

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кузбасский государственный технический университет  
имени Т. Ф. Горбачева»

Институт профессионального образования  
Кафедра химической технологии твердого топлива

Евгения Анатольевна Макаревич

## **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Методические материалы к практическим занятиям  
и самостоятельной работе

Рекомендовано цикловой методической комиссией  
математических и естественнонаучных дисциплин в качестве  
электронного издания для использования в образовательном  
процессе

Кемерово 2024

Рецензент: Неведров А.В. – кандидат тех. наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

**Макаревич, Е.А. Аналитическая химия:** методические материалы к практическим занятиям и самостоятельной работе для обучающихся специальности СПО 18.02.12 «Технология аналитического контроля химических соединений», очной формы обучения / сост. Е.А. Макаревич; Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева. – Кемерово, 2024. – Текст: электронный.

Приведено содержание практических работ, самостоятельной работы, материал, необходимый для успешного изучения дисциплины. Назначение издания – помочь обучающимся в получении знаний по дисциплине «Аналитическая химия» и организовать практические занятия и самостоятельную работу.

© Кузбасский государственный  
технический университет  
имени Т. Ф. Горбачева, 2024  
© Е.А. Макаревич  
составление, 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА .....	4
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №1 .....	6
Решение задач по темам: «Чувствительность аналитических реакций», «Химическое равновесие» .....	6
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 2. ....	18
Решение задач по теме «Ионное равновесие» .....	18
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 3 .....	25
Решение задач на тему «Равновесие в насыщенных растворах». ....	25
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 4 .....	30
Уравнивание окислительно-восстановительных реакций. ....	30
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 5 .....	39
Решение задач по теме «Комплексные соединения». ....	39
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 6 .....	46
«Выполнение математической обработки результатов анализа». ....	46
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 7 .....	57
«Расчет навески» .....	57
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 8 .....	61
«Расчет растворителя и осаждающего реактива». ....	61
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 9 .....	66
«Вычисление результатов гравиметрических анализов» .....	66

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 10 .....	72
Решение задач по теме «Способы выражения концентрации растворов» .....	72
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 11 .....	77
Решение задач по теме «Приготовление и установка титров рабочих растворов кислотно-основного титрования» .....	77
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 12 .....	82
Решение задач по теме «Вычисление результатов кислотно-основного титрования» .....	82
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 13 .....	89
Решение задач по теме «Вычисление результатов перманганатометрии и йодометрии» .....	89
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 14 .....	96
Решение задач по теме «Вычисление результатов осадительного титрования» .....	96
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 15 .....	101
Решение задач по теме «Вычисление результатов комплексонометрических определений» .....	101
ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ...	107
1. Подготовка и оформление лабораторных работ .....	107
2. Подготовка к практическим занятиям .....	108
3. Домашние задания .....	109
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ .....	110

## **Пояснительная записка**

Указания разработаны в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта среднего общего образования и рабочей программы по дисциплине ОП.3 «Аналитическая химия» для специальностей естественнонаучного профиля.

Назначение издания – помочь студентам в получении знаний по дисциплине «Аналитическая химия» и организовать практические работы.

Практические работы проводятся по мере изучения студентами теоретического материала.

Студенты должны подготовиться к выполнению практической работы заранее, используя рекомендованную литературу и конспект лекций, иметь при себе средство вычислительной техники, тетрадь для практических работ.

### **Требования к оформлению отчета по практической работе**

Материалы практической работы должны быть оформлены в виде отчета в тетради для практических работ с указанием фамилии и группы.

Отчет должен содержать:

- Название работы, дату выполнения.
- Цель работы.
- Порядок выполнения работы.
- Решение задач для контроля.
- Запись результатов.

При подготовке к защите практической работы, необходимо ответить на предложенные контрольные вопросы.

### **Общий подход к оценке практической работы**

При проведении текущего контроля на практических работах студенты представляют отчеты по практическим работам преподавателю. Преподаватель анализирует качество выполнения практической части работы (правильность и точность расчетов, получение результатов в соответствии с целью работы), ка-

чество оформления отчета (в соответствии с установленными требованиями), качество устных ответов на контрольные вопросы при защите работы (глубина ответов, знание методики выполнения работы, использование специальной терминологии) после чего оценивает достигнутый результат и подписывает отчет. Если отчет по работе не сдан вовремя (до выполнения следующей работы) по неуважительной причине, оценка за практическую работу снижается.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №1

### Тема:

Решение задач по темам: «Чувствительность аналитических реакций», «Химическое равновесие».

**Цель:** приобретение навыков выполнения основных химических расчетов по темам «Чувствительность аналитических реакций», «Химическое равновесие».

**Продолжительность работы:** 90 мин.

### Материально–техническое оснащение:

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

### Краткий теоретический материал:

#### 1. Чувствительность аналитических реакций

Аналитическими реакциями, пригодными для качественного анализа, являются реакции, сопровождающиеся каким-нибудь внешним эффектом: выпадением и растворением осадка, выделением газообразных веществ, изменением окраски. Выбирая реакции для химического анализа, руководствуются законом действующих масс и представлениями о химическом равновесии в растворах. Для успешного проведения аналитической реакции необходимо соблюдать ряд тех или иных условий, обеспечивающих получение достоверных результатов. Такими условиями являются  $pH$  раствора, температура, маскирование или удаление мешающих ионов. Однако даже при соблюдении всех этих условий аналитическая реакция может не дать положительного эффекта, если недостаточна концентрация обнаруживаемого иона в растворе. С концентрацией обнаруживаемого иона в растворе связано понятие «чувствительность» аналитической реакции.

Чувствительность аналитических реакций характеризуется пределом обнаружения  $c_{min}$  ( $c_{пред}$ ) и открываемым минимумом  $m$ ; предельным разбавлением  $V_{пред}$ ; минимальным объемом предельно разбавленного раствора  $V_{min}$ , показателем чувствительности  $pc_{min}$ .

Предел обнаружения, минимальная или предельная концентрация  $c_{min}$  ( $c_{пред}$ ) ( $г/см^3$ ) – это наименьшая концентрация иона или вещества в растворе, при которой он может быть обнаружен с помощью данной аналитической реакции с заданной достоверной вероятностью.

Открываемый минимум  $m$  ( $мкг$ ) – это наименьшая масса определяемого компонента, с заданной достоверной вероятностью обнаруживаемая данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора.

Предельное разбавление,  $V_{пред}$  ( $см^3/г$ ) – максимальный объем раствора, в котором обнаруживается 1 г компонента с помощью данной реакции.

