МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное

учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

**Лукоянова О.В.**

**Винник В.К.**

**Химия**

**Практикум**

**Рекомендовано методической комиссией Института экономики и предпринимательства ННГУ для студентов среднего профессионального обучения, обучающихся по направлению подготовки 19.02.10 «Технология продукции общественного питания»**

**Нижний Новгород**

**2016**

УДК 543.6

ББК 24.4

#### 

Химия: Автор: Лукоянова О.В., Винник В.К. Практикум. - Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2016. - 44 с.

Рецензент: И.И.Пестова к.х.н.,доцент кафедры ФГБОУ ВПО «Нижегородский архитектурно-строительный университет»

Практикум «Химия» подготовлено для студентов среднего профессионального обучения, обучающихся по специальности 19.02.10 «Технология продукции общественного питания». Оно содержит основные понятия аналитической химии, основные методы классического химического и физико-химического количественного анализа, а также описание лабораторных работ по идентификации веществ с помощью аналитических реакций качественного анализа. Для закрепления теоретических знаний в данном пособии по разделам аналитической и физической химии приведены примеры решений задач и контрольные задания.

Ответственная за выпуск:

председатель методической комиссии Института экономики и предпринимательства, **Е.Н. Летягина**.

УДК 543.6

ББК 24.4

**© Нижегородский государственный**

**университет им. Н.И. Лобачевского, 2016**

**ВВЕДЕНИЕ**

**Цель и задачи преподавания дисциплины**

*Целью* преподавания дисциплины является обучение студентов теоретическим и практическим основам, классическим химическим и физико-химическим методам количественного анализа, а также овладение навыками идентификации веществ с помощью аналитических реакций качественного анализа.

*Задача* настоящего курса состоит в том, чтобы на основании полученных теоретических знаний и практического овладения методами химического и физико-химического анализов, а также методами расчета результатов эксперимента, студенты могли правильно выбирать методы исследования вещества в соответствии с поставленной перед ними проблемой, разработать схему анализа, практически провести его и интерпретировать полученные результаты.

**Требования к уровню освоения содержания дисциплины**

*Студент должен знать и уметь использовать:*

– методические аспекты аналитической химии;

– вопросы метрологии химического анализа, источники ошибок количественного анализа, некоторые понятия математической статистики и представление результатов количественного анализа;

– классификацию методов качественного анализа, аналитическую классификацию катионов по группам, качественный анализ анионов и методы анализа смесей анионов различных групп;

– методы выделения, разделения и идентификации катионов и анионов;

– химические методы количественного анализа;

– теоретические основы инструментальных физико-химических методов анализа и их применение при проведении различных определений;

– умение выбрать наилучший метод или методы для конкретного этапа аналитических определений;

– разработка плана анализа, предусматривающего оценку последовательности операций;

– интерпретировать и представлять результаты анализа.

*Студент должен иметь навыки:*

1. Самостоятельно работать с учебной и справочной литературой по аналитической химии.

2. Отбирать среднюю пробу, составлять схему анализа, проводить качественный и количественный анализ вещества в пределах использования основных приемов и методов, предусмотренных программой.

3. Выполнять исходные вычисления, итоговые расчеты с использованием статистической обработки результатов количественного анализа.

4. Пользоваться мерной посудой, аналитическими весами.

5. Владеть техникой выполнения основных аналитических операций при качественном и количественном анализе вещества.

6. Готовить и стандартизировать растворы аналитических реагентов.

7. Работать с основными типами приборов, используемых в анализе (микроскопы, фотоэлектроколориметры, хроматографы и др.).

8. Оформлять протоколы анализов.

*Основные знания, необходимые для изучения аналитической химии:*

– неорганическая, физическая и коллоидная химия (свойства элементов и их соединений, основы химической кинетики, теория термодинамики фазовых превращений, растворов электролитов, ионных равновесий, поверхностных явлений, способы расчета химических равновесий по известным исходным концентрациям и константе равновесия);

– органическая химия (свойства органических соединений, природа химических связей и электронные представления о строении органических соединений, механизмы реакций и методы анализа в органической химии);

– основы высшей математики и информатики (статистический анализ экспериментальных данных и современное математическое обеспечение информатики и вычислительной техники).

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Аналитическая химия** – наука, развивающая теоретические основы анализа химического состава веществ, разрабатывающая методы идентификации и обнаружения, определения и

разделения химических элементов, их соединений, а также методы установления химического строения соединений.

**Аналитические задачи.**

В соответствии с определением аналитической химии как науки, занимающейся разработкой методов определения химического состава вещества, можно выделить следующие *аналитические задачи*:

1.Установление химического состава анализируемого объекта:

- качественный анализ, который включает идентификацию объекта и обнаружение тех или иных компонентов;

- количественный анализ решает задачу определения содержания (количество и концентрации) того или иного компонента в анализируемом объекте.

2.Определение структуры соединения, то есть установление взаимного расположения и связей элементарных составных частей в молекулах (структурный анализ).

**КЛАССИФИКАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

*Методом анализа* называют достаточно универсальный, теоретически обоснованный безотносительный к определяемому компоненту и к анализируемому объекту способ определения состава и/или структуры вещества.

В основе анализа лежит зависимость между фиксируемым аналитическим сигналом от наличия или концентрации определяемого вещества.

*Аналитический сигнал* – это фиксируемое и измеряемое свойство объекта.

В аналитической химии методы анализа классифицируют по характеру

определяемого свойства и по способу регистрации аналитического сигнала:

1.химические

2.физические

3.физико-химические

Физико-химические методы называют инструментальными или измерительными, так как они требуют применения приборов, измерительных инструментов.

Рассмотрим полную классификацию химических методов анализа.

**Химические методы анализа** - основаны на измерении энергии химической реакции.

В ходе реакции изменяются параметры, связанные с расходом исходных веществ или образованием продуктов реакции. Эти изменения можно либо наблюдать непосредственно (осадок, газ, цвет), либо измерять такие величины, как расход реагента, массу образующегося продукта, время реакции и т.д.

По *цели* проведения методы химического анализа подразделяют на две группы:

***I.Качественный анализ*** – заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество.

Методы качественного анализа классифицируются:

1. анализ катионов

2. анализ анионов

3. анализ сложных смесей.

***II.Количественный анализ*** – заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества.

Количественные химические методы классифицируют:

1. *Гравиметрический* (весовой) метод анализа основан на выделении определяемого вещества в чистом виде и его взвешивании.

Гравиметрические методы по способу получения продукта реакции делят:

а) химиогравиметрические методы основаны на измерении массы продукта химической реакции;

б) электрогравиметрические методы основаны на измерении массы продукта электрохимической реакции;

в) термогравиметрические методы основаны на измерении массы вещества, образующегося при термическом воздействии.

2. *Волюмометрические* методы анализа основаны на измерении объема реагента, израсходованного на взаимодействие с веществом.

Волюмометрические методы в зависимости от агрегатного состояния реагента делят на:

а) газоволюметрические методы, которые основаны на избирательном поглощении определяемого компонента газовой смеси и измерением объема смеси до и после поглощения;

б) ликвидоволюметрические (титриметрические или объѐмные) методы основаны на измерении объема жидкого реагента, израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом.

В зависимости от типа химической реакции выделяют методы объемного анализа:

 протолитометрия – метод, основанный на протекании реакции нейтрализации;

 редоксометрия – метод, основанный на протекании окислительно-восстановительных реакциях;

 комплексонометрия – метод, основанный на протекании реакции комплексообразования;

 методы осаждения – методы, основанные на протекании реакций образования осадков.

**РАСТВОРЫ**

Раствор — гомогенная устойчивая система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Растворитель – преобладающий компонент, агрегатное состояние которого в процессе растворения остается неизменным. Остальные компоненты — растворенные вещества.

**Растворимость**

способность вещества растворяться в растворителе (качественная характеристика).

Растворимость (коэффициент растворимости) – это максимальная масса вещества, способная раствориться в 100 г растворителя при данной температуре с образованием насыщенного раствора.

*Факторы, влияющие на растворимость:*

* Природа (состав и строение) растворяемых веществ и растворителя

В данном случае действует правило «подобное растворяется в подобном», полярное — в полярном; неполярное — в неполярном.

* Температура. Способность растворяться большинства твердых и жидких веществ с повышением температуры возрастает, а газообразных уменьшатся. Это связано с тем, что процесс растворения обратим, и растворение твердых и жидких веществ в жидкостях обычно сопровождается поглощением тепла а растворение газов в жидкостях — выделением тепла.
* Давление.

Растворимость твердых и жидких веществ практически не зависит от давления.

Растворимость газов в жидкостях (и твердых веществах) зависит от давления

существенно. Это объясняется способностью газов к сжижению при повышении давления.

*Типы растворов*:

- концентрированный раствор — это раствор, в котором сравнительно много растворенного вещества.

- разбавленный раствор — раствор, в котором сравнительно мало растворенного вещества.

- насыщенный раствор — это раствор, находящийся в данных условиях в равновесии с избытком растворенного вещества.

- ненасыщенный раствор — это раствор, в котором еще может раствориться некоторое количество вещества в данных условиях.

- пересыщенный раствор — раствор, содержащий большее количество растворенного вещества в одинаковом объеме растворителя по сравнению с насыщенным раствором.

Пересыщенные растворы нестабильны, так как избыток растворенного вещества может самопроизвольно выделиться из раствора.

**Способы выражения концентрации растворов**

1. Массовая доля растворенного вещества **(ω)** – *это отношение массы растворенного вещества* (m р.в., *г, мг* и т.д.) *к общей массе раствора* (m р-ра, *г, мг* и т.д.)*:*

ω = m р.в. / m р-ра ,

m р-ра = m р.в. + m р-ля ,

где m р-ля – масса растворителя (*г, мг* и т.д.).

Массовая доля растворенного вещества показывает число граммов растворенного вещества, содержащегося в 100 г раствора и выражается в долях единицы или %.

2. Молярная концентрация **(СМ )** - *это отношение количества растворенного вещества* (n р.в., *моль*) *к объему раствора* (V р-ра, *л*)*.*

СM = n р.в. / V р-ра или

СM = m р.в. / M р.в. • V р-ра ,

где M р.в. – молярная масса растворенного вещества.

Молярная концентрация показывает число моль растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора и выражается в *моль / л*.

В) нормальная концентрация **(СN)** – *это отношение числа эквивалентов вещества* (n экв) *к объему раствора.*

N = n экв / V р-ра ,

Нормальная концентрация показывает число эквивалентов растворенного вещества в 1л раствора.

Эквивалент – это условная или реальная частица равноценная 1 моль протонов, отданных/принятых в кислотно-основных реакциях, или 1 моль электронов, отданных/принятых в окислительно-восстановительных реакциях.

n экв = n\*z,

где z – число эквивалентности растворенного вещества.

* Число эквивалентности кислоты равно ее основности.
* Число эквивалентности основания равно его кислотности.
* Число эквивалентности соли равно заряду иона металла, входящего в состав данной соли.

**Задачи**

1. Определите массовую долю (в %) уксусной кислоты в растворе, полученном растворением в воде массой 45 г уксусной кислоты массой 15 г.

2. Столовый уксус представляет собой раствор, массовая доля уксусной кислоты в котором 9%. Вычислите массу уксусной кислоты в растворе массой 400 г.

3. Вычислите массу гидроксида калия в растворе объемом 600 мл и плотностью 1 ,082 г/мл, если массовая доля КОН составляет 10%.

4. Массовая доля сульфата калия в насыщенном при 10 °С водном растворе равна 8,44%. Вычислить растворимость сульфата калия при этой же температуре.

5. Сколько грамм гидроксида калия необходимо взять, чтобы приготовить 3 л 10 % раствора, если плотность такого раствора равна 1,090 г/см3?

6. 300 мл раствора содержат 10,5 г гидроксида калия. Какова молярность этого раствора?

7. Какую массу Н2S04 необходимо взять, чтобы приготовить 2 л 2 молярного раствора?

8. Сколько мл 96%-ной серной кислоты (р = 1,84 г/см3) необходимо взять, чтобы приготовить 1 л 0,5 нормального раствора?

9. Какова молярность 20%-ного раствора НСl, плотность которого равна 1,10 г/см3?

10. Сколько мл 0,25 нормального раствора серной кислоты необходимо для полного осаждения всего бария, содержащегося в 20 мл 2 нормального раствора ВаСl2?

**Лабораторная работа №1**

**Приготовление раствора заданной концентрации**

Цель работы: приготовить раствор заданной концентрации из точной навески.

