градуировочная прямая

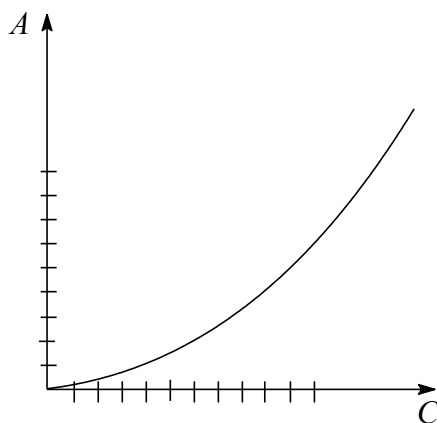


Рис. 12.2. Градуировочная кривая

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа №12

Определение ионов меди в растворе

Цель работы: овладеть методикой фотометрического анализа.

Приборы и реактивы:

- 1) фотоэлектроколориметр КФК-3;
- 2) мерные колбы на 50 мл;
- 3) пипетки на 5, 10 и 20 мл;
- 4) цилиндр на 10 мл;
- 5) концентрированная серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл);
- 6) раствор аммиака NH_4OH , разбавленный 1:3;
- 7) стандартный раствор соли меди, содержащий 3,927 г химически чистого сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Данное количество соли перенести в мерную колбу емкостью 1000 мл и растворить в дистиллированной воде. Прилить 5 мл конц. H_2SO_4 и довести водой до метки. В 1 мл такого раствора содержится 1 мг иона Cu^{2+} .

Ход работы

Перед началом работы внимательно изучите порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-3 (см. приложение Г).

Опыт 12.1 Приготовление стандартных растворов

В шесть мерных колб на 50 мл отмерить пипетками соответственно 3, 5, 10, 15, 20 и 25 мл стандартного раствора соли меди. В каждую из колб прибавить по 10 мл разбавленного аммиака NH_4OH (1:3) и довести объемы жидкостей в колбах дистиллированной водой до метки.

Опыт 12.2 Выбор светофильтра

Один из окрашенных растворов, приготовленных в опыте 12.1. поместить в кювету фотоколориметра толщиной поглощающего слоя 1 см. Измерить оптические плотности окрашенного раствора по отношению к воде (кювета сравнения) при разных светофильтрах (длинах волн) с целью уточнения максимума поглощения. Данные занести в табл. 12.1 и построить график изменения опти-

ческой плотности от длины волны, выбрать для работы светофильтр, при котором оптическая плотность раствора максимальна.

Таблица 12.1. Зависимость оптической плотности от длины волны.

Длина волны, нм	380	415	500	530	600	620	720
Оптическая плотность							

Опыт 12.3 Построение градуировочного графика

Измерить оптические плотности окрашенных растворов при выбранном светофильтре. Раствор сравнения – дистиллированная вода. Толщина кюветы – 1 см. Данные занести в таблицу 12.2. Построить градуировочный график в координатах $A-C$, как показано на рис. 12.1.

Таблица 12.2 Зависимость оптической плотности от концентрации

№ раство- ра	Количество Cu^{2+}		Оптическая плотность
	мл раствора	мг Cu^{2+}	
1			
2			
3			
4			
5			
6			

Опыт 12.4 Определение содержания Cu^{2+} в исследуемом растворе

Получить у преподавателя испытуемый раствор CuSO_4 неизвестной концентрации и перелить его в мерную колбу на 50 мл. Прибавить в колбу 1 каплю конц. H_2SO_4 , а затем добавить разбавленный аммиак (1:3) по каплям до появления мути. После этого прилить еще 10 мл NH_4OH и довести объем жидкости в колбе дистиллированной водой до метки. Раствор тщательно перемешать и измерить его оптическую плотность при тех же условиях, при каких был получен калибровочный график.

По графику найти концентрацию иона Cu^{2+} в мг/мл раствора. Умножив ее на объем анализируемого вещества, вычислить количество меди.