Минимальный объем предельно разбавленного раствора,  $V_{min}$  ( $см^3$ ) – наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения компонента в данной аналитической реакции.

Эти характеристики чувствительности связаны между собой соотношением

$$m = c_{min} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = V_{min} / V_{пред} \cdot 10^6. \quad (1.1)$$

В качественном анализе обычно используют реакции с  $c_{min}$  от  $10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-8}$   $г/м^3$ . Открываемый минимум ионов изменяется от  $\sim 10$   $мкг$  в реакциях осаждения до  $\sim 0,2$   $мкг$  в реакциях образования окрашенных комплексных соединений. Иногда для  $m$  пользуются обозначением  $1\gamma$  (1 гамма), равным 1  $мкг$ .

Показатель чувствительности,  $pc_{min}$ , аналитической реакции равен:

$$pc_{min} = -lg c_{min} = -lg(1/V_{пред}) = lg V_{пред}. \quad (1.2)$$

В количественном химическом анализе показателем чувствительности является нижняя граница определяемых содержа-



ний ( $m_n$  или  $c_n$ ), являющаяся метрологической характеристикой конкретной методики.

## 2. Химическое равновесие

Химическое равновесие – состояние системы, в котором скорость прямой реакции ( $v_1$ ) равна скорости обратной реакции ( $v_2$ ).

При обратимых процессах, вначале прямая реакция имеет максимальную скорость, которая постепенно снижается, в связи с уменьшением количества реагентов. Обратная реакция, наоборот, вначале имеет минимальную скорость, которая увеличивается по мере накапливания продуктов. В конце концов, наступает момент, когда скорости обеих реакций становятся равными, система приходит в состояние равновесия(рис.1). При наступлении состояния равновесия, концентрации компонентов остаются неизменными, но химическая реакция при этом не прекращается.

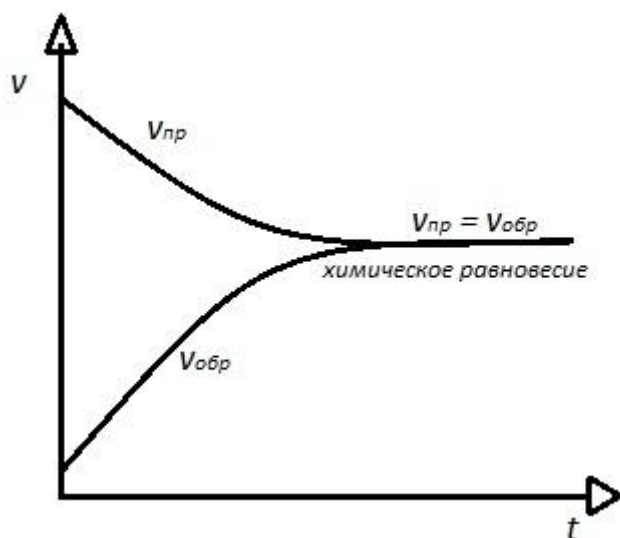
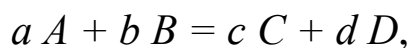


Рис.1 Химическое равновесие

Состояние химического равновесия количественно характеризуется константой равновесия, представляющей собой отношение констант прямой ( $k_1$ ) и обратной ( $k_2$ ) реакций.

Допустим, протекает некая обратимая химическая реакция:



тогда, исходя из закона действующих масс, запишем выражения для скорости прямой  $v_1$  и обратной  $v_2$  реакций

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \\ v_2 &= k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d. \end{aligned} \quad (1.3)$$

В состоянии химического равновесия, скорости прямой и обратной реакции равны

$$\begin{aligned} v_1 &= v_2, \\ k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b &= k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d, \end{aligned} \quad (1.4)$$

получаем

$$K = k_1 / k_2 = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b, \quad (1.5)$$

где  $K = k_1 / k_2$  – константа равновесия.

Для любого обратимого процесса, при заданных условиях  $K$  является величиной постоянной. Она не зависит от концентраций веществ, т.к. при изменении количества одного из веществ, количества других компонентов также меняются.

При изменении условий протекания химического процесса, возможно смещение равновесия.

### **Способы смещения равновесия. Принцип Ле Шателье.**

Если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

1. Давление. Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т.е. к образованию меньшего числа молекул), увеличение  $p$  приводит к  $v_1 > v_2$ .

2. Изменение температуры системы влияет не только на смещение ее равновесия, но также и на константу равновесия  $K$ . Если равновесной системе, при постоянном давлении, сообщать дополнительную теплоту, то равновесие сместится в сторону поглощения теплоты. Рост температуры благоприятствует смещению химического равновесия в сторону эндотермической реак-

ции, а падение температуры – в направлении экзотермического процесса. Константы равновесия всех экзотермических процессов при росте температуры уменьшаются, а эндотермических процессов – увеличиваются.

3. Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции. Увеличение концентраций исходных веществ  $[A]$  или  $[B]$  или  $[A]$  и  $[B]$  приводит к  $v_1 > v_2$ .

4. Катализаторы не влияют на положение равновесия. Внесение катализатора в систему приводит к тому, что скорости как прямой, так и обратной реакций увеличиваются. Изменяется скорость приближения к состоянию равновесия, но  $K$  при этом не меняется.

Воздействие всех указанных выше факторов на химическое равновесие сведено ниже в таблицу 1.

Таблица 1

Обозначения:  $\uparrow$  — повышение,  $\downarrow$  — понижение

Температура, $T$	$\uparrow T$ – равновесие смещается в сторону эндотермической реакции
	$\downarrow T$ – равновесие смещается в сторону экзотермической реакции
Давление, $p$	$\uparrow p$ – равновесие смещается в сторону реакции с меньшей суммой коэффициентов перед газообразными веществами
	$\downarrow p$ – равновесие смещается в сторону реакции с большей суммой коэффициентов перед газообразными веществами
Концентрация, $c$	$\uparrow c_{(\text{реагента})}$ – равновесие смещается в сторону прямой реакции (вправо)
	$\downarrow c_{(\text{реагента})}$ – равновесие смещается в сторону обратной

	реакции (влево)
	$\uparrow c_{\text{(продукта)}}$ – равновесие смещается в сторону обратной реакции (влево)
	$\downarrow c_{\text{(продукта)}}$ – равновесие смещается в сторону прямой реакции (вправо)
Катализатор	На равновесие не влияет!!!

### **Порядок выполнения работы:**

### **Задания к практической работе:**

#### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Чувствительность аналитических реакций».

2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: количественные характеристики чувствительности (открываемый минимум, предельная концентрация, минимальный объем предельно разбавленного раствора, время реакции); условия проведения аналитических реакций.