Ход работы:

1. Рассчитать массу растворенного вещества, необходимую для приготовления определенного количества раствора по известной концентрации.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Растворенное вещество | NaOH | NH4Cl | ZnCl2 | MgSO4 | CuSO4 |
| Объём раствора, мл | 100 | 100 | 50 | 50 | 50 |
| Концентрация | 1М | 2Н | 5% | 2М | 1Н |

1. Взять навеску растворенного вещества нужной массы с помощью электронных весов с точностью до 0.005 г.
2. Точно взятую навеску вещества перенести в мерную колбу.
3. Добавить в колбу до половины ее объема дистиллированной воды.
4. Перемешать вещество до полного его растворения.
5. Добавить дистиллированную воду, чтобы уровень раствора в колбе был ниже уровня метки на 1 – 1,5 см.
6. Осторожно (по каплям!) долить дистиллированную воду до уровня метки, наблюдая за мениском жидкости.
7. Закрыть колбу пробкой и хорошо перемешать полученный раствор, несколько раз перевернув колбу вверх дном.
8. Рассчитать массовую долю, молярную и нормальную концентрации полученного раствора.

Используемые реагенты и оборудование:

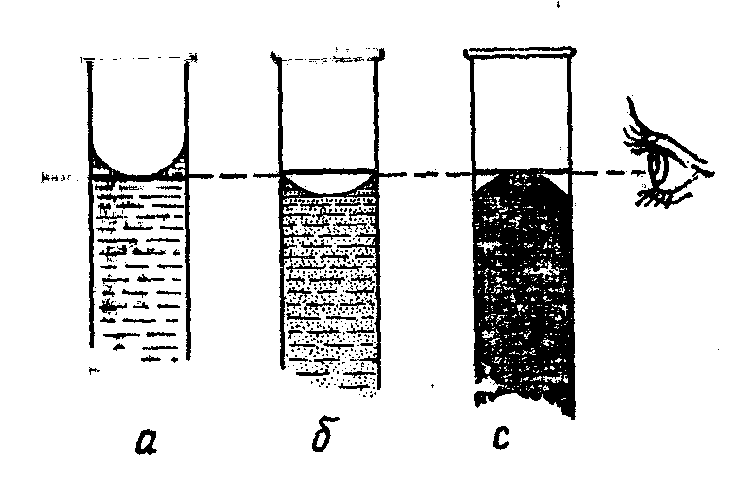
1. Гидроксид натрия, хлорид аммония, хлорид цинка, сульфат магния, сульфат меди или соответствующие кристаллогидраты в кристаллическом виде.

2. Мерная посуда применяется для измерения объемов жидкостей. Мерную посуду различают по форме и конструкции отдельных деталей. Она калибрована, т.е. имеет метку, по которой определяют объем, на который рассчитана конкретная посуда. Калибровку точной мерной посуды производят при 20 0 С, что указывается на посуде.

Известно, что изменение температуры приводит к изменению объема жидкости, однако отклонение температуры на 50С в ту и другую сторону не вызывает значительного изменения объема. Поэтому, работают с мерной посудой при температуре, отличающейся от той, при которой производилась калибровка, и лишь в случае необходимости делают соответствующие перерасчеты с помощью специальных таблиц.

Для того, чтобы правильно измерить объем жидкости, мерная посуда наполняется ею так, чтобы мениск (кривизна поверхности жидкости) имел точку касания с меткой, при этом глаз должен находиться на уровне метки. Уровень смачивающих стекло прозрачных жидкостей (например, воды или водных растворов) удобнее устанавливать по нижнему краю вогнутого мениска, а уровень непрозрачных или сильно окрашенных жидкостей - по его верхнему краю. Уровень не смачивающих стекло жидкостей (например, ртути), целесообразнее устанавливать по верхней точке выпуклого мениска, которая должна совпадать с меткой, если держать ее на уровне глаз.

Положение мениска:



а)мениск прозрачной жидкости б) мениск окрашенной или непрозрачной жидкости

в) мениск ртути и других жидкостей, не смачивающих стекло

Если мерная посуда, кроме метки, отмечающей указанный на посуде общий объем, имеет еще метки, при помощи которых этот объем делится на части, то такая посуда называется градуированной. При работе с градуированной посудой необходимо установить цену деления, т.е. узнать, какому объему жидкости соответствует одно маленькое деление посуды.

Некоторые виды мерной посуды предназначены для грубого измерения объема жидкости, другие – для точного измерения. К первым видам мерной посуды относят мерные цилиндры и мензурки, а ко вторым – мерные колбы, бюретки и пипетки.

Мерную посуду нельзя нагревать.

Мерные цилиндры и мензурки чаще всего используют для приготовления растворов процентной концентрации. Мензурки в отличие от мерных цилиндров имеют коническую форму. Емкость мерных цилиндров от 10 мл до 2 л. В практике чаще применяют мерные цилиндры на 100 и 250 мл. Мензурки имеют емкостью 50 до 500 мл. Объем жидкости измеряют в этой посуде не при выливании, а при наливании. Измерение объемов жидкости в мензурках дает меньшую точность.

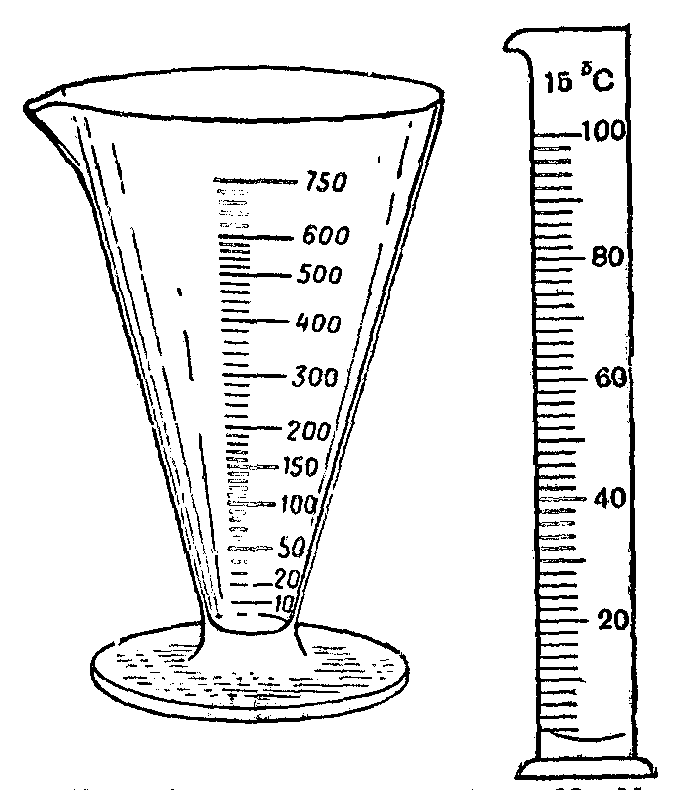


Рис. Мензурка Рис. Мерный цилиндр

Мерные колбы предназначены для приготовления растворов точной концентрации. Эти колбы – тоже посуда на наливание. Они имеют только одну метку на узком длинном горлышке. Мерные колбы бывают различной емкости – от 50 мл до 1 л. Такие колбы бывают с притертой пробкой.

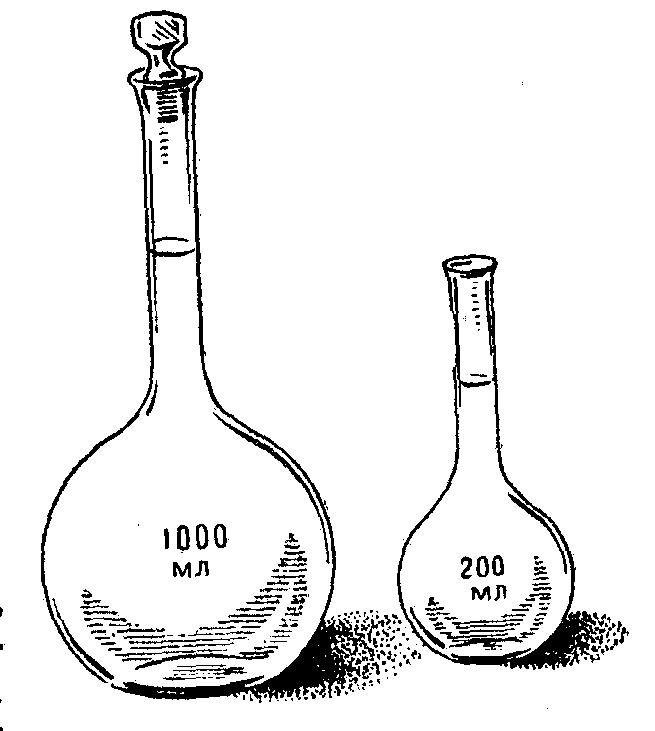


Рис. Мерные колбы

**КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ**

Качественный анализ заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество.

Исследуя какое-нибудь новое соединение, прежде всего, определяют из каких элементов (или ионов), оно состоит, а затем уже количественные отношения, в которых они содержатся. Поэтому качественный анализ вещества, как правило, предшествует количественному.

**2. Аналитические реакции и способы их выполнения**

Анализируемые вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях (твердом, жидком и газообразном). Соответственно этому и качественные аналитические реакции могут быть выполнены «сухим» или «мокрым» путем.

Анализ сухим путем осуществляют, например, с помощью пробы на окрашивание пламени. При выполнении окрашивания в пламени пробы, исследуемое вещество на петле платиновой (или нихромовой) проволочки вносят в бесцветное пламя горелки. По характерной окраске пламени узнают о присутствии того или иного элемента. Например, натрий окрашивает пламя в ярко желтый цвет , калий- в фиолетовый, медь и бор - в ярко-зелѐный, свинец и мышьяк – в бледно-голубой.

В лабораторных условиях обычно применяют анализ «мокрым» путем, который основан на реакциях в растворах. Естественно, что при этом исследуемое вещество должно быть сначала переведено в раствор. Если оно не растворяется в дистиллированной воде, то используют уксусную, соляную, азотную и другие кислоты. Химически взаимодействуя с кислотами, анализируемое вещество (соль, гидроксид или оксид) превращается в легко растворимое соединение:

СаСО3 + 2СН3СООН = Са (СНзСОО)2 + Н2О + СО2

Аl(ОН)3 + 3НСl = АlСl3 + 3Н2О,

СuО + 2НNО3 = Сu(NО3)2 + Н2О

В полученном растворе обнаруживают те или иные ионы.

Не все химические реакции пригодны для качественного анализа. Аналитическими являются только те реакции, которые сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс происходит: выпадением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

**Условия выполнения аналитических реакций, их чувствительность,**

**специфичность и селективность**

*Специфичными или избирательными* называют такие реакции и реактивы, при помощи которых можно открыть ион в присутствии других ионов.

Примерами таких реакции и реактивов могут служить реакция открытия иона Ва 2+ хроматом калия К2СrО4, которая сопровождается образованием осадка ярко-желтого цвета; реакции открытия иона Fе3+ реактивом роданида аммония NН4SСN с образованием раствора кроваво-красного цвета.

Чем меньше число ионов, вступающих в реакцию с данным реактивом, тем более избирательным является реактив.

Для оценки влияния посторонних ионов на характерную реакцию используют **предельное отношение**, которое рассчитывается как отношение концентрации определяемого иона к концентрации постороннего иона.

**Предельное отношение показывает,** при каком весовом соотношении определяемого иона и постороннего иона можно обнаружить определяемый ион данной реакцией, и является мерой специфичности реакции.

Например, микрокристаллоскопическая реакция на ион свинца действием йодида калия КI в присутствии ионов меди возможна только в том случае, когда концентрация ионов Сu2+ превышает концентрацию ионов Рb2+ не более чем в 25 раз. Предельное соотношение для данной реакции равно: Рb2+ : Сu2+ = 1: 25.

В случае, когда концентрация постороннего иона превышает предельное соотношение, применяют **маскирование** путем связывания в прочные комплексные соединения. Так, при одновременном присутствии в исследуемом растворе ионов никеля и железа Fе3+ обнаружению ионов никеля реактивом Чугаева в аммиачной среде мешает образование коричнево-бурого осадка Fе(ОН)3. Поэтому ионы железа маскируют путем прибавления фторида натрия, при этом образуются комплексные ионы [FеF6]3 -.

***Анализ, основанный на применении специфической реакции, называется дробным*.**

Данным методом можно открывать ионы в любой последовательности из отдельных небольших порций исследуемого раствора. Но, к сожалению, строго специфических реактивов, т. е. способных реагировать только с одним ионом, известно немного, чаще реактивы действуют с несколькими ионами. Такие **реактивы и реакции** **называются общими.**

Например, ионы NH4+ и К+ с гексанитрокобальтатом (III) натрия Nа3[Со(NО2)6] дают осадки желтого цвета, а с гидротартратом натрия NaНC4H4О6 — белого цвета.