Контрольные вопросы

- 1) В чем состоит основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера?
- 2) Что называется чувствительностью метода анализа? Дайте определение.
- 3) От каких факторов зависит точность определений оптическими методами анализа?
- 4) На чем основана проверка выполнения основного закона светопоглощения? Ответ мотивируйте.
- 5) Что называется оптической плотностью раствора анализируемого вещества?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А.

Таблица А Термодинамические величины соединений и ионов

Соединение, ион	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	ΔG^0_{298} , кДж/моль
H ₂ O (ж)	-285,84	70,1	-237,2
NH ₃ (г)	-46,9	192,5	-16,7
NH ₄ OH (р)	-361,2	165,4	-254,2
NH ₄ ⁺	-132,8	112,84	-79,5
OH ⁻	-229,94	-10,54	-157,3

Приложение Б.

Таблица Б. Стандартные электродные потенциалы (E^0) некоторых металлов
(ряд напряжений)

Электрод	E^0 , В	Электрод	E^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
K ⁺ /K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,127
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
Na ⁺ /Na	-2,714	2H ⁺ /H ₂	-0,000
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Al ³⁺ /Al	-1,70	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Ti ²⁺ /Ti	-1,603	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,79
V ²⁺ /V	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe/Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

Приложение В

Таблица В. Плотность водных растворов H_2SO_4 при 20⁰С

ρ, г/мл	ω, %	ρ, г/мл	ω, %	ρ, г/мл	ω, %	ρ, г/мл	ω, %	ρ, г/мл	ω, %
1,000	0,261	1,185	25,8	1,370	47,4	1,555	65,2	1,740	81,2
1,005	0,986	1,190	26,5	1,375	47,9	1,560	65,6	1,745	81,6
1,010	1,731	1,195	27,1	1,380	48,5	1,565	66,0	1,750	82,1
1,015	2,49	1,200	27,7	1,385	49,0	1,570	66,5	1,755	82,6
1,020	3,24	1,205	28,3	1,390	49,5	1,575	66,9	1,760	83,1
1,025	4,00	1,210	29,0	1,395	50,0	1,580	67,4	1,765	83,6
1,030	4,75	1,215	29,6	1,400	50,5	1,585	67,8	1,770	84,1
1,035	5,49	1,220	30,2	1,405	51,0	1,590	68,2	1,775	84,6
1,040	6,24	1,225	30,8	1,410	51,5	1,595	68,7	1,780	85,2
1,045	6,96	1,230	31,4	1,415	52,0	1,600	69,1	1,785	85,7
1,050	7,70	1,235	32,0	1,420	52,5	1,605	69,5	1,790	86,4
1,055	8,42	1,240	32,6	1,425	53,0	1,610	70,0	1,795	87,0
1,060	9,13	1,245	33,2	1,430	53,5	1,615	70,4	1,800	87,7
1,065	9,84	1,250	33,8	1,435	54,0	1,620	70,8	1,805	88,4
1,070	10,51	1,255	34,4	1,440	54,5	1,625	71,3	1,810	89,2
1,075	11,26	1,260	35,0	1,445	55,0	1,630	71,7	1,815	90,1
1,080	11,96	1,265	35,6	1,450	55,5	1,635	72,1	1,820	91,1
1,085	12,66	1,270	36,2	1,455	55,9	1,640	72,5	1,821	91,3
1,090	13,36	1,275	36,8	1,460	56,4	1,645	73,0	1,822	91,6
1,095	14,04	1,280	37,4	1,465	56,9	1,650	73,4	1,823	91,8
1,100	14,73	1,285	38,0	1,470	57,4	1,655	73,8	1,824	92,0
1,105	15,41	1,290	38,5	1,475	57,8	1,660	74,2	1,825	92,2
1,110	16,08	1,295	39,1	1,480	58,3	1,665	74,6	1,826	92,5
1,115	16,76	1,300	39,7	1,485	58,8	1,670	75,1	1,827	92,8
1,120	17,43	1,305	40,3	1,490	59,2	1,675	75,5	1,828	93,0
1,125	18,09	1,310	40,8	1,495	59,7	1,680	75,9	1,829	93,3
1,130	18,76	1,315	41,4	1,500	60,2	1,685	76,3	1,830	93,6
1,135	19,42	1,320	42,0	1,505	60,6	1,690	76,8	1,831	93,94
1,140	20,08	1,325	42,5	1,510	61,1	1,695	77,2	1,832	94,32
1,145	20,73	1,330	43,1	1,515	61,5	1,700	77,6	1,833	94,72
1,150	21,4	1,335	43,6	1,520	62,0	1,705	78,1	1,834	95,12
1,155	22,0	1,340	44,2	1,525	62,5	1,710	78,5	1,835	95,72
1,160	22,7	1,345	44,7	1,530	62,9	1,715	78,9	1,8355	96,0
1,165	23,3	1,350	45,3	1,535	63,4	1,720	79,4	1,8364	97,0
1,170	24,0	1,355	45,8	1,540	63,8	1,725	79,8	1,8361	98,0
1,175	24,6	1,360	46,3	1,545	64,3	1,730	80,3	1,8342	99,0
1,180	25,2	1,365	46,7	1,550	64,7	1,735	80,7	1,8305	100,0