3. Повторить лекционный материал по теме «Химическое равновесие».

4. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: факторы, влияющие на скорость химической реакции; константа скорости химической реакции; правило Вант-Гоффа; химическое равновесие; константа равновесия химической реакции; принцип Ле Шателье; влияние на химическое равновесие температуры, давления и концентрации реагирующих веществ.

#### **Задание 2.**

1. Разобрать примеры решения задач по теме «Чувствительность аналитических реакций».

Примеры решения задач:

**Задача 1.**

Предельное разбавление ионов  $Al^{3+}$  при обнаружении микрорекристаллоскопической реакцией равно  $150000 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $V_{min}$  исследуемого раствора составляет  $0,06 \text{ см}^3$ . Вычислить открываемый минимум.

Решение.

По формуле (1.1) находим:

$$m = (V_{min} / V_{пред}) \cdot 10^6 = (0,06 \cdot 10^6) / 150000 = 0,4 \text{ г}.$$

**Задача 2.**

Для обнаружения ионов меди действием раствора аммиака  $V_{min}$  равен  $0,05 \text{ см}^3$ , открываемый минимум этой реакции  $0,2 \text{ мкг}$ . Определить предельную концентрацию ионов меди в растворе.

Решение.

С учетом формулы (1.1) рассчитываем  $c_{min}$ :

$$c_{min} = (m / V_{min}) \cdot 10^{-6} = (0,2 \cdot 10^{-6}) / 0,05 = 1:250000 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3.$$

**Задача 3.**

Предельно допустимая концентрация (ПДК) иона аммония в питьевой воде  $2,0 \text{ мг/дм}^3$ . Предел обнаружения его по реакции с реактивом Несслера составляет  $0,002 \text{ мкг}$ . Проверьте расчетами возможность обнаружения иона аммония в  $1,0 \text{ см}^3$  воды при содержании, равном ПДК.

Решение.

Рассчитаем минимальную концентрацию иона аммония в растворе, при которой реакция с реактивом Несслера дает положительный эффект

$$c_{min} = (m / V_{min}) \cdot 10^{-6} = (0,002 \cdot 10^{-6}) / 1,0 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ г/см}^3.$$

Сравнивая полученное значение  $c_{min}$  с величиной ПДК, составляющей  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  или  $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$ , можно видеть, что ион аммония легко может быть обнаружен, поскольку чувствительность данной реакции высокая,  $c_{min}$  значительно ниже ПДК.

**Задача 4.**

Катионы серебра  $Ag^+$  можно обнаружить реакцией с хромат-ионами  $CrO_4^{2-}$  по образованию кирпично-красного осадка  $Ag_2CrO_4$  при минимальном объеме  $0,02\text{ см}^3$  в водном растворе нитрата серебра с молярной концентрацией  $c(AgNO_3)$  равной  $0,0004\text{ моль/дм}^3$ . Определите для иона  $Ag^+$  открываемый минимум, предельное разбавление и показатель чувствительности в данной аналитической реакции.

Решение.

Найдем  $c_{min}$  иона  $Ag^+$ , зная  $c(AgNO_3)$ :

$$c_{min} = c(AgNO_3) \cdot M(Ag) \cdot 10^{-3} = 0,0004 \cdot 107,868 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3.$$

Вычислим показатель чувствительности:

$$pc_{min} = -\lg c_{min} = -\lg 4 \cdot 10^{-5} = 4,4.$$

Используя формулу (1.1), найдем  $m$  и  $V_{пред}$ :

$$m = c_{min} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02 \cdot 10^6 = 0,8 \text{ мкг} = 0,8 \gamma,$$

$$V_{пред} = 1/c_{min} = 1/4 \cdot 10^{-5} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}.$$

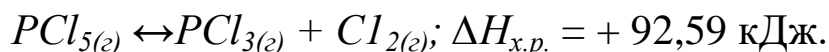
**Задание 3.**

1. Разобрать примеры решения задач по теме «Химическое равновесие».

Примеры решения задач:

**Задача 1.**

Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



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

Решение.

Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в

котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье:

а) так как реакция разложения  $PCl_5$  эндотермическая ( $\Delta H_{x.p.} > 0$ ), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру;

б) так как в данной системе разложение  $PCl_5$  ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление;

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

### Задача 2.

В системе:  $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$  установилось равновесие при  $500^\circ\text{C}$ , когда исходная концентрация  $PCl_5$ , равная  $1 \text{ моль/дм}^3$ , уменьшилась до  $0,46 \text{ моль/дм}^3$ . Найдите значение константы равновесия при указанной температуре.

Решение.



Запишем выражение для константы равновесия

$$K = [PCl_3] \cdot [Cl_2] / [PCl_5].$$

Найдем количество  $PCl_5$ , которое расходуется на образование  $PCl_3$  и  $Cl_2$  и их равновесные концентрации.

$$[PCl_5]_{\text{расход}} = 1 - 0,46 = 0,54 \text{ моль/дм}^3.$$

Из уравнения реакции:

из  $1 \text{ моль } PCl_5$  образуется  $1 \text{ моль } PCl_3$ ,

из  $0,54 \text{ моль } PCl_5$  образуется  $x \text{ моль } PCl_3$ ,

$$x = 0,54 \text{ моль.}$$

Аналогично, из  $1 \text{ моль } PCl_5$  образуется  $1 \text{ моль } Cl_2$ ,

из  $0,54 \text{ моль } PCl_5$  образуется  $y \text{ моль } Cl_2$ ,

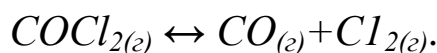
$$y = 0,54 \text{ моль.}$$

$$K = 0,54 \cdot 0,54 / 0,46 = 0,63.$$

**Задача 3.**

Константа равновесия реакции:  $COCl_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$  равна 0,02. Исходная концентрация  $COCl_2$  составила 1,3 моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте равновесную концентрацию  $Cl_2$ . Какую исходную концентрацию  $COCl_2$  следует взять, чтобы увеличить выход хлора в 3 раза?

Решение.



Запишем выражение для константы равновесия

$$K = [CO] \cdot [Cl_2] / [COCl_2].$$

Пусть  $[CO]_{\text{равн}} = [Cl_2]_{\text{равн}} = x$ , тогда  $[COCl_2]_{\text{равн}} = 1,3 - x$ .

Подставим значения в выражение для константы равновесия  $0,02 = x \cdot x / (1,3 - x)$ .

Преобразим выражение в квадратное уравнение

$$x^2 + 0,02x - 0,026 = 0.$$

Решая уравнение, находим  $x = 0,15$ .