Если же реагент дает сходные реакции с целой группой ионов, он является **групповым** **реагентом**. Например, соляная НСI и серная Н2SО4 кислоты, хлорид бария ВаСI2, нитрат серебра АgNО3.Поэтому полный анализ многокомпонентной смеси можно провести, *применив систематический метод анализа.*

*Систематический ход анализа* это определенная последовательность открытия ионов, находящихся в смеси.

Для упрощения проведения систематического анализа ионы, составляющие смесь, разделяют на группы, используя сходство или различия их свойств. Затем из группы выделяют определенные ионы, которые открываются характерными для них реакциями. Реакции, характерные для одного иона, называются **частными.** Для разделения ионов на группы применяют различные методы:

* осаждение ионов в виде малорастворимых соединений;
* восстановление ионов металлами в соответствии с их нормальными окислительно-восставовительными потенциалами;
* избирательная адсорбция ионов и др.

**Классификация катионов на аналитические группы**

В основу деления катионов металлов на аналитические группы положена кислотно-основная классификация, которая объясняет выбор группового реактива (кислоты или основания) с целью достижения визуального эффекта реакции.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Катионы | Групповой реактив | Визуальный эффект реакции |
| I | K+, Na+, NH4+ | Отсутствует | Окрашивание пламени, частные аналитические реакции |
| II | Ag+, Pb2+, Hg22+ | 2Н раствор НСl | Осадок м.р. хлоридов |
| III | Ba2+, Ca2+, Sr2+ | 2Н раствор H2SO4 | Осадок м.р. сульфатов |
| IV | Zn2+, Al3+, Cr3+, Sn2+(4+), As+III(+V) | Избыток раствора NaOH | М.р. гидроксиды, растворимые в избытке щелочи |
| V | Mg2+, Mn2+, Fe2+(3+), Bi3+, Sb+III(+V) | 2Н раствор NaOH | М.р. гидроксиды |
| VI | Cu2+, Cd2+, Ni2+, Co2+, Hg2+ | Избыток раствора аммиака | Окрашенные аммиакаты, хорошо растворимые в воде |

**Условия образования малорастворимых соединений.**

**Произведение растворимости**

Растворение твердых электролитов прекращается, когда образуется насыщенный раствор, в котором устанавливается гетерогенное равновесие между твердой фазой и перешедшими в раствор ионами. Например:

CaSO4 (т) Ca2+(р-р) + SO42–(р-р)

В выражение константы этого гетерогенного равновесия не входит концентрация твердой фазы:

K= [Ca2+][SO42–]

В насыщенном растворе твердого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Она называется произведением растворимости.

ПР(CaSO4) = [Ca2+][SO42–]

Если молекула электролита содержит несколько одинаковых ионов, то концентрации этих ионов, согласно закону действия масс, должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

PbI2Pb2+ + 2I–

ПР(PbI2) = [Pb2+][I–]2

Зная произведения растворимости, можно решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях. Например, пусть диссоциация соли АВ происходит на два иона:

АВА+ + В–

Обозначив растворимость через s (моль/л), получим

[A+]=[B–]=s, ПР=[A+][B–]=s2.

На практике чаще возникает обратная задача определения растворимости. Для соли, диссоциирующей на два иона. Значения ПР можно найти в химических справочниках. Например, ПР(AgCl)=1,8·10–10, ПР(AgBr)=6·10–13, ПР(BaSO4)=1,1·10–10, ПР(HgS)=10–52. Если соль имеет общую формулу AB2, то она диссоциирует по уравнению:

AB2A2+ + 2B–

В этом случае [A2+]=s, [B–]=2s, ПР=[A2+][B–]2=s·(2s)2=4s3.

При проведении реакций в растворе, в результате которых возможно образование осадка, необходимо соблюдать определенные требования к выбору концентраций реагентов.

Условие образования осадка: произведение молярных концентраций ионов, возведенных в степень стехиометрических коэффициентов, должно быть больше величины произведения растворимости (ПР).

Если фактическое произведение концентраций (ПС) ионов в некотором растворе превышает значение произведения растворимости, т.е. ПС>ПР, то раствор является пересыщенным, и из него выпадает осадок.

Условие растворения осадка (ненасыщенности раствора): ПС<ПР.

Оба процесса идут с одинаковой скоростью, и система приходит в состояние равновесия при ПС=ПР (насыщенный раствор).

Решение задач

***Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита***

*При расчете произведения растворимости необходимо перевести в молярную растворимость (моль/л), растворимость, выраженную в г/л или г/100 г Н2О.*

*Для перехода растворимости, выраженной в г/100 г Н2О (Sm), к молярной концентрации S можно принять объем насыщенного раствора равным 100 мл, учитывая малую растворимость электролита в Н2О.*

*Пример. Растворимость Mg(OH)2 при 18°С равна 0,012 г/л. Вычислите ПР(Mg(OH)2).*

*Молярная масса Mg(OH)2: М(Mg(OH)2)=58 г/моль. Рассчитаем молярную растворимость Mg(OH)2:*

*S(Mg(OH)2) = Sm / M(Mg(OH)2) = 0,012(г/л) / 58(г/моль) = 2,07•10–4 моль/л*

*Молярная растворимость совпадает с молярной концентрацией соли в растворе:*

*СМ(Mg(OH)2) = S(Mg(OH)2) = 2,07•10–4 моль/л*

*Найдем равновесные молярные концентрации ионов в растворе:*

*Mg(OH)2*  *Mg2+ + 2OH–*

*[Mg2+] = S =2,07•10–4 моль/л; [ОН–] = 2S = 2,07•10–4•2 = 4,14•10–4 моль/л*

*Тогда ПР(Mg(OH)2) = [Mg2+][OH–]2;*

*ПР(Mg(OH)2) = 2,07•10–4•(4,14•10–4)2 = 3,5•10–11*

***Вычисление концентрации ионов и растворимости малорастворимого электролита в его насыщенном растворе***

*Пример. Произведение растворимости PbJ2 при 18°С равно 1,4•10–8. Рассчитайте концентрации ионов Pb2+ и J– и молярную растворимость.*

*PbJ2**Pb2+ + 2J–*

*ПР(PbJ2) = [Pb2+][J–]2.*

*Обозначим молярную растворимость соли – S моль/л. Тогда концентрации ионов равны:*

*[Pb2+] = S; [J–] = 2S.*

*Следовательно*

*ПР(PbJ2) = [Pb2+][J–]2*

*ПР(PbJ2) = S(2S)2 = 4S3, т.е. 1,4•10–8 = 4S3, следовательно S = 1,5•10–3 моль/л*

*Молярная растворимость соли равна 1,5•10–3 моль/л.*

*Концентрации ионов равны:*

*[Pb2+] = 1,5•10–3 моль/л; [J–] = 2•1,5•10–3 = 3,0•10–3 моль/л.*

*Чтобы от молярной растворимости S перейти к растворимости в г/л Sm, необходимо молярную растворимость умножить на молярную массу вещества.*

*Sm = S•M(PbJ2) = 1,5•10–3•461 = 0,692 г/л.*

***Условие выпадения осадка***

*Пример. Произведение растворимости Fe(OH)2 при 25°С равно 1,65•10–15. Выпадет ли осадок при смешивании 4 мл 0,04н FeSO4 и 6 мл 0,01М NaOH?*

*Решение. Молекулярное уравнение реакции*

*FeSO4 + 2NaOH = Fe(OH)2↓ + Na2SO4*

*Ионно-молекулярное уравнение реакции*

*Fe2+ + 2OH– = Fe(OH)2↓*

*Для определения условия образования осадка необходимо рассчитать ПС*

*ПС(Fe(OH)2) = [Fe2+][OH–]2*

*Для нахождения ПС нужно найти концентрации Fe2+ и ОН– после смешивания растворов заданной концентрации. Определяем исходные концентрации ионов до сливания растворов:*

*NaOH*  *Na+ + OH–, [ОН–]=0,01 моль/л;*

*Для определения концентрации ионов Fe2+ нужно перевести нормальную концентрацию FeSO4 в молярную.*

*CH = CM\*z, z(FeSO4) = 2, следовательно СМ(FeSO4) = 0,04н/2 = 0,02М*

*FeSO4*  *Fe2+ + SO42–, [Fe2+]= 0,02 моль/л.*

*Определяем концентрацию ионов после смешивания растворов.*

*Объем раствора после смешивания 4 мл FeSO4 и 6 мл NaOH стал 10 мл.*

*Концентрация ионов после смешивания растворов*

*[Fe2+]=(4\*0,02)/10=0,008 моль/л; [ОН–]=(6\*0,01)/10=0,006 моль/л.*

*Находим произведение концентраций*

*[Fe2+][OH–]2= 0,008 • (0,006)2 = 2,88•10–7.*

*Сравниваем ПС с ПР 2,88•10–7 > 1,65•10–15.*

*Следовательно, при сливании 4 мл 0,004н раствора FeSO4 и 6 мл 0,01М раствора NaOH образуется осадок Fe(OH)2.*

Задачи для самостоятельного решения

1. При некоторой температуре растворимость карбоната серебра равна 10-4 моль/л. Рассчитайте ПР этой соли.

2. При некоторой температуре в 20 л воды растворяется 4×10-3 моль фторида кальция. Рассчитайте ПР этой соли.

3. При некоторой температуре в 10 л воды растворяется 1,112 г хлорида свинца. Рассчитайте ПР этой соли.

4. ПР сульфата серебра при комнатной температуре составляет 5,02×10-5. Рассчитайте растворимость этой соли в воде. \*Какой объем воды понадобится для растворения 1 г этой соли?

5. Вычислить растворимость Ag2SO4 в воде (моль/л и г/л), если произведение растворимости при 250С для этой соли равно 1,2×10–5.

6. Вычислить растворимость (моль/л) Ni(OH)2 в 0,15 М растворе Ni(NO3)2, если ПР(Ni(OH)2) = 1,2×10–16 при 250С.

7. Смешали 150 мл 0,1 н раствора FeCl2 и 350 мл 0,01 М раствора NaOH. Выпадет ли осадок Fe(OH)2, если ПР(Fe(OH)2) = 1,6×10–15. Принять, что объем полученного раствора равен 500 мл.

8. При 250С произведение растворимости Ag2CrO4 равно 4,7×10–12. Определить, сколько г Ag2CrO4 можно растворить в 100 л воды при этой температуре.

**Лабораторная работа №2**

**Ионное произведение воды.**

*Электролитическая диссоциация воды.*

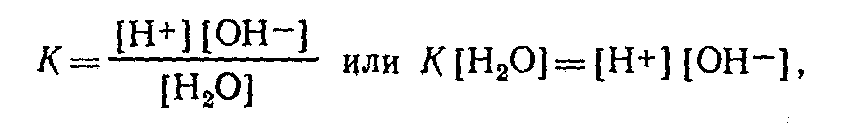
Чистая вода очень плохо, но проводит электрический ток, что объясняется небольшой диссоциацией воды:

Н20 = Н+ + ОН-

Из уравнения диссоциации видно, что концентрация ионов водорода равна концентрации ионов гидроксида:

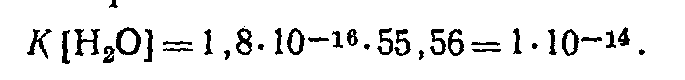
[Н+] = [0Н-]

Применяя закон действующих масс, напишем выражение константы диссоциации:

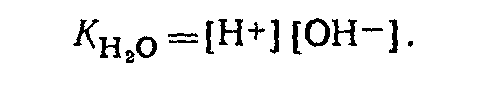


где К — константа электролитической диссоциации; при 24оС она равна 1,8•10– 16.

Произведение К [Н20] при данной температуре постоянно и равно:



Обозначив это произведение через Кн2о, получим:



***Произведение концентрации ионов водорода на концентрацию гидроксид – ионов называется ионным произведением воды.***

Значение К [Н20] постоянно при комнатной температуре не только для воды, но и для разбавленных водных растворов кислот и щелочей. Константа К [Н20] изменяется только с повышением или понижением температуры. Ионное произведение воды позволяет определить концентрацию [ОН-] и концентрацию [Н+]. В чистой воде [Н+] = [ОН-], тогда концентрация их равна

[Н+] = [ОН-] = 10-7 моль/ л,

такой раствор будет нейтральным.

Обычно реакцию среды выражают через водородный показатель рН.