Приложение Г

ПОРЯДОК РАБОТЫ НА ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРЕ КФК – 3

1. Включить штепсель КФК-3 в розетку (220 в), включить тумблер «сеть» (с правого торца); нажать на клавишу «ПУСК» (на табло высвечивается символ «Г») и прогреть 30 минут.

ВНИМАНИЕ! Крышка кюветного отделения должна находиться в открытом состоянии. Крышка закрывается только на время измерения.

2. Установить кювету с растворителем в дальнее гнездо, а с раствором в ближнее.
Рукоятку перемещения кювет ставить в левое крайнее положение.
3. Вращая ручку, расположенную на левой стороне передней панели, выбрать нужную длину волны. Длина волны высвечивается на верхнем цифровом табло.
4. Закрывать крышку кюветного отделения, нажать клавишу «Г». На нижнем табло появляется символ «Г».
5. Нажать клавишу «Е» (оптическая плотность). Слева от мигающей запятой высвечивается символ «Е», а справа от мигающей запятой – «0,000 ± 0,002», означающий, что начальный отсчет оптической плотности установлен правильно.
Если отсчет «0,000 ± 0,002» установился с большим отклонением, нажать на клавиши «Г» и «Е» повторно, соблюдая паузу 3-5 секунд
6. Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу «нуль», закрыть крышку, нажать клавишу «Е».
7. Рукоятку перемещения кювет установить в крайнее правое положение, при этом в световой пучок вводится кювета с раствором.
На световом табло справа от мигающей запятой появляется цифра, соответствующая оптической плотности исследуемого раствора.
8. При измерении оптической плотности другого раствора повторить п.п.2-7.
9. После окончания работы кюветы вымыть, выключить тумблер «СЕТЬ», вынуть штепсель из розетки, ячейки кюветодержателей протереть насухо.

Библиографический список

а) основной:

1. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М.: Высшая школа, 1994. – 142с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 744с.
3. Коровин Н.В. Курс общей химии. – М.: Высшая школа, 1994. – 320с.
4. Фролов В.В. Химия. – Л.: Химия, 1986. – 350с.
5. Ахметов Н.С., Азизова М.Л., Бадилина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1979. – 125с.

б) дополнительный:

1. Амирханова Н.А., Вахидов Р.С., Нуриева Р.Х. и др. Лабораторные работы по химии. Учебное пособие. – Уфа, УГАТУ, 2002. – 292с.
2. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Ионков В.А. Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. – М.: 1998. – 1,2, том.
3. Павлович Н.А. Учебник аналитической химии. – Л.: Медгиз, 1976. – 102с.