Значит,  $[CO]_{\text{равн}} = [Cl_2]_{\text{равн}} = 0,15$  моль/дм<sup>3</sup>.

Увеличив выход хлора в 3 раза получим:

$$[Cl_2]_{\text{равн}} = 3 \cdot 0,15 = 0,45 \text{ моль/дм}^3.$$

Исходная концентрация  $[COCl_2]_{\text{исх2}}$  при этом значении  $Cl_2$  равна:

$$[COCl_2]_{\text{равн2}} = 0,45 \cdot 0,45 / 0,02 = 10,125 \text{ моль/дм}^3,$$

$$[COCl_2]_{\text{исх2}} = 10,125 + 0,45 = 10,575 \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, чтобы увеличить выход хлора в 3 раза, исходная концентрация  $COCl_2$  должна быть равна  $[COCl_2]_{\text{исх2}} = 10,575$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Задание 4.**

Самостоятельно решить задачи по данным темам из приведенного ниже перечня.



### Задачи для самостоятельного решения

1. Открываемый минимум для реакции обнаружения  $Ti^{4+}$  с помощью хромотроповой кислоты равен 2,0 мкг при объеме 0,50 см<sup>3</sup>. Вычислить предельное разбавление и минимальную концентрацию.

2. Открываемый минимум при обнаружении ионов  $K^+$  с  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  равен 4 мкг, предельное разбавление раствора равно 50000 см<sup>3</sup>/г. Вычислить минимальный объем раствора, необходимый для обнаружения  $K^+$ .

3. Предельная концентрация  $CN^-$  в реакции с  $AgNO_3$  1:50000 г/мл. Каков открываемый минимум, если реакция удастся с каплей объемом  $3,0 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>?

4. Реакция на ион  $SO_4^{2-}$  с  $BaCl_2$  удастся в  $5,6 \cdot 10^{-5}$  М растворе  $Fe_2(SO_4)_3$ . Вычислить открываемый минимум, если минимальный объем равен 1,0 см<sup>3</sup>.

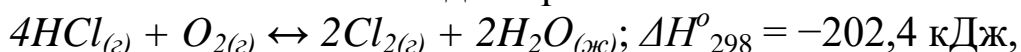
5. Открываемый минимум для реакции обнаружения ионов  $Ni^{2+}$  с помощью диметилглиоксима равен 0,003 мкг. ПДК никеля в воде 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Можно ли обнаружить ионы никеля в капле воды объемом 0,05 см<sup>3</sup> при содержании, равном ПДК?

6. В 1 дм<sup>3</sup> воды растворили 0,14 г  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ :

а) будет ли наблюдаться реакция на ион  $Fe^{3+}$  с реагентом  $K_4[Fe(CN)_6]$ , если предельная концентрация ионов  $Fe^{3+}$  составляет  $3 \cdot 10^{-8}$  г/см<sup>3</sup>?

б) можно ли с помощью такой реакции обнаружить железо в воде при его содержании на уровне 0,05 ПДК (ПДК составляет 0,3 мг/дм<sup>3</sup>)?

7. Как повлияет на выход хлора в системе:



а) повышение температуры; б) уменьшение общего объема смеси; в) уменьшение концентрации кислорода; г) введение катализатора?

8. Как следует изменить концентрацию кислорода, чтобы скорость гомогенной элементарной реакции:  $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$  не изменилась при уменьшении концентрации оксида азота (II) в 2 раза?

9. Рассчитайте скорость реакции между растворами хлорида калия и нитрата серебра, концентрации которых составляют соответственно 0,2 и 0,3 моль/дм<sup>3</sup>, а  $k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

10. Константа скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_{5(p-p)} + \text{KOH}_{(p-p)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK}_{(p-p)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(p-p)}$   
равна 0,1 дм<sup>3</sup>/моль·мин. Начальная концентрация уксусноэтилового эфира была равна 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, а щелочи – 0,05 моль/дм<sup>3</sup>. Вычислите начальную скорость реакции и в тот момент, когда концентрация эфира станет равной 0,008 моль/дм<sup>3</sup>.

11. Как следует изменить объем реакционной смеси системы  $8\text{NH}_{3(z)} + 3\text{Br}_{2(ж)} \rightarrow 6\text{NH}_4\text{Br}_{(к)} + \text{N}_{2(z)}$ , чтобы скорость реакции уменьшилась в 60 раз?

12. Для реакции:  $\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{(z)} \leftrightarrow \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(z)}$  константа равновесия при 1000 °С равна 0,5. Начальные концентрации CO и CO<sub>2</sub> были соответственно равны 0,05 и 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. Найдите их равновесные концентрации.

### **Задание 5.**

Ответить на предложенные контрольные вопросы. Оформить отчет по практической работе.

### **Контрольные вопросы**

1. Что определяет чувствительность реакции? Её характеристики.
2. Что такое предельная чувствительность реакции?
3. Что такое предельное разбавление?
4. Что такое предел обнаружения?
5. Какие реакции называются необратимыми и обратимыми по направлению?
6. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
7. Химическое равновесие.
8. Константа химического равновесия (способы выражения).
9. Условия смещения химического равновесия: влияние концентрации реагирующих веществ, температуры, давления. Принцип Ле Шателье.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 2.

**Тема:**

Решение задач по теме «Ионное равновесие».

**Цель:** приобретение навыков выполнения основных химических расчетов по теме «Ионное равновесие».

**Продолжительность работы:** 90 мин.

**Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

**Краткий теоретический материал:**

Электролиты – вещества, которые при растворении подвергаются диссоциации на ионы. В результате раствор приобретает способность проводить электрический ток, т.к. в нем появляются подвижные носители электрического заряда.

Количественными характеристиками процесса электролитической диссоциации являются степень диссоциации  $\alpha$  и константа диссоциации  $K_d$ .

Степень диссоциации – отношение числа продиссоциировавших молекул электролита в растворе к общему числу его молекул:

$$\alpha = (n / N) \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации;  $n$  – число диссоциированных молекул электролита;  $N$  – общее число молекул электролита в растворе.

Величина степени диссоциации зависит от:

- от природы растворителя – степень диссоциации тем выше, чем выше полярность растворителя;
- от температуры – степень диссоциации тем выше, чем выше температура;

- от концентрации – степень диссоциации тем выше, чем ниже концентрация растворенного вещества (более разбавленный раствор);

- от природы электролита – степень диссоциации тем выше, чем полярней связи в молекулах, по которым происходит диссоциация.