***Водородный показатель. Определение водородного показателя.***

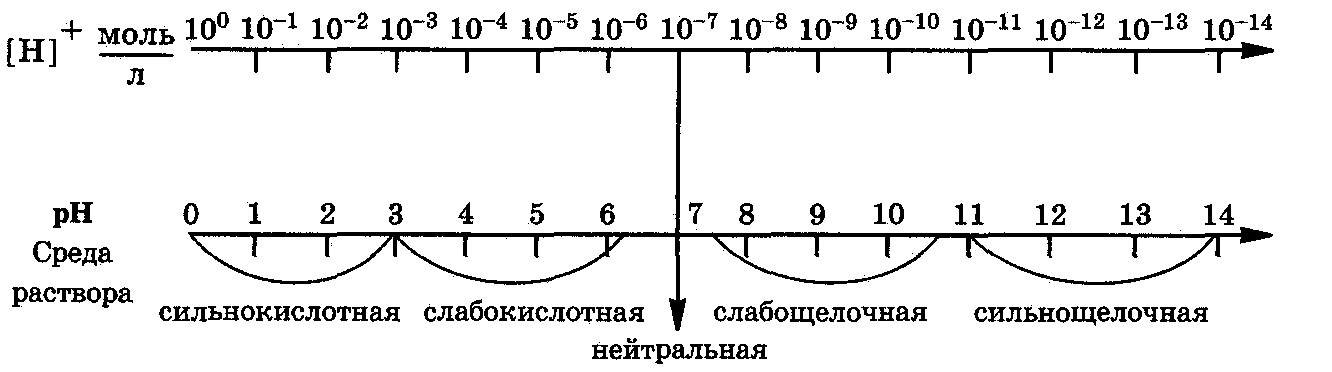
Водородный показатель — это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

pH = –lg[H+].

Для растворов оснований водородный показатель рассчитывают по уравнению:

рН = 14 – рОН,

где рОН = –lg[OH–]



Водородный показатель — это важнейший фактор проведения аналитических реакций. Если при проведении реакции не соблюдается требуемое значение рН, то реакции не идут в нужном направлении. Поэтому при проведении некоторых реакций должно быть указано значение рН.

Существуют различные методы измерения рН. Для измерения рH растворов используются индикаторы и специальные приборы — рН-метры; рН-метры позволяют определить рН в диапазоне от 0 до 14 с точностью до 0,001 единицы рН. Качественно тип среды и рН водных растворов электролитов определяют с помощью индикаторов — веществ, которые обратимо изменяют свой цвет в зависимости от среды растворов, то есть рН растворов. Индикаторами называются вещества, имеющие определенную окраску в зависимости от рН среды. На практике для этого применяют такие индикаторы, как лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин и др. Существует универсальный индикатор, который представляет собой смесь нескольких. Он позволяет измерить рН индикаторов в более широком диапазоне, так как его окраска изменяется от красной (рН <3,4) через оранжевую (рН 3,4—4,7), желтую (рН 4,7—6,2), зеленую (рН 6,2—7,2), голубую (рН 7,2—8,5) до фиолетовой (рН > 8,5).

**Гидролиз**

**Гидролиз –** это процесс взаимодействия ионных форм веществ, имеющих свойства слабых кислот или оснований, с молекулами воды, в результате которого образуется слабый электролит.

|  |  |
| --- | --- |
| Система 1. NH4 | Cl + H2O |
| kat  слаб.  осн. | an  сильн.  к-ты |

H2O

Диссоциация: NH4Clкр → NH4+(aq) + Cl–(aq)

Н+



Гидролиз: NH4+ + H2O ** NH3(aq) + H3O+(aq), pH < 7

кислота основание

**рН = 7 – ½ pKb – ½ lgСМ(соли),**

где Kb – константа диссоциации слабого основания (справочная величина),рKb = –lgKb.

|  |  |
| --- | --- |
| Система 2. CH3COO | Na + H2O |
| an  слаб.  к-ты | kat  сильн.  осн. |

H2O

Диссоциация: CH3COONaкр → CH3COO–(aq) + Na+(aq)

Н+



Гидролиз: CH3COO– + H2O ** CH3COOH (aq) + OH–(aq), pH > 7

основание кислота

**рН = 7 + ½ pKa + ½ lgСМ(соли),**

где Ka – константа диссоциации кислоты (справочная величина), рKa = –lgKa.

|  |  |
| --- | --- |
| Система 3 CH3COO | NН4 + H2O |
| an  слаб.  к-ты | kat  слаб.  осн. |

Н+



Гидролиз: NH4+ + H2O ** NH3(aq) + H3O+(aq),

кислота основание

Н+



CH3COO– + H2O ** CH3COOH (aq) + OH–(aq),

основание кислота

**рН = 7 – ½ pKb + ½ pKa.**

**Буферные растворы.**

При проведении аналитических реакций качественного и количественного анализа очень часто необходимо поддерживать постоянным рН раствора. Например, определение ионов Ва2+ в присутствии ионов Са2+ и Sr2+ проводят в кислой среде, применяя ацетатный буферный раствор.

***Буферным раствором*** называют такой раствор электролитов, который практически сохраняет постоянство рН при разбавлении, концентрировании, а также при добавлении к нему небольших порций кислот и щелочей.

В зависимости от природы веществ, входящих в состав буферных растворов, последние делятся на:

1. *кислотные буферные растворы, образованные слабой кислотой и ее солью с сильным основанием*. рН кислотного буферного раствора можно рассчитать по формуле:



Примером может служить ацетатный буфер, состоящий из уксусной кислоты СН3СООН и ее соли СН3СООNа.

2. *основные буферные растворы, образованные слабым основанием и его солью с сильной кислотой, например аммонийный (NН4OН + NH4С1).* рН основного буферного раствора можно рассчитать по формуле:



К кислотным буферным растворам относятся также растворы, образованные смесями солей многоосновных кислот различной степени замещенности, например фосфатный (NaH2РО4 + Na2НРО4).

**Задачи**

***Расчет рН растворов сильных электролитов***

*Пример 1. Рассчитайте рН следующих водных растворов: а) 0.1М HCl; б) 0.1M NaOH.*

*Решение: а) HCl – сильная кислота, практически полностью диссоциирующая в водном растворе по уравнению:*

*HCl  H+ + Cl–.*

*Из этого уравнения следует, что [Н+] = 0.1 моль/л, тогда*

*рН = –lg0.1 = 1*

*б) NaOH – сильное основание, практически полностью диссоциирющее в водном растворе по уравнению:*

*NaOHNa+ + OH–.*

*Из уравнения следует, что [ОН–] = 0.1 моль/л, следовательно*

*рОН = –lg0.1 = 1, тогда*

*рН = 14– рОН = 13.*

***Расчет рН растворов слабых электролитов***

*Пример 2. Определить рН следующих растворов: а) 0.1М уксусной кислоты (рКа=4,76), б) 0.1М аммиака (рКb=4,75).*

*Решение: а) уксусная кислота – слабая кислота, в водном растворе частично диссоциирует по уравнению:*

*CH3COOHH+ + CH3COO–.*

*рН раствора слабой кислоты зависит от константы диссоциации (Ka – справочная величина) и концентрации кислоты*

*рН = ½ рKa – ½ lgCM(кислоты),*

*тогда*

*рН = ½ \*4.76 – ½ lg0.1 = 2.88*

*б) аммиак – слабое основание, в водном растворе незначительно взаимодействует с водой, с образованием гидроксид-анионов по уравнению:*

*NH3 + H2O  NH4+ + OH–.*

*рН раствора слабого основания зависит от константы диссоциации (Kb – справочная величина) и концентрации основания*

*рН = 14 – ½ рKb + ½ lgCM(основания),*

*тогда*

*рН = 14 – ½ \*4.75 + ½ lg0.1 = 12.12*

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите молярную концентрацию гидроксид-ионов в растворе соляной кислоты с рН=4.0.
2. Определить рН 0,5% раствора хлорида аммония (рКb(NH3)=4,75).
3. Определить рН 0,5% раствора хлорида аммония (рКb(NH3)=4,75).
4. Определить рН 1М раствора ацетата натрия (рКа(СH3COOH)=4,76).
5. Рассчитать рН раствора, полученного смешением 100 мл 0,5М раствора уксусной кислоты и 100 мл 0,1М раствора ацетата натрия. Как изменится рН раствора при добавлении а) 0,1 моль NaOH; б) 0,1 моль HCl.
6. Рассчитать рН раствора, полученного смешением 100 мл 0,1М раствора хлорида аммония и 100 мл 0,2М раствора аммиака. Как изменится рН раствора при добавлении а) 0,1 моль NaOH; б) 0,1 моль HCl.
7. Рассчитать рН раствора, полученног смешением 120 мл 0,1Н раствора уксусной кислоты и 80 мл 0.15М раствора аммиака.

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2**

***Определение катионов 1-3 аналитических групп***

**Аналитические реакции обнаружения катионов**

**Первая аналитическая группа катионов**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ион** | **Реагент** | **Методика, уравнение реакции, наблюдения** |
| **Na+** | Окрашивание пламени газовой горелки | На кончике нихромовой проволоки внести в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли натрия (например, NaCl). Пламя окрашивается в **жёлтый** цвет. |
| **K+** | Окрашивание пламени газовой горелки | На кончике нихромовой проволоки внести в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли натрия (например, KCl). Пламя окрашивается в **фиолетовый** цвет. Реакция высокочувствительна, присутствие даже малейших следов катионов натрия (примесь в реактивах) мешает наблюдать фиолетовое окрашивание пламени. Поэтому на пламя следует смотреть через раствор индиго или синее стекло, которые поглощают жёлтые лучи. |
| **NH4+** | Реактив Несслера (смесь тетраиодомеркурата (II) калия K2[HgI4] с KOH) | К 1-2 каплям раствора соли аммония прибавить 2 капли реактива Несслера. Выпадает **аморфный красно-бурый осадок**.  NH4+ + 2[HgI4]2- + 4OH-  [OHg2NH2]I + 7I- + 3H2O или  NH4+ + 2[HgI4]2- + 2OH-  [(IHg)2NH2]I + 5I- + 2H2O |
|  | Раствор щёлочи  NaOH | В пробирку внести 8-10 капель раствора соли аммония, прибавить равный объём раствора NaOH и осторожно нагреть раствор, не допуская его кипения и разбрызгивания. Над раствором поместить влажную красную лакмусовую бумагу, не касаясь ею стенок пробирки во избежание попадания на бумагу капелек щелочного раствора.  NH4+ + OH-  NH3 + H2O  Выделяющиеся пары аммиака окрашивают красную лакмусовую бумагу в **синий** цвет. |

**Примечание: при обнаружении в анализируемом растворе катиона аммония необходимо удалить его из пробы с помощью раствора щелочи, т.к. катионы аммония оказывают мешающее влияние при определении многих катионов других аналитических групп.**

**Вторая аналитическая группа катионов**

**ВНИМАНИЕ! Соли катионов второй группы ядовиты! Работать осторожно!**

**Схема разделения катионов 2 аналитической группы**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Аналитическая проба  (Ag+, Pb2+ + катионы других групп) | | |
| +  1М р-р НСl  ↓ |  |  |
| ос. AgCl, PbCl2 + р-р кат. др. ан. гр. | | |
| отделить осадок от раствора центрифугированием →  ↓ | Р-р катионов других групп |  |
| ос. AgCl (бел.), PbCl2(бел.) |  |  |
| +  горячая дистиллированная вода →  ↓ | р-р PbCl2 |  |
| ос. AgCl |  |  |
| +  избыток водного раствора аммиака  ↓ |  |  |
| р-р [Ag(NH3)2]+ |  |  |

**Примечание: ПР(AgCl) = 10-10; ПР(PbCl2) = 10-5.**

**Качественные реакции**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ион** | Реагент | Методика, уравнение реакции, наблюдения |
| **Ag+** | Хромат калия  K2CrO4 | В пробирку внести 2-3 капли раствора AgNO3, добавить 1-2 капли раствора K2CrO4. Выпадает **кирпично-красный осадок**.  Ag+ + CrO42- AgCrO4 |
|  | Реакция «серебряного зеркала» с формальдегидом HCHO | В чистую (тщательно вымытую) пробирку внести 3-4 капли раствора AgNO3, прибавить 3-4 капли раствора аммиака до растворения выпавшего осадка Ag2O, несколько капель разбавленного раствора формальдегида и слегка нагреть пробирку (избегать сильного нагревания!). Стенки пробирки покрываются **тонкой блестящей зеркальной плёнкой** металлического серебра.  Ag+ + NH3H2O  AgOH + NH4+  2AgOH  Ag2O + H2O  Ag2O + 4NH3 + H2O  2[Ag(NH3)2]+ + 2OH-  2[Ag(NH3)2]+ + HCHO + 2H2O    2Ag + 2NH4+ + HCOONH4+ + NH3H2O |
| **Pb2+** | Хромат (дихромат) K2CrO4 (K2Cr2O7) | В пробирку внести 2-3 капли раствора Pb(NO3)2, 2-3 капли раствора ацетата натрия и 3 капли раствора K2CrO4 или K2Cr2O7. Выпадает **жёлтый кристаллический осадок**.  Pb2+ + CrO42-  PbCrO4  Pb2+ + Cr2O72- + CH3COO- + H2O  2PbCrO4 + 2CH3COOH |
|  | Йодид калия KI  Реакция  «золотого дождя» | В пробирку внести 3-4 капли раствора Pb(NO3)2, прибавить 3-4 капли раствора KI. Выпадает **жёлтый осадок**.  Pb2+ + 2I-  PbI2  К раствору прибавить несколько капель дистиллированной воды, подкисленной уксусной кислотой, и нагревают до полного растворения осадка. При медленном охлаждении пробирки (её погружают в холодную воду) выпадают красивые блестящие **золотисто-жёлтые чешуйчатые кристаллы** йодида свинца.  PbI2 + 2I-  [PbI4]2- |
|  | Сульфид натрия,  Na2S | В пробирку внести 2-3 капли раствора Pb(NO3)2 и прибавить 2-3 капли раствора Na2S или сероводородной воды. Выпадает **чёрный осадок** сульфида свинца PbS.  Pb2+ + S2-  PbS |