Все растворы, в зависимости от значения степени диссоциации, принято делить на три категории:

- сильные электролиты ( $\alpha > 30 \%$ ): многие кислоты и соли ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ), основания ( $NaOH$ ,  $KOH$ );
- электролиты средней силы ( $3 \% < \alpha < 30 \%$ );
- слабые электролиты ( $\alpha < 3\%$ ): вода, пероксид водорода, неорганические кислоты ( $H_2S$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HClO$ ).

Константа электролитической диссоциации ( $K_d$ ) характеризует равновесие системы электролитического раствора. Чем больше константа диссоциации, тем сильнее диссоциирует электролит.

В растворе слабого электролита устанавливается равновесие, когда скорость диссоциации в растворе равна скорости ассоциации:

$$KA \leftrightarrow K^+ + A^-,$$

$$K_d = ([K^+] \cdot [A^-]) / [KA], \quad (2.2)$$

где  $[K^+]$  – молярная равновесная концентрация катионов;  $[A^-]$  – молярная равновесная концентрация анионов;  $[KA]$  – молярная равновесная концентрация недиссоциированных молекул электролита.

В отличие от степени диссоциации константа диссоциации (для слабого электролита) не зависит от концентрации раствора.

Степень диссоциации и константа диссоциации связаны соотношением ( $c$  – молярная концентрация электролита):

$$K_d = (\alpha^2 \cdot c) / (1 - \alpha). \quad (2.3)$$

Для слабых электролитов степень диссоциации мала, поэтому, ею можно пренебречь:

$$K_d = \alpha^2 \cdot c, \quad (2.4)$$

$$\alpha = (K_d / c)^{1/2}. \quad (2.5)$$

Для сильных электролитов константа диссоциации является переменной величиной, зависящей от концентрации раствора.

"Чистая" вода, хоть и слабо, но проводит электрический ток. Это объясняется диссоциацией воды:



Константа диссоциации воды:

$$K_d = ([H^+] \cdot [OH^-]) / [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/дм}^3, \\ K_d \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-], \quad (2.6)$$

где  $K_d$  – константа диссоциации воды;  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$  – молярные концентрации ионов;  $[H_2O]$  – молярная концентрация воды.

Произведение  $[H^+] \cdot [OH^-]$  называют ионным произведением воды  $K_v$ .

Известно, что в 1 дм<sup>3</sup> (1 кг) воды содержится 55,5 моль, отсюда:

$$K_v = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (2.7)$$

Величина  $K_v$  зависит от температуры ( $K_v = 1 \cdot 10^{-14}$  при 25 °С), и повышается с ее увеличением (при постоянной температуре  $K_v$  является величиной также постоянной, как для чистой воды, так и для водных растворов) – например, при 100 °С  $K_v = 5,9 \cdot 10^{-13}$ . Следовательно, в чистой воде при 25 °С

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3. \quad (2.8)$$

Если задано значение  $[H^+]$ , то легко определить и  $[OH^-]$ , и наоборот:

$$[H^+] = K_v / [OH^-]. \quad (2.9)$$

В кислых растворах преобладает концентрация ионов  $H^+$ :  $[H^+] > [OH^-]$ , т.е.  $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$  и  $[OH^-] < 1 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В основных растворах преобладает концентрация ионов  $[OH^-]$ :

$$[OH^-] > [H^+], \text{ т.е. } [OH^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ и } [H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Для удобства вместо значений  $[H^+]$  используют водородный показатель  $pH$ .

Водородный показатель  $pH$  – отрицательный десятичный логарифм числового значения молярной концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (2.10)$$

По аналогии используют гидроксильный показатель ( $pOH$ ):

$$pOH = -\lg[OH^-]. \quad (2.11)$$

Поскольку  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = \text{const}$  при  $T = \text{const}$ , то

$$pH + pOH = -\lg K_w = f(T). \quad (2.12)$$

При  $25^\circ \text{C}$   $pH + pOH = -\lg 1 \cdot 10^{-14} = 14$ , или

$$pH = 14 - pOH. \quad (2.13)$$

Величина  $pH$  используется как мера кислотности, нейтральности или основности водных растворов:

в кислой среде  $pH < 7$ ,

в нейтральной среде  $pH = 7$ ,

в основной среде  $pH > 7$ .

Значение  $pH$  может быть больше 14 (очень щелочная среда) или отрицательным (очень кислая среда) только при очень больших концентрациях ( $> 10$  моль/дм<sup>3</sup>). Поскольку такие концентрации используются крайне редко, считается, что  $0 < pH < 14$ .

## **Порядок выполнения работы:**

### **Задания к практической работе:**

#### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Ионное равновесие».

2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: основные положения теории электролитической диссоциации; понятие диссоциации; электролит; сильные и слабые электролиты; степень и константа диссоциации; активность электролита; ионная сила раствора; кислотно-основные свойства веществ.

**Задание 2.**

Разобрать примеры решения задач по теме «Ионное равновесие».

Примеры решения задач:

**Задача 1.**

Степень диссоциации соляной кислоты равна 10 %. Определите количество анионов  $Cl^-$  в растворе, содержащем 0,2 моль кислоты.

Решение.

Рассчитаем количество кислоты, диссоциированной на ионы, в соответствии с уравнением (2.1):

$$n = (\alpha \cdot N) / 100\%; n = (10 \cdot 0,2) / 100 = 0,02 \text{ моль.}$$

Записываем уравнение диссоциации кислоты:



Согласно уравнению диссоциации, определяем количество анионов  $Cl^-$ :  $n(Cl^-) = n(HCl)$ ;  $n(Cl^-) = 0,02$  моль.

**Задача 2.**

Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе равна  $1,32 \cdot 10^{-2}$ . Вычислите константу диссоциации кислоты.

Решение.

В уравнение закона разбавления Оствальда (2.3) подставим данные:

$$K_d = (\alpha^2 \cdot c) / (1 - \alpha) = \\ = ((1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1) / (1 - 1,32 \cdot 10^{-2}) = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

**Задача 3.**

Вычислите  $pH$  раствора хлорноватистой кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> ( $K_d(HClO) = 5 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>).

Решение.

$HClO$  – слабый электролит, в растворе диссоциирует:



Следовательно, в соответствии с законом разбавления Оствальда (2.5) определяем степень диссоциации:

$$\alpha = (K_d / c)^{1/2} = (5 \cdot 10^{-8} / 5 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 1 \cdot 10^{-3}.$$

Так как при диссоциации хлорноватистой кислоты образуется один ион  $H^+$  ( $n(H^+) = 1$ ), то

$$c(H^+) = c(HClO) \cdot \alpha \cdot n(H^+) = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Полученное значение подставляем в выражение (2.10):

$$pH = -\lg(5 \cdot 10^{-5}) = 4,3.$$

### **Задание 3.**

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Константа диссоциации хлорноватистой кислоты равна  $5 \cdot 10^{-8}$ . Определить концентрацию  $HClO$ , при которой степень диссоциации  $HClO$  равна 0,5 %, и концентрацию ионов  $H^+$  в этом растворе.

2. Определить степень диссоциации азотистой кислоты в 0,25 М растворе при 298 К, если при указанной температуре  $K_d(HNO_2) = 4,6 \cdot 10^{-4}$ .

3. Степень диссоциации муравьиной кислоты в 0,1 М растворе равна 4 %. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в этом растворе и константу диссоциации  $HCOOH$ .

4. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе равна  $1,32 \cdot 10^{-2}$ . Вычислите константу диссоциации кислоты.

5. Вычислить степень диссоциации ( $\alpha$ ) и равновесную концентрацию ионов водорода ( $[H^+]$ ) в 0,1 М растворе хлорноватистой кислоты ( $HClO$ ). Константа диссоциации составляет  $5 \cdot 10^{-8}$ .



Как изменится равновесная концентрация ионов водорода ( $[H^+]$ ), если к 1 дм<sup>3</sup> 0,1 М раствора хлорноватистой кислоты ( $HClO$ ) добавить 0,2 моля гипохлорита натрия ( $NaClO$ )?

6. Определите количество ионов  $SO_4^{2-}$  в растворе, содержащем 14,2 г сульфата натрия. Сульфат натрия диссоциирует полностью.

7. Степень диссоциации соляной кислоты равна 10 %. Определите количество анионов  $Cl^-$  в растворе, содержащем 0,2 моль кислоты.

8. Вычислите  $pH$  следующих растворов.

а)  $HBr$  с молярной концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup>;

б)  $NaOH$  с молярной концентрацией 0,2 моль/дм<sup>3</sup>.

9. Рассчитать, во сколько раз изменится степень диссоциации слабой кислоты, если её концентрация возрастёт в 25 раз.

10. Рассчитать, во сколько раз изменится степень диссоциации слабого основания, если раствор разбавить в 100 раз.

#### **Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

### **Контрольные вопросы**

1. К сильным электролитам в разбавленных водных растворах относятся:

а.  $CH_3COOH$

б.  $Na_3PO_4$

в.  $NaCN$

г.  $NH_3$

д.  $C_2H_5OH$

е.  $HNO_2$

ж.  $HNO_3$

2. Основные положения теории электролитической диссоциации.

2. Ионная сила раствора.

3. Кислотно-основные свойства веществ.

4. Степень и константа диссоциации.

5. Ионное произведение воды.

6. Водородный показатель.
7. Расчет рН слабых и сильных кислот.
8. Расчет рН и рОН слабых и сильных оснований.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 3

**Тема:**

Решение задач на тему «Равновесие в насыщенных растворах».

**Цель:** приобретение навыков выполнения основных химических расчетов по теме «Равновесие в насыщенных растворах».

**Продолжительность работы:** 90 мин.

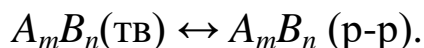
**Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

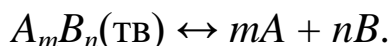
**Краткий теоретический материал:**

Насыщенным называют раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества.

Общую схему равновесия между осадком  $A_mB_n$  и раствором можно представить следующим образом:



Если кристаллическая решетка  $A_mB_n$  состоит из ионов, то при растворении ионы решётки переходят в раствор, минуя стадию недиссоциированных молекул



Для любого равновесного процесса произведение активностей малорастворимого соединения, возведенных в степени равные стехиометрическим коэффициентам, в растворе, находящем-

ся в равновесии с данным осадком постоянного состава, есть величина постоянная, называемая термодинамическим произведением растворимости

$$K_s^0 = a_A^m \cdot a_B^n.$$

$K_s^0$  зависит от температуры, давления и природы растворителя.

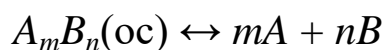
$K_s^k$  – константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации – реальное произведение растворимости. Зависит от температуры, давления, природы растворителя и ионной силы раствора.

$$K_s^k = [A]^m [B]^n = (a_A^m \cdot a_B^n) / (\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n) = K_s^0 / (\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n).$$

Если ионы осадка вступают в конкурирующие реакции, то равновесие характеризуется  $K_s'$  – условное произведение растворимости.

$$K_s' = c_A^m \cdot c_B^n = [A]^m [B]^n / (a_A^m \cdot a_B^n) = K_s / (a_A^m \cdot a_B^n).$$

Растворимость – молярная концентрация вещества в насыщенном растворе.



При растворении  $S$  моль в  $1 \text{ дм}^3$  раствора получится  $mS$  моль и  $nS$  моль ионов  $A$  и  $B$ , соответственно. В общем случае равновесная концентрация катиона соли равна  $[A] = mS$ , а аниона –  $[B] = nS$ , где  $S$  – растворимость соли, т.е. ее молярная концентрация в насыщенном растворе, моль/  $\text{дм}^3$ . После подстановки в выражение для  $K_s$  получаем:

$$K_s = (mS)^m (nS)^n,$$

$$\text{откуда } S = (K_s / m^m n^n)^{1/(m+n)}.$$

## Порядок выполнения работы:

### Задания к практической работе:

#### Задание 1.

1. Повторить лекционный материал по теме «Равновесие в насыщенных растворах».
2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: растворимость; произведение растворимости; вычисление растворимости по величине произведения растворимости; факторы, влияющие на растворимость осадка; действие одноименного иона; солевой эффект; влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение.

#### Задание 2.

Разобрать примеры решения задач по теме «Равновесие в насыщенных растворах».

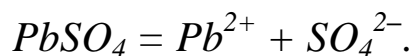
#### Примеры решения задач:

##### **Задача 1.**

Выпадает ли осадок при смешении равных объемов  $10^{-4}$  М растворов  $Pb(NO)_2$  и  $Na_2SO_4$ ?  $PP_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ .

Решение.

В насыщенном растворе сульфата свинца устанавливается равновесие:



При смешении равных объемов указанных растворов солей концентрация каждого из них уменьшается вдвое и становится равной  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В растворе концентрация ионов свинца равна концентрации сульфат-ионов:

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Ионное произведение ПИ:

$$ПИ = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-9}.$$

Из расчета следует, что  $ПИ < ПР$ , т.е. раствор ненасыщенный, осадок не выпадает.