**Третья аналитическая группа катионов**

**Схема разделения катионов 3 аналитической группы**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Аналитическая проба  (Ca2+, Ba2+, Sr2+ + катионы других групп) | | | |
| +  2H р-р Н2SO4  ↓ |  | |  |
| ос. CaSO4, BaSO4, SrSO4 + р-р кат. др. ан. гр. | | | |
| отделить осадок от раствора центрифугированием →  ↓ | | р-р катионов других групп |  |
| ос. CaSO4 (бел.), BaSO4 (бел.), SrSO4 (бел.) | |  |  |
| +  холодная дистиллированная вода →  ↓ | | р-р CaSO4 |  |
| ос. BaSO4 (бел.), SrSO4 (бел.) | |  |  |
| +  насыщенный раствор карбоната натрия (повторить 2-3 раза, отделяя осадок центрифугированием)  ↓ | |  |  |
| ос. BaСO3 (бел.), SrСO3 (бел.) | |  |  |
| +  2M р-р уксусной кислоты  ↓ | |  |  |
| р-р Ba2+, Sr2+ (СН3СОО-) | |  |  |
| +  избыток р-ра дихромата калия K2Cr2O7  в присутствии ацетата натрия →  ↓ | | р-р Sr2+ (Cr2O72-) |  |
| ос. BaCrO4 | | р-р карбоната натрия  ↓ |  |
|  | | ос. SrСO3 |  |

**Качественные реакции**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ca2+** | Оксалат аммония (NH4)2C2O4) | В пробирку внести 3 капли раствора CaCl2, каплю раствора уксусной кислоты и 3 капли раствора оксалата аммония. Выпадает **белый кристаллический осадок**.  Ca2+ + C2O42-  CaC2O4 |
| **Sr2+** | «Гипсовая вода» или серная кислота H2SO4 | а) В пробирку внести 4 капли раствора SrCl2, 5-6 капель «гипсовой воды», нагреть на водяной бане и оставить на 10-15 мин. Для ускорения реакции потереть стеклянной палочной стенки пробирки. Постепенно выпадает **белый осадок**.  Sr2+ + SO42-  SrSO4  б) В пробирку внести 1-2 капли раствора SrCl2, 2-3 капли раствора H2SO4. Постепенно выпадает **белый осадок**. |
| **Ba2+** | Серная кислота H2SO4 | В пробирку внести 2-3 капли раствора BaCl2, прибавить по каплям раствор H2SO4. Выпадает **белый мелкокристаллический осадок**.  Ba2+ + SO42-  BaSO4 |
|  | Дихромат (хромат) K2Cr2O7 (K2CrO4) | В пробирку внести по 5 капель растворов BaCl2, K2Cr2O7 или K2CrO4 и ацетата натрия. Выпадает **жёлтый кристаллический осадок**.  Ba2+ + CrO42-  BaCrO4  Ba2+ + Cr2O72- + CH3COO- + H2O  2BaCrO4 + 2CH3COOH |

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3**

***Определение катионов 4-6 аналитических групп***

**Четвертая аналитическая группа катионов**

**Схема разделения катионов 4 аналитической группы**

**Al3+, Sn 2+(4+), AsIII(V), Cr3+, Zn2+**

+ Изб NaOH + H2O2

AlO2(2-), SnO3(2-), AsO4(3-), CrO4(2-), ZnO2(2-) pH>10

H2O T0

+ NH4Cl кр → NH4(+) + OH(-) → NH4(+) + Cl(-)

AsO4(3-), CrO4(2-), |Zn(NH3)4|(2+)

Ос. Al(OH)3, Sn(OH)4

12

8

4

+HCl

P-p Al+3, Sn+4

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Четвёртая аналитическая группа катионов** | | |
| **Zn2+** | Раствор щёлочи  NaOH | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, 1-2 капли раствора NaOH. Выпадает **белый осадок**. Продолжить прибавление раствора NaOH при перемешивании содержимого пробирки. **Осадок растворяется**.  Zn2+ + 2OH-  Zn(OH)2  Zn(OH)2 + 2OH-  [Zn(OH)4]2- |
|  | Раствор аммиака  NH3 | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, 1-2 капли раствора аммиака. Выпадает **белый осадок**. Продолжить прибавление раствора аммиака при перемешивании содержимого пробирки. **Осадок растворяется**.  Zn2+ + 2NH3H2O  Zn(OH)2 + 2NH4+  Zn(OH)2 + 4NH3  [Zn(NH3)4](OH)2 |
|  | Гексацианоферрат калия K4[Fe(CN)6]  (фармакопейная) | К 2-3 капли исследуемого раствора прибавить 2 капли раствора K4[Fe(CN)6]. Смесь нагреть до кипения. Выпадает **белый осадок**.  3Zn2+ + 2K+ + 2[Fe(CN)6]4-  K2Zn3[Fe(CN)6]2 |
| **Al3+** | Раствор щёлочи  NaOH | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и прибавить по каплям раствор NaOH. Выпадает **белый осадок**. Продолжить прибавление раствора NaOH. **Осадок растворяется**.  Al3+ + 3OH-  Al(OH)3  Al(OH)3 + 3OH-  [Al(OH)6]3- |
|  | Раствор аммиака  NH3 | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и прибавить по каплям раствор аммиака. Выпадает **белый осадок**. Продолжить прибавление раствора аммиака. **Осадок не (!) растворяется**.  Al3+ + 3NH3H2O  Al(OH)3 + 3NH4+ |
|  | Ализариновый красный | На фильтровальную бумагу нанести 1-2 капли раствора AlCl3. Держать бумагу 1-2 мин в парах аммиака над склянкой с его конц. раствором. Пары аммиака, соприкасаясь с влажным пятном, образуют на бумаге Al(OH)3. На пятно нанести каплю раствора ализаринового красного и снова подержать бумагу в парах аммиака. Пятно окрашивается в **фиолетовый цвет** (цвет ализаринового красного). Фильтровальную бумагу подсушить, нанести 2 капли раствора уксусной кислоты и снова высушить. Пятно становится **розово-красным**. |
| **Sn2+** | Раствор щёлочи  NaOH | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, прибавить по каплям раствор NaOH: сначала до выпадения **белого осадка**, а затем до его **растворения**.  Sn2+ + 2OH-  Sn(OH)2  Sn(OH)2 + 2OH-  [Sn(OH)4]2- |
|  | Раствор аммиака  NH3 | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и прибавить по каплям раствор аммиака: сначала до выпадения **белого осадка**. В избытке аммиака **осадок не растворяется**.  Sn2+ + 2NH3H2O  Sn(OH)2 + 2NH4+ |
| **Sn(IV)** | Раствор щёлочи  NaOH | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, по каплям прибавить раствор NaOH. Выпадает **белый осадок**, который **растворяется** в избытке щёлочи.  Sn4+ + 4OH-  Sn(OH)4  Sn(OH)4 + 2OH-  [Sn(OH)6]2- |
|  | Сероводородная вода H2S  Сульфид аммония (NH4)2S | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и по каплям прибавить сероводородную воду. Выпадает **жёлтый осадок**.  H2[SnCl6] + 2H2S  SnS2 + 6HCl  SnS2 + (NH4)2S  (NH4)2SnS3 |
| **As3+** | **Соединения мышьяка ядовиты! Реакции в практикуме не проводят!** | |
| **As5+** |  | |
| **Cr3+** | Раствор NaOH  Раствор аммиака NH3 | В 2 пробирки внести по 2-3 капли исследуемого раствора. В пробирки прибавить по каплям: в первую - раствор NaOH, во вторую – раствор аммиака до выпадения **серо-зелёного (или сине-фиолетового) осадка**. При постепенном прибавлении в первую пробирку раствора NaOH осадок растворяется с образованием **зелёного раствора**. При медленном добавлении во вторую пробирку раствора аммиака **осадок** **растворяется** лишь **частично**. Раствор над осадком окрашивается в **фиолетовый цвет**.  Cr3+ + 3OH-  Cr(OH)3  Cr3+ + 3NH3H2O  Cr(OH)3 + 3NH4+  Cr(OH)3 + 6NH3H2O  [Cr(NH3)6]3+ + 3OH- + 6H2O |

**Пятая аналитическая группа катионов**

**Схема разделения катионов 5 аналитической группы**

****

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Пятая аналитическая группа катионов** | | | |
| **Mg2+** | Раствор NaOH  Раствор аммиака NH3 | В две пробирки внести 2-3 капли исследуемого раствора и прибавить по каплям: в одну – раствор NaOH, в другую – раствор аммиака до выпадения **белого аморфного осадка**.  Mg2+ + 2OH-  Mg(OH)2  Mg2+ + 2NH3H2O  Mg(OH)2 + 2NH4+ |
|  | Гидрофосфат натрия  Na2HPO4 | В пробирку внести по одной капле исследуемого раствора, NH4Cl и конц. аммиака. Каплю смеси нанести на предметное стекло и рядом поместить каплю раствора Na2HPO4. Привести капли в соприкосновение и через 1-3 мин наблюдают под микроскопом образование **прозрачных бесцветных кристаллов**.  Mg2+ + HPO42- + NH3  NH4MgPO4 |
| **Sb(III)** | Раствор NaOH  Раствор аммиака NH3 | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, 3-4 капли дистиллированной воды и затем по каплям – раствор NaOH (или аммиака) до выпадения **белого осадка**. Продолжить прибавление по каплям раствора NaOH (аммиака) при перемешивании содержимого пробирки до **растворения осадка**.  [SbCl4]- + 3OH-  Sb(OH)3 + 4Cl-  [SbCl4]- + 3NH3H2O  Sb(OH)3 + 4Cl- + 3NH4Cl |
|  | Реакция окрашивания пламени | На кончике нихромовой проволоки, смоченной раствором HCl, внести в пламя газовой горелки исследуемый раствор. Пламя окрашивается в **голубой** **цвет**. |
| **Bi(III)** | Раствор NaOH (или раствор аммиака NH3) | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и прибавить по каплям раствор NaOH (или раствор аммиака) до выпадения **белого осадка**.  [BiCl6]3- + 3OH-  Bi(OH)3 + 6Cl- |
| **Mn2+** | Раствор NaOH (или раствор аммиака NH3) | а) В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и прибавить по каплям раствор NaOH (или раствор аммиака) до прекращения выпадения **белого осадка**.  Mn2+ + 2OH-  Mn(OH)2  При стоянии **осадок темнеет** из-за образования MnO(OH)2.  2Mn(OH)2 + O2  2MnO(OH)2  б) К свежевыпавшему осадку Mn(OH)2, полученному, как описано выше, прибавить по 3-4 капли растворов NaOH и H2O2. Белый **осадок становится коричневым**.  Mn2+ + 2OH- + H2O2  MnO(OH)2 + H2O |
| **Fe2+** | Раствор NaOH (или раствор аммиака NH3) | а) В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и по каплям прибавить раствор NaOH (или раствор аммиака) до прекращения выпадения **белого осадка** Fe(OH)2. На воздухе **осадок** постепенно **темнеет**.  Fe2+ + 2OH-  Fe(OH)2  4Fe(OH)2 + O2 + 2H2O  4Fe(OH)3  б) К свежеприготовленному, как описано выше, белому осадку Fe(OH)2 прибавляют по 2-3 капли растворов NaOH и H2O2. Окраска осадка изменяется до **красно-бурой**.  2Fe2+ + 4OH- + H2O2  2Fe(OH)3 |
|  | Гексацианоферрат (III) калия  K3[Fe(CN)6]  (фармакопейная) | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, 1-2 капли раствора HCl и 2-3 капли раствора феррицианида калия. Раствор окрашивается в **синий цвет** и выделяется **синий осадок** «турнбулевой сини».  4Fe2+ + 3[Fe(CN)6]3-  Fe4[Fe(CN)6]3 |
|  | Сульфид аммония  (NH4)2S  (фармакопейная) | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, 2-3 капли раствора (NH4)2S. Выпадает **чёрный осадок**.  Fe2+ + S2-  FeS |
| **Fe3+** | Раствор NaOH (или раствор аммиака NH3) | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и 3 капли раствора NaOH. Выпадает **красно-бурый осадок**.  Fe3+ + 3OH-  Fe(OH)3 |
|  | Гексацианоферрат (II) калия  K4[Fe(CN)6]  (фармакопейная) | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, 1-2 капли раствора HCl и 2 капли раствора ферроцианида калия. Раствор окрашивается в **синий цвет** и выпадает **тёмно-синий осадок** «берлинской лазури».  4Fe3+ + 3[Fe(CN)6]4-  Fe4[Fe(CN)6]3 |
|  | Тиоцианат калия  KSCN  (фармакопейная) | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и 2-3 капли раствора KSCN. Раствор окрашивается в **красный цвет**.  Fe3+ + 6SCN-  [Fe(SCN)6]3- |
| **Шестая аналитическая группа катионов** | | |
| **Cu2+** | Раствор NaOH | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, 1-2 капли раствора NaOH. Образуется **осадок голубого или сине-зелёного цвета**.  Cu2+ + 2OH-  Cu(OH)2  Осторожно (!) нагреть смесь до кипения и кипятить до **потемнения (почернения) осадка**.  Cu(OH)2  CuO + H2O |
|  | Раствор аммиака NH3 | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и прибавить по каплям разбавленный раствор аммиака при перешивании. Выпадает **голубой (или голубовато-зелёный) осадок**, который растворяется с образованием **ярко-синего раствора**.  CuCl2 + NH3H2O  Cu(OH)Cl + NH4Cl  Cu(OH)Cl + 4NH3H2O  [Cu(NH3)4]2+ + OH- + Cl- + 4H2O |
|  | Гексацианоферрат (II) калия  K4[Fe(CN)6] | а) В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и 2-3 капли раствора K4[Fe(CN)6]. Выпадает **красно-коричневый осадок**.  б) На полоску фильтровальной бумаги, пропитанной раствором K4[Fe(CN)6], нанести каплю раствора соли меди(II). Образуется **красно-коричневое пятно**.  2Cu2+ + [Fe(CN)6]4-  Cu2[Fe(CN)6] |
|  | Тиосульфат натрия Na2S2O3 | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, 2-3 капли разбавленного раствора серной кислоты и несколько кристалликов тиосульфата натрия. Пробирку осторожно нагреть до кипения. Выпадает **тёмный осадок**.  2Cu2+ + 2S2O32- + 2H2O  Cu2S + S + 4H+ + 2SO42- |
|  | Реакция окрашивания  пламени | На кончике нихромовой проволоки, смоченной раствором HCl, внести в пламя газовой горелки исследуемый раствор. Пламя окрашивается в **зелёный** **цвет**. |
| **Hg2+** | **Соединения ртути сильно ядовиты! Реакции в практикуме не проводят!** | |
| **Co2+** | Раствор NaOH | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании прибавить водный раствор NaOH. Образовавшийся синий осадок CoOHCl переходит при дальнейшем прибавлении щёлочи в розовый осадок Co(OH)2, который через некоторое время темнеет за счёт окисления до Co(OH)3.  CoCl2 + OH-  CoOHCl + Cl-  CoOHCl + OH-  Co(OH)2 + Cl-  4Co(OH)2 + O2 + 2H2O  4Co(OH)3 |
|  | Раствор аммиака NH3 | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и медленно, по каплям прибавить раствор аммиака до выпадения **синего осадка** CoOHCl.  CoCl2 + NH3H2O  CoOHCl + NH4Cl  Добавить несколько кристалликов хлорида аммония и продолжить прибавление раствора аммиака при перемешивании **до полного растворения осадка** и образования **жёлтого раствора**.  CoOHCl + 5NH3 + NH4Cl  [Co(NH3)6]Cl2 + H2O  При стоянии на воздухе раствор постепенно меняет окраску на **вишнёво-красную**.  [Co(NH3)6]Cl2 + O2 + 2H2O  2[Co(NH3)5Cl](OH)2 + 2NH3 |
|  | Тиоцианат калия  KSCN | а) В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, прибавить 8-10 капель насыщенного раствора тиоцианата калия, 5-6 капель изоамилового спирта и встряхнуть смесь. Верхний слой органической фазы окрашивается в **синий цвет**.  б) На лист фильтровальной бумаги нанести каплю конц. раствора KSCN, каплю раствора соли кобальта(II) и высушить бумагу на воздухе. Образуется **синее пятно**.  Co2+ + 4SCN-  [Co(SCN)4]2- |
| **Ni2+** | Раствор NaOH | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и по каплям при перемешивании раствор щёлочи. Выпадает **светло-зелёный осадок**.  Ni2+ + 2OH-  Ni(OH)2 |
|  | Раствор аммиака NH3 | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора и прибавить по каплям при перемешивании разбавленный раствор аммиака до выпадения зелёного осадка NiOCl.  NiCl2 + NH3H2O  NiOHCl + NH4Cl  Добавить по каплям при перемешивании конц. (25%) раствор аммиака до **полного растворения осадка** и образования **синего раствора**.  NiOHCl + 6NH3  [Ni(NH3)6]2+ + OH- + Cl- |
|  | Диметилглиоксим  (реактив Чугаева) | В пробирку внести 2-3 капли исследуемого раствора, 3-4 капли конц. раствора аммиака и каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Выпадает **розово-красный осадок** комплекса. |

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

**Количественный анализ** — совокупность химических, физико-химических и физических методов определения количественного соотношения компонентов; входящих в состав анализируемого вещества.

Наряду с качественным анализом количественный анализ является одним из основных разделов аналитической химии. Методами количественного анализа пользуются в санитарно-гигиенических лабораториях для анализа продуктов питания, питьевой воды и т. д.

Важная характеристика методов количественного анализа — ***точность***, то есть значение относительной ошибки определения; точность и чувствительность в количественном анализе выражают в процентах.

К классическим химическим методам количественного анализа относятся:

* гравиметрический анализ, основанный на точном измерении массы определяемого вещества;
* объемный анализ; он включает *титриметрический* анализ — методы измерения объема раствора реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым веществом, и *газовый* объемный анализ — методы измерения объема анализируемых газообразных продуктов.

Наряду с классическими химическими методами широко распространены *физические* и *физико-химические* *(инструментальные)* методы количественного анализа, основанные на измерении оптических, электрических, адсорбционных, каталитических и других характеристик анализируемых веществ, зависящих от их количества (концентрации), такие как электрохимические (кондуктометрия, полярография, потенциометрия и др.); спектральные или оптические (эмиссионный и абсорбционный спектральный анализ, фотометрия, колориметрия, нефелометрия, люминесцентный анализ и др.); рентгеновские (абсорбционный и эмиссионный рентгеноспектральньий анализ, рентгенофазовый анализ и др.); хроматографические (жидкостная, газовая, газо-жидкостная хроматография и др.); радиометрические (активационный анализ и др.); масс - спектрометрические.

Перечисленные методы, уступая химическим в точности, существенно превосходят их по чувствительности, избирательности, скорости выполнения. Точность химических методов количественного анализа находится обычно в пределах 0,005 — 0,1 %; ошибки определения инструментальными методами составляют 5— 10 %, а иногда и значительно больше. Чувствительность некоторых методов количественного анализа приведена ниже в (%):

Объемный…………………………………………………………………….10 -1

Гравиметрический ……………………………………………......................10 -2

Эмиссионный спектральный ………………………………….....................10 - 4

Абсорбционный рентгеноспектральный…………………………………...10 - 4

Масс-спектрометрический…………………………………………………..10 - 4

Кулонометрический………………………………………………………….10 - 5

Люминесцентный…………………………………………………..10 – 6 - 10 -5

Фотометрический, колориметрический…………………………..10 -7 - 10 - 4

Полярографический………………………………………………..10 - 8 - 10 - 6

Активационный…………………………………………………… 10 - 9 -10 - 8

При использовании физических и физико-химических методов количественного анализа требуются, как правило, микроколичества веществ. Анализ можёт быть в ряде случаев выполнен без разрушения пробы; иногда возможна также непрерывная и автоматическая регистрация результатов. Эти методы используются для анализа веществ высокой чистоты, оценки выходов продукции, изучения свойств и строения веществ и

т. д.

**Погрешности количественного анализа**

По своему характеру погрешности анализа подразделяются на *систематические, случайные и промахи.*

1. **Систематические** — погрешности, одинаковые по знаку и влияющие на результат в сторону его увеличения, либо в сторону уменьшения.
   * *Методические* — это ошибки, которые зависят от особенности применяемого метода (неполное протекание реакции, частичное растворение осадка, свойство индикатора);
   * *оперативные* — недостаточное промывание осадка на фильтре, ошибки приборные или реактивов, неравноплечность весов;
   * *индивидуальные* — ошибки лаборантов (способность точно определять окраску при титровании, психологические ошибки);
   * *приборные или реактивные* (ошибки, связанные с недостаточной точностью используемых приборов, ошибки лаборанта).
2. **Случайные** — неизбежны при любом определении. Они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений.
3. **Промахи** — грубые ошибки, которые обусловлены неправильным подсчетом.

**Титриметрия**

**Титриметрический метод** анализа основан на регистрации объёма реагента, расходуемого на реакцию с определяемым веществом.

**Принцип титрования:** к раствору анализируемого вещества неизвестной концентрации (пробе) добавляют раствор реагирующего с ним вещества известной концентрации (титранта) до тех пор, пока не будет получен сигнал **индикатора,** свидетельствующий о прекращении реакции (достижении конечной точки титрования).

***Основные положения титриметрии***

В основе проведения объёмного анализа лежит ***закон эквивалентов***:

химические элементы и их соединения вступают в химические реакции друг с другом в строго определенных массовых количествах, соответствующих их химическим эквивалентам:



Процесс титрования заключается в сравнении концентрации анализируемого раствора с концентрацией *стандартных* (титрованных) растворов. Их можно приготовить несколькими способами: 1) по точной навеске исходного вещества; 2) по приблизительной навеске с последующим определением концентрации по первичному стандарту; 3) разбавлением заранее приготовленного раствора с известной концентрацией; 4) из фиксанала.

1) *Приготовление титрованного раствора по точной навеске стандартного вещества.* Рассчитывают массу навески стандартного вещества, необходимую для приготовления раствора заданной концентрации в заданном объеме раствора. Массу навески вещества, взятую на аналитических весах с точностью 0,0002 г, количественно (полностью) переносят в мерную колбу заданной вместимости, растворяют в небольшом объёме воды, доводят до метки дистиллированной водой.

В качестве исходных веществ можно применять только химически чистые устойчивые соединения, точно известного состава, отвечающие следующим требованиям:

1. Содержание основного вещества в стандарте должно быть известно с точностью до 0,1% и составлять 99,8—99,9%.

2. Устойчивость на воздухе, растворы стандарта не должны изменять концентрации при хранении.

3. Большая молекулярная масса, чтобы ошибки взвешивания были сведены к минимуму.

4. Хорошая растворимость, быстрая реакция с раствором вещества, концентрацию которого определяют.

5. Эквивалентная точка должна определяться точно и четко.

Соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют *стандартными исходными веществами* для установки титра других рабочих растворов. Примеры стандартных веществ: щавелевая кислота (H2C2O4•2H2O), тетраборат натрия (Na2B4O7•10H2O), карбонат натрия (Na2CO3), хлорид натрия (NaCl).

2)*Приготовление титрованного раствора из фиксанала.*

*Фиксанал -* запаянная ампула, в которой находится точно известное количество вещества или раствора (0,1 моль·экв).

Содержимое ампулы количественно переводят в мерную колбу заданного объема, разбивая ампулу о вложенный в воронку боек, вторым бойком разбивают верхнее углубление ампулы, с помощью промывалки через отверстие тщательно промывают ампулу. Для промывки рекомендуется не менее, чем 6-кратный объем воды (по сравнению с вместимостью ампулы). Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Из фиксанала готовят как стандартные, так и рабочие растворы. Это быстрый и достаточно точный способ приготовления титрованных растворов.

***Классификация***

Реакция, положенная в основу титриметрического определения, должна удовлетворять следующим требованиям:

* количественное протекание слева направо (практическая необратимость);
* стехиометричность (отсутствие побочных реакций);
* высокая скорость;
* возможность точного определения концентрации раствора титранта;
* возможность визуальной или инструментальной индикации конечной точки титрования.

Титриметрические методы анализа подразделяют по типу реакции, лежащей в основе метода на четыре большие группы.

***1. Протолитометрия***

Методы кислотно-основного титрования основаны на протолитической реакции в водном растворе:

H3O+ + ОН– ↔ 2H2O

В соответствии с природой титранта (реагента) методы протолитометрии делят на:

* ацидометрию (титрант кислота);
* алкалиметрию (титрант щелочь).

Например, определение титра раствора соляной кислоты, раствора гидроксида калия, титруемой кислотности молока, определение кислотности хлеба и т.д.

***2. Редоксометрия***

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на реакциях, протекающих с изменением степеней окисления реагирующих веществ. Вещество может существовать в двух формах - окисленной (Ox) и восстановленной (Red), которые образуют *сопряженную редокс — пару.* В растворе протекает окислительно-восстановительная реакция:

Ox1 + Red2 ↔ Red1 *+* Ox2,

Ox1 + е → Red1 │восстановление

Red2 – е → Ox2 │окисление

Методы редоксометрии классифицируют в зависимости от названия титранта:

* Перманганатометрия (титрант КMnO4);
* Иодометрия (титрант J2, Na2S2O3);
* Дихроматометрия (титрант K2Cr2O7);
* Броматометрия (титрант KBrO3);
* Аскорбинометрия (титрант вит.С).

Например, определение содержания железа (II и III) в питьевой воде, остаточного хлора в воде, витамина С в фруктовых соках и т.д.

***3. Комплексонометрия***

Метод анализа основан на взаимодействии ионов металлов с моно- или полидентантными лигандами с образованием комплексных соединений. К пробе добавляют индикатор. Раствор приобретает винно-красную окраску вследствие образования комплекса металла с индикатором:

Me2+ + HInd2– ↔ [Me HInd]– + H+

Синий Винно-красный

Окрашенный раствор титруют раствором комплексона III (HY3–). Комплекс металла с индикатором разрушается вследствие образования комплексоната металла. Окраска раствора становится синий благодаря выделению индикатора в свободном виде, например:

[Me HInd]– + HY3– ↔ [MeY]2– + HInd2–

Винно-красный Синий

Например, определение жесткости воды, содержания кальция и магния в различных средах.

***4. Осадительный анализ (седиметрия)***

Метод анализа основан на реакциях осаждения определяемого компонента пробы. Cогласно вида титранта различают следующие методы:

* Аргентометрия (титрант AgNO3);
* Роданометрия (титрант NH4SCN - роданид аммония);
* Меркурометрия (титрант Hg2Cl2);
* Сульфатометрия (титрант H2SO4).

Например, определение хлоридов в колбасных изделиях.

С точки зрения способа осуществления различают следующие виды титрований:

* **Прямое титрование:** пробу титруют раствором титранта.
* **Инверсное титрование:** определенное количество титранта титруют раствором пробы до достижения точки эквивалентности.
* **Обратное титрование:** титрант добавляют к пробе в *избытке* и затем оттитровывают не прореагировавший титрант.
* **Заместительное титрование:** к пробе добавляют не сам титрант, а какой-либо вспомогательный реагент, взаимодействующий с определяемым веществом и дающий эквивалентное количество продукта реакции; последний оттитровывают.
* **Косвенное титрование:** анализируемое вещество предварительно переводят в другое соединение, которое и оттитровывают; по результатам титрования этого соединения рассчитывают количество определяемого вещества.

***Вычисления в титриметрическом анализе***

В основе вычислений лежит принцип: *вещества реагируют друг с другом всегда в эквивалентных количествах.*

Поэтому используют нормальную концентрацию. При одинаковых нормальностях растворы взаимодействуют равными объёмами, без остатка.

В точке эквивалентности произведение нормальности на объём раствора есть величина постоянная для обоих реагирующих веществ:

**СH1V1= СH2V2**

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕННОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ**

**МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ**

**Введение**

Важнейшим свойством природных вод является их жесткость. Жёсткость природных вод более всего обусловлена содержанием в них растворимых солей кальция и магния.

Если в воде находятся ионы металлов, образующие с мылом нерастворимые соли жирных кислот, то в такой воде затрудняется образование пены при стирке белья или мытье рук, вследствие чего возникает ощущение жёсткости. Отсюда и возникло понятие "жёсткой" воды.

В жёсткой воде плохо развариваются продукты питания, так как катионы Ca2+ иМg2+ с белками пищи образуют нерастворимые соединения. В такой воде плохо завариваются чай, кофе. Постоянное употребление жёсткой воды может привести к расслаблению желудка и отложению солей в организме человека. В результате этого образуются камни в почках (мочекаменная болезнь).

Мягкая вода (дистиллированная вода), т.е. вода, с ничтожно малыми примесями инородных веществ и минеральных солей, используется в основном для медицинских или исследовательских целей в различных лечебно-оздоровительных программах и процедурах для вывода из организма шлаков.

Частое употребление мягкой воды может привести к тому, что из организма начнут вымываться и полезные микроэлементы: кальций, магний, калий. Прежде всего, это опасно для костей, крепость которых зависит от наличия кальция и микроэлементов, обеспечивающих нормальную работу нашего организма.

В промышленности жёсткая вода, используемая для питания паросиловых установок, приносит особенно большой вред. При работе паровых котлов в жёсткой воде, содержащей Са(НСOз)2, Мg(НСO3)2 или CaS04, на внутренней поверхности стенок котла образуется слой накипи, уменьшающий их теплопроводность и тем самым понижающий коэффициент полезного действия установки. Замедленная теплопередача через стенки котла приводит к их перегреву и вследствие этого к ускоренной коррозии (окислению кислородом воздуха). В результате прочность стенок котла постепенно понижается, что может привести к его взрыву.

Образование осадка (накипи) при использовании воды, обладающей временной жёсткостью, связано с выпадением в осадок малорастворимых карбонатов - СаСO3 и MgCO3 . Если в воде присутствует сульфат кальция, то он выпадает в осадок из-за резкого понижения его растворимости при нагревании. Особенно прочная, но вместе с тем пористая, малотеплопроводная накипь образуется при одновременном содержании в воде гидрокарбонатов и сульфата кальция.

Соли магния (МqCl2 и МgSO4) и СаС12, содержащиеся в воде, не приводят к образованию в котлах накипи, так как они хорошо растворимы в воде, но вызывают коррозию стенок и металлической арматуры. Эти соли как электролиты способствуют протеканию электрохимических процессов на поверхности стали и тем самым ускоряет процесс её коррозии под действием воды и кислорода. Кроме того, MgCI2 и МgSO4 как соли слабого основания и сильных кислот гидролизуются, повышая концентрацию водородных ионов и создавая кислую среду, что также ускоряет процесс коррозии стали.

Для количественного определения жёсткости воды применяют методы титриметрического анализа.

**Основные теоретические положения**

Жёсткость природных вод, в основном, обусловлена содержанием в них растворимых солей кальция и магния. Разумеется, жёсткость воды могут вызывать не только ионы Ca2+ иМg2+, но и катионы других металлов, однако в естественных водах из катионов, образующих нерастворимые мыла, в значительных количествах прucутствуют только катионы кальция и магния. Эти ионы входят в состав гидрокарбонатов Са(НСО3)2, Mg(HCO3)2, сульфатов (СаSO4 и MgSO4) и хлоридов (СаСl2 и MgCl2). Содержание других растворимых солей кальция и магния в природных водах обычно очень мало.

Жёсткость, придаваемая воде гидрокарбонатами кальция и магния, называется карбонатной или **временной жесткостью**. В воде содержащей ионы HCO3-, устанавливается равновесие:

НСО3- + H2O ↔ H2CO3 + ОН- (1)

Также протекают реакции:

- разложения угольной кислоты H2CO3 ↔ СО2 + H2O (2)

- электролитическая диссоциация НСО3- ↔ Н++СО32- (3)

Равновесия в этих процессах связаны между собой. При нагревании воды растворимость СO2 уменьшается, часть её улетучивается и равновесие (2) смещается вправо. Вследствие этого смещается вправо равновесие (1), создаётся избыток ионов ОН-, которые взаимодействуют с ионами Н+, вызывая смещение вправо равновесия (3).

В результате этих реакций ионы НСО3- переходят в ионы СО32- no суммарному уравнению

2НСО3-↔ СО32-+H2O+СO2 (4)

В молекулярном виде:

Са(НСО3)2 ↔ СаСО3 +H2O+СO2

Mg(HCO3)2 ↔ MgCO3+H2O+СO2 (5)

Таким образом, при кипячении воды жёсткость, вызванная присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, устраняется и поэтому называется **временной** **жёсткостью**.

Жёсткость, обусловленная хлоридами и сульфатами этих металлов, называется **постоянной жёсткостью,** она кипячением не устраняется..

**Суммарная жёсткость воды носит название общей жесткости**. Жесткость воды (степень жёсткости) принято выражать в ммллиэквивалентах ионов Са2+ и Mg2+ в 1 л воды (мэкв/л). 1 мэкв/л соответствует содержанию в 1 л воды 20,04 мг кальция или 12,16 мг магния.В зависимости от содержания ионов Са2+ и Mg2+ природные воды делятся на следующие группы:

Таблица 2.1

|  |  |
| --- | --- |
| Величина общей жесткости (мэкв/л) | Группа воды |
| До 2 | мягкая |
| 2...6 | средней жесткости |
| 6...10 | жесткая |
| более10 | очень жесткая |

*Методы устранения жёсткости воды*

Применяемые на практике методы устранения жёсткости природной воды условно можно разделить на химические и физические. В первом случае уменьшение жёсткости связано с добавлением к воде различных химических веществ (реагентные методы). Физические методы понижения жёсткости воды основаны на использовании различного рода воздействия на воду (магнитное «электрическое поле, ультразвук и др.) и потому могут считаться безреагентными.

Химические методы устранения жёсткости воды основаны на химических реакциях, в результате которых катионы кальция и магния, придающие жёсткость воде, переводятся в нерастворимые соединения (осадок). Таких методов несколько.

Если вода обладает только **временной жёсткостью**, то для её устранения применяют известковый способ, т.е. обрабатывают воду известью Са(OН)2:

Са(НСО3)2 + Са(OН)2 = 2СаСO3 + H2O

Mg(HCO3)2 + Са(ОН)2 = СаСO3 + MgCO3 + 2H2O

Так как ПР(MgCO3) больше, чем ПР(Mg(ОН)2), то окончательное удаление Mg2+ происходит не в виде карбоната, а в виде гидроксида:

MgCO3 + Са(ОН)2 = СаСO3 + Mg(ОН)2

Суммируя уравнения, относящиеся к гидрокарбонату магния, получим:

Mg(HCO3)2 +2Са(ОН)2 = 2СаСO3 + Mg(ОН)2 + 2H2O

Таким образом, при взаимодействии извести с гидрокарбонатами кальция и магния образуются осадки СаСO3 и Мg(OН)2.

При этом способе недопустим избыток извести, который может привести к повышению жёсткости. Поэтому количество вводимой извести должно точно соответствовать результатам анализа воды на жёсткость.

Для устранения как временной, так и постоянной жёсткости воды нередко применяют известково-содовый способ устранения жёсткости. Известь осаждает гидрокарбонаты кальция и магния, как указано выше, а сода - хлориды и сульфаты по реакциям:

CaCl2 + Nа2CO3 = CaCO3 + 2NaCl

СаSO4 + Nа2CO3 = CaCO3 + Nа2SO4

MgCl2 + Nа2CO3 = MgCO3 + 2NaCl

MgSO4 + Nа2CO3 = MgCO3 + Nа2SO4

Кроме указанных способов, основанных на добавлении к воде растворимых реактивов, широкое распространение получили способы устранения жёсткости, основанные на прохождении (фильтрации) воды через слой специальных веществ - ионообменных смол (ионитов).

Иониты представляют собой твёрдые электролиты, у которых один ион является поливалентным и нерастворимым, а ионы противоположного знака могут обмениваться на ионы, находящиеся в водном растворе. При этом, если обмениваются катионы, иониты называются катионитами, при обмене анионов - анионитами, а сам метод носит название метода ионного обмена. Этот метод может быть использован как для умягчения воды, так и для её обессоливания (деионизации).

Ионообменные свойства смолам придают имеющиеся в них активные группы. Для катионитов такими группами являются - SO3H, -SiOOH, - COOН, - ОН; для анионитов - - NH2, - NH2OH и другие. К ионитам относятся также и некоторые сложные неорганические соединения, в частности алюмосиликаты натрия (пермутиты).

В общем случае процесс диссоциации ионообменных смол можно представить в виде:

катионит: \_R- СООН = RСOO- + H+

анионит: R-NH2.HOH = R-NH3 + + ОН-

Использование ионитов позволяет практически полностью удалить из воды растворенные в ней соли, являющиеся электролитами. Вода, прошедшая через такие ионообменники, близка к дистиллированной, но обходится в несколько раз дешевле воды, полученной перегонкой.

**Цель работы** - научиться определять временную жёсткость воды методом кислотно-основного титрования.

**Ход работы**

Так как вода, содержащая гидрокарбонаты кальция и магния имеет щелочную реакцию (почему?), определение карбонатной жёсткости производятся непосредственным титрованием воды соляной кислотой в присутствии индикатора **-** метиловогооранжевого.

Для анализа в коническую колбу отмерить с помощью мерного цилиндра **100 мл** исследуемой воды. Добавить 2-3 капли индикатора **метилового оранжевого**.

В приготовленную заранее бюретку налить 0,1Н раствор **соляной кислоты**. Установить уровень на нулевое деление и по каплям приливать соляную кислоту в воду до изменения окраски раствора от **жёлтой до оранжево-розовой.** Определить объём израсходованной на титрование кислоты.

Титрование повторить ещё два раза, каждый раз доливая в бюретку кислоту до нулевого деления.

Результаты титрования записать в таблицу 1:

Таблица 1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № титрования | ОбъемH2O  V(H2O),  мл | Объем раствораHCl  V (HCl), мл | Средний объем раствора HCl  Vсред(HCl),мл | Нормальность раствора HCl Сн(HCl),моль/л |
| 1 | 100 |  |  |  |
| 2 | 100 |  |  |  |
| 3 | 100 |  |  |  |

**Оформление результатов опыта**

1.Написать уравнения протекающих химических реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Объяснить, почему вода имеет щелочную реакцию. Записать закон эквивалентов.

2. Рассчитать временную жесткость воды (Ж *врем* в мэкв/л) по формуле:

**Сн** (**HCl) · V сред(HCl)**

**Ж *врем = --------------------------------- ·* 1000**

**V(H2O)**

**Оформление лабораторной работы в рабочей тетради**

1) Название лабораторной работы

2) Цель и ход работы

3) Таблица 1, расчеты.

4) Конспект ответов на контрольные вопросы и задачи.

*Контрольные вопросы и задачи*

1. Что такое жёсткость воды, влияние жесткости воды на физиологические и биологические процессы жизнедеятельности организмов, на санитарно-бытовые свойства воды, на строительные сооружения.

2. Виды жёсткости. В каких единицах выражается жёсткость воды?

3. Как можно определить временную жёсткость воды?

4. Почему вода, обладающая временной жёсткостью, имеет щелочную реакцию?

5. Как определить общую жёсткость воды?

6. Как определить постоянную жёсткость воды?

7. Сущность известкового способа умягчения воды. Написать протекающие реакции.

8. Известково-содовый способ умягчения воды, его сущность, химические реакции.

9. Ионообменный способ умягчения воды.

10.Сущность метода, применяемого в методике определения жесткости воды.

Какой закон лежит в основе титриметрического анализа? Приведите его математическую запись.

3. Какому содержанию Са2+ и Mg2+ соответствует жёсткость 1 мэкв/л?

11.Минеральная вода содержит 0,3894 г/л ионов кальция и 0,0884 г/л ионов магния. Какова общая жесткость этой воды?

12.Сколько граммов Са(ОН)2 необходимо прибавить к 1000 л воды, чтобы удалить временную жесткость, равную 2,86 мэкв/л?

13.Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат магния равна 2мэкв/л. Определите массу гидрокарбоната, содержащегося в 10 л воды.

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

15.Вычислить временную жесткость воды, зная, что на титрование 100 мл этой воды потребовалось 4 мл 0,05Н раствора хлороводородной кислоты.

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5**

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ТИТРИМЕТРИЯ**

**Перманганатометрическое определение концентрации раствора нитрита натрия**

Качество продукции определяют как совокупность свойств, обусловливающих ее способность удовлетворять определенные потребности в соответствии с назначением. Мясо и мясопродукты относятся к категории наиболее ценных продуктов питания. Входящие в состав мяса компоненты служат исходным материалом для построения тканей, биосинтеза необходимых систем, регулирующих жизнедеятельность организма, а также для покрытия энергетических затрат. Понятие качества мяса и мясопродуктов, с учетом сложности и многовариантности их состава, специфики свойств, определяется комплексом показателей. Основными при оценке уровня качества являются показатели назначения, с помощью которых должна быть обеспечена достаточно полная информация о биологической ценности продукта, органолептических показателях, гигиенических и токсикологических характеристиках, а также о стабильности свойств.

Гигиенические и токсикологические показатели определяют степень безвредности продукта, т. е. отсутствие патогенных микроорганизмов и не превышение предельно допустимой концентрации токсичных элементов (ртути, свинца, кадмия, мышьяка, цинка, меди, олова), пестицидов, нитритов, нитрозаминов (НДМА, НДЭА), а также микотоксинов (афлотоксина В), антибиотиков (тетрациклиновой группы, гризина, цинкбацитрацина), гормональных препаратов (диэтилстильбэстрола, эстрадиона 17, тестостерона) и радионуклидов. Это связано с загрязнением окружающей среды, возможностью накопления в организме животных потенциально опасных веществ, вероятностью образования вредных для здоровья человека компонентов в ходе технологической обработки продукта.

При определении безопасности продуктов руководствуются следующими показателями:

– предельно допустимая концентрация чужеродных веществ в

продуктах питания ПДК (мг/кг);

– допустимая суточная доза ДСД (мг/кг массы тела);

– допустимое суточное потребление ДСП (мг/сутки) – величина, рассчитываемая как произведение ДСД на среднюю величину массы тела (60 кг).

Качество и безопасность продукции гарантируется сертификатом. Сертификат – документ, подтверждающий соответствие продукции требованиям стандартов или другим нормативным документам. Применение нитрита натрия (Е250) в технологии производства

мясопродуктов определяется его комплексным воздействием на качество готовых изделий. Нитрит натрия способствует образованию окраски, участвует в формировании вкуса и аромата мяса, подавляет жизнедеятельность микроорганизмов, развитие окислительных процессов.

Учитывая токсические свойства нитрита и возможность его участия в образовании нитрозоаминов, содержание нитрита натрия в продуктах строго регламентируется: ДСП организмом человека не должно превышать 0,2 мг; в сырокопченых колбасных изделиях допускается содержание нитрита натрия не более 0,003 %, в вареных, полукопченых и варено-копченых колбасах – не более 0,005 %; в колбасных изделиях, предназначенных для детского и диетического питания, содержание нитрита натрия должно составлять 0,0015 %. Нитрит натрия применяется в качестве добавки при посоле мяса и мясных продуктов для сохранения красного цвета. При посоле красный мясной краситель миоглобин, превращающийся при кипячении в серо-коричневый метмиоглобин, реагирует с нитритом, образуя красный нитрозомиоглобин. Это соединение, придающее мясным изделиям типичный красный цвет соленого мяса, не изменяется при кипячении и более устойчиво, чем миоглобин, к воздействию кислорода воздуха. Наиболее оптимальное значение рН для образования нитрозомиоглобина 5,2...6,6.

Интенсивность и устойчивость розовой окраски колбасных изделий являются одним из основных показателей качества колбас. Наряду со стабилизацией окраски нитриты совместно с поваренной солью оказывают консервирующее действие. Они применяются в виде посолочных смесей, состоящих из поваренной соли и нитрита натрия в количестве 7,5 г на 100 кг сырья.

Нитрит натрия рекомендуется применять как средство, предупреждающее развитие Cl. botulinum.

**Цель работы:** определить концентрацию раствора нитрита натрия методом окислительно-восстановительного титрования раствором перманганата калия в кислой среде.

Ход работы:

1. Титрант – раствор перманганата калия готовят из фиксанала и заполняют им бюретку до нуля по верхнему мениску.
2. Подготовка пробы: с помощью мерного цилиндра отмеряют 5 мл раствора нитрита натрия неизвестной концентрации и переносят в коническую колбу, к раствору добавляют 5 мл 0.1М раствора серной кислоты.
3. Титруют пробу раствором титранта, добавляя по 1-2 капли и аккуратно перемешивая до появления устойчивой розовой окраски пробы.
4. Повторяют титрование не менее 3-х раз и записывают объем израсходованного титранта в таблицу.
5. Рассчитывают нормальную концентрацию раствора нитрита натрия по закону эквивалентов.

**Результаты титрования записать в таблицу 2**

Таблица 2

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № тит-я | Объемраствора NaNO2  V(NaNO2), мл | Объем раствора KMnO4  V (KMnO4), мл | Средний объем раствора KMnO4  Vсред(KMnO4),мл | Нормальность раствора KMnO4 Сн(KMnO4),моль/л |
| 1 | 5 |  |  |  |
| 2 | 5 |  |
| 3 | 5 |  |

**Оформление лабораторной работы в рабочей тетради**

1) Название лабораторной работы

2) Цель и ход работы

3) Таблица 2, расчеты.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия (аналитика) : в 2-х томах / Ю.А. Харитонов. – М. : Высш. шк., 2014.

2. Основы аналитической химии : в 2-х томах / под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2013.

3. Петерс Д. Химическое разделение и измерение. Теория и практика ана- литической химии : в 2-х томах ; пер. с англ. / Д. Петерс, Дж. Хайес, Г. Хифтье. – М. : Химия, 1978.

4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2-х томах / Р.Кельнер [и др.]. – М. : Мир, АСТ, 2004.

5. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл. – М. : Ми, 1976. 6. Пешкова В.М. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии / В.М. Пешкова, Н.И. Громова. – М. : Высшая школа, 1976.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1 Техника проведения реакций в качественном анализе**

|  |
| --- |
| **Пробирочные** |
| 2-3 капли анализируемого раствора вносят в пробирку капиллярной пипеткой (осторожно, не касаясь стенок пробирки). Создают условия, рекомендованные в методике, добавляют 2-3 капли раствора реагента и перемешивают стеклянной палочкой. Через 1-2 мин наблюдают внешний эффект реакции. |
| **Микрокристаллоскопические** |
| Каплю исследуемого раствора помещают на чистое и сухое предметное стекло, рядом наносят каплю реагента и соединяют их стеклянной палочкой. Размер капли должен быть небольшим (d = 5-10 мм). Под микроскопом наблюдают характерную форму и цвет кристаллов. Наблюдение следует начинать через некоторое время после внесения реагента. В первую очередь кристаллы образуются по периферии, где в большей степени испаряется растворитель. |
| **Капельные** |
| Каплю раствора реагента наносят на полоску фильтровальной бумаги капилляром. Для этого концом капилляра слегка прикасаются к бумаге (диаметр пятна не должен превышать 3 мм). В центр полученного пятна аналогичным образом наносят каплю исследуемого раствора. |
| **Растирание** |
| Небольшое количество анализируемого твёрдого вещества растирают в фарфоровой ступке (или на фарфоровой пластинке) с равным количеством твёрдого реагента. В случае присутствия ионов обнаруживаемого элемента смесь приобретает характерную окраску. |
| **Экстракция** |
| К нескольким каплям исследуемого раствора в пробирке с притертой пробкой добавляют все необходимые реагенты (в соответствии с методикой) и 5-10 капель органического растворителя (оптимальное соотношение объёмов водной и органических фаз 1:3). Закрывают пробирку пробкой и взбалтывают в течение 1-2 мин. После расслаивания наблюдают характерную окраску органического слоя растворителя. |
| **Люминесцентные** |
| Люминесцентные реакции выполняют, как правило, в виде капельных или микрокристаллоскопических. Влажное пятно высушивают на воздухе и наблюдают люминесценцию в УФ-свете. При выполнении люминесцентных реакций необходимо проводить контрольный опыт. Для этого проводят реакцию реагента не только с анализируемым раствором, но и с раствором контрольного опыта, содержащим все компоненты, кроме определяемого. |

**приложение 2**

**ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ**

Выполняя опыты, нужно пользоваться растворами только указанной концентрации и соблюдать рекомендуемую дозировку. Не делать дополнительных опытов без разрешения преподавателя.

В работе нужно пользоваться только незагрязненными реактивами и чистой посудой. Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, не уносить реактивы общего пользования на свои рабочие столы, во избежание загрязнения реактивов держать склянки с растворами и сухими веществами закрытыми, не путать пробки, не высыпать и не выливать обратно в склянки неиспользованные или частично использованные реактивы.

Если во время работы будет пролита кислота или щёлочь, удалять их следует быстро, так как эти реактивы портят стол и другие предметы, и осторожно, чтобы не прожечь одежду и не повредить руки.