### Задача 2.

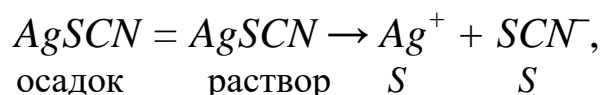
Растворимость  $AgSCN$  в воде составляет  $1,035 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> при 25 °С. Вычислить  $ПР_{AgSCN}$  при данных условиях.

Решение.

В насыщенном растворе устанавливается следующее равновесие:



которое показывает, сколько молекул растворилось, перешло из осадка в раствор, сколько ионов каждого сорта образовалось. Если  $S$  (моль/дм<sup>3</sup>) – растворимость осадка, т.е. концентрация молекул, перешедших в раствор, равна концентрации каждого из ионов:



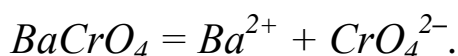
$$ПР_{AgSCN} = [Ag^{+}] \cdot [SCN^{-}] = S^2 = (1,035 \cdot 10^{-6})^2 = 1,07 \cdot 10^{-12}.$$

### Задача 3.

Вычислить, как изменится растворимость  $BaCrO_4$  в  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М растворе  $Na_2CrO_4$  по сравнению с растворимостью в чистой воде, если  $ПР_{BaCrO_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$ .

Решение.

Растворимость  $BaCrO_4$  в воде ( $S_1$ ) равна, согласно равновесию в насыщенном растворе:



$$\begin{aligned} S_1 &= [Ba^{2+}] = [CrO_4^{2-}] = (ПР_{BaCrO_4})^{1/2} = \\ &= (1,2 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \end{aligned}$$

В растворе  $Na_2CrO_4$  ( $S_2$ ):

$$\begin{aligned} S_2 &= [Ba^{2+}] = ПР_{BaCrO_4} / [CrO_4^{2-}] = \\ &= (1,2 \cdot 10^{-10}) / 2 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/дм}^3\text{)}. \end{aligned}$$

$$S_1 / S_2 = 1,1 \cdot 10^{-5} / 6 \cdot 10^{-8} = 183,$$

растворимость уменьшится в 183 раза.

### **Задание 3.**

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Растворимость  $AgSCN$  в воде составляет  $1,035 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> при 25 °С. Вычислить  $PP_{AgSCN}$  при данных условиях.
2. Вычислить растворимость в (г/дм<sup>3</sup>) соли  $Ca_5(PO_4)_3OH$  ( $M = 502$  г/моль), если известно, что  $PP_{Ca_5(PO_4)_3OH} = 1,6 \cdot 10^{-58}$ .
3. Вычислить произведение растворимости  $Ag_2CrO_4$ , если в 100 см<sup>3</sup> насыщенного раствора его содержится 0,002156 г.
4. Вычислить произведение растворимости иодида серебра  $AgI$ , если растворимость этой соли при температуре 25 °С равна  $2,865 \cdot 10^{-6}$  г/дм<sup>3</sup>.
5. Выпадет ли осадок при сливании 100 см<sup>3</sup> фильтрата, оставшегося от осаждения иодида свинца, с 200 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора хромата натрия?
6. Вычислить концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, к 1 дм<sup>3</sup> которого прибавлено:  
а)  $1 \cdot 10^{-4}$  моля  $KCl$ ; б) 0,1 моля  $KCl$ .
7. Вычислить растворимость оксалата кальция, массовую концентрацию ионов  $Ca^{2+}$  и массу кальция в 100 см<sup>3</sup> раствора, если произведение растворимости его равно  $2,57 \cdot 10^{-9}$ .
8. При какой молярной концентрации хромата натрия начнется выпадение осадка из 0,001 М раствора нитрата свинца?
9. Вычислить растворимость хлорида серебра в 0,01 М растворе  $Ca(NO_3)_2$ .
10. Рассчитайте растворимость  $PbI_2$ : а) в насыщенном растворе; б) в 1 М растворе  $NaNO_3$ .

### **Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое произведение растворимости, и что оно характеризует?
2. Какие расчёты можно сделать по величине произведения растворимости?
3. Как рассчитать растворимость плохо растворимого сильного электролита в воде?
4. Как влияет избыток одноимённого иона на растворимость вещества?
5. Факторы, влияющие на растворимость осадка.
6. Солевой эффект.
7. Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение.

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 4**

**Тема:**

Уравнивание окислительно-восстановительных реакций.

**Цель:** приобретение навыков уравнивания окислительно-восстановительных реакций.

**Продолжительность работы: 90 мин.**

**Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

**Краткий теоретический материал:**

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называют реакции протекающие с изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степенью окисления элемента в соединении называют формальный заряд атома элемента, вычисленный из предположения, что валентные электроны переходят к атомам с большей относительной электроотрицательностью (ОЭО) и все связи в молекуле соединения являются ионными.

Степень окисления элемента указывается сверху над символом элемента со знаком «+» или (–) перед цифрой. Степень окисления элемента рассчитывается из положения, что сумма степеней окисления элементов в соединении равна нулю.

В окислительно-восстановительных реакциях протекают два взаимосвязанных процесса: окисление и восстановление. Вещества, атомы или ионы, которые отдают электроны, называются восстановителями, процесс отдачи электронов называется окислением. Таким образом, восстановители в ОВР окисляются. Алгебраическая величина степени окисления восстановителя повышается. Вещества, атомы или ионы которых присоединяют электроны, называются окислителями, процесс присоединения электронов называется восстановлением. Окислители в ОВР восстанавливаются. В результате процесса восстановления алгебраическая величина степени окисления окислителя понижается.

Важнейшими восстановителями являются:

- а) все простые вещества, металлы, наиболее активные восстановители – щелочные и щелочноземельные металлы;
- б) сложные вещества, молекулы, которых содержат элементы в низшей степени окисления – метан  $CH_4$ , силан  $SiH_4$ , аммиак  $NH_3$ , фосфин  $PH_3$ , нитриды и фосфиды металлов ( $Na_3N$ ,  $Ca_3P_2$ ), сероводород  $H_2S$ , галогенводороды ( $HI$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ) галогениды металлов, гидриды металлов ( $NaH$ ,  $CaH_2$ ).

Важнейшими окислителями являются:

- а) простые вещества – неметаллы с наибольшим значением электроотрицательности – фтор  $F_2$ , кислород  $O_2$ , хлор  $Cl_2$ ;
- б) сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в высшей степени окисления – перманганат калия  $KMnO_4$ , бихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ , азотная кислота  $HNO_3$ , и ее соли нитраты, концентрированная серная кислота  $H_2SO_4$ , оксид свинца (IV)  $PbO_2$ , хлорная кислота  $HClO_4$  и ее соли перхлораты и др.

Вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления могут как восстановителями (при действии более ак-

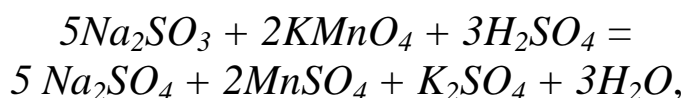


тивного, чем они окислителя), так и окислителями (при действии более активного, чем они восстановителя), т.е. вещества проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

### Типы окислительно-восстановительных реакций

1) Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции – окислитель и восстановитель входят в состав молекул различных веществ.

В уравнении

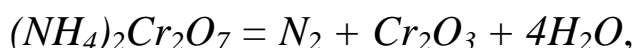


$Na_2SO_3$  – восстановитель, сера меняет степень окисления от +4 до +6;  $KMnO_4$  – окислитель, марганец меняет степень окисления с +7 до +2.

2) Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

В этих реакциях и окислитель и восстановитель входят в состав одного и того же вещества.

В уравнении



восстановителем является азот, меняет степень окисления от –3 до 0; окислитель – хром, меняет степень окисления от +6 до +3.

3) Реакции диспропорционирования, при которых один и тот же элемент, находящийся в промежуточной степени окисления, является и окислителем, и восстановителем.

В данном уравнении



хлор является и окислителем, и восстановителем.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используется метод электронного баланса. В основе его лежит следующее правило: общее число электронов, которое отдает восстановитель, должно быть равно общему числу электронов, которые присоединяет окислитель.

Алгоритм метода электронного баланса:

а) определяют степени окисления всех элементов в молекулах исходных веществ и продуктов реакции;

б) находят элементы, которые изменяют степени окисления;

в) составляют уравнения процессов окисления и восстановления;

г) находят множители для уравнений процессов окисления и восстановления, при умножении на которые количество отданных и принятых электронов будут равны;

д) найденные множители записывают как коэффициенты перед формулами веществ, которые содержат элементы, участвующие в процессах окисления и восстановления;

е) уравнивают число атомов элементов, которые не изменяют степени окисления.

ж) проверяют правильность уравнивания по равенству числа атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

Для подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водном растворе при участии ионов, используют метод электронно-ионного баланса.

Алгоритм метода электронно-ионного баланса:

а) записывают формулы реагентов данной реакции и устанавливают химическую функцию каждого из них (окислитель, среда реакции, восстановитель);

б) записывают (на следующей строчке) формулы реагентов в ионном виде, указывая только те ионы (для сильных электролитов), молекулы (для слабых электролитов и газов) и формульные единицы (для твердых веществ), которые примут участие в реакции в качестве окислителя, среды и восстановителя;

в) определяют восстановленную форму окислителя и окисленную форму восстановителя, что должно быть известно или задано; эти данные записывают на следующих двух строчках, составляют электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления и подбирают дополнительные множители для уравнений полуреакций;

г) суммируя уравнения полуреакций, составляют ионное уравнение данной реакции;

д) на основе ионного уравнения составляют молекулярное уравнение данной реакции, т.е. дополняют запись (а), причем

формулы катионов и анионов, отсутствующие в ионном уравнении, группируют в формулы дополнительных продуктов;

е) проводят проверку подобранных коэффициентов по числу атомов элементов в левой и правой частях уравнения (обычно достаточно только проверить число атомов кислорода).

## Порядок выполнения работы

### Задания к практической работе:

#### Задание 1.

1. Повторить лекционный материал по теме «Окислительно-восстановительные реакции».

2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: окислитель; восстановитель; окислительно-восстановительный потенциал; способы уравнивания окислительно-восстановительных реакций; метод электронного баланса; метод электронно-ионного баланса.

#### Задание 2.

Разобрать примеры уравнивания окислительно-восстановительных реакций.

Примеры решения задач:

#### **Задача 1.**

Определите степени окисления всех компонентов, входящих в состав следующих соединений:  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $HClO_2$ ,  $HClO_3$ ,  $Cl_2O_7$ . Какие из веществ являются только окислителями, только восстановителями, и окислителями, и восстановителями? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции:



Укажите окислитель и восстановитель.

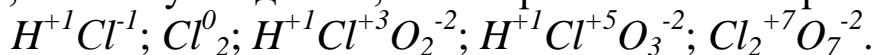
Решение.

Хлор может проявлять степени окисления от  $-1$  до  $+7$ .

Соединения, содержащие хлор в его высшей степени окисления, могут быть только окислителями, т.е. могут только принимать электроны.

Соединения, содержащие хлор в его низшей степени окисления, могут быть только восстановителями, т.е. могут только отдавать электроны.

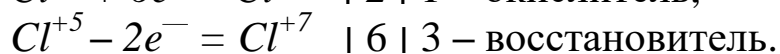
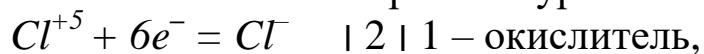
Соединения, содержащие хлор в его промежуточной степени окисления, могут быть как восстановителями, так и окислителями, т.е. могут отдавать, так и принимать электроны.



Таким образом, в данном ряду только окислитель –  $Cl_2O_7$ ; только восстановитель –  $HCl$ ; могут быть как окислителем, так и восстановителем –  $Cl_2$ ,  $HClO_2$ ,  $HClO_3$ .



Составим электронные уравнения:



Расставим коэффициенты:



## Задача 2.

Какие соединения и простые вещества могут проявлять только окислительные свойства? Выберите такие вещества из предложенного перечня:  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $K_2MnO_4$ ,  $Cl_2$ ,  $HNO_2$ . Составьте уравнение электронного баланса, расставьте коэффициенты в уравнении реакции:



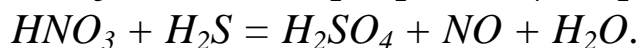
Решение.

Простые вещества, атомы которых не могут отдать электрон, а могут только присоединить его в реакциях являются только окислителями. Из простых веществ только окислителем может быть фтор  $F_2$ , атомы которого имеют наивысшую электроотрицательность.

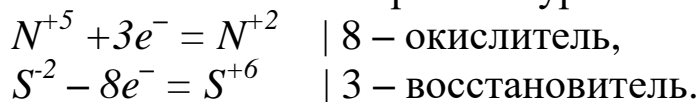
В сложных соединениях – если атом, входящий в состав этого соединения (и меняющий степень окисления) находится в своей наивысшей степени окисления, то данное соединение будет обладать только окислительными свойствами.

Из предложенного списка соединений, нет веществ, которые обладали бы только окислительными свойствами, т.к. все они находятся в промежуточной степени окисления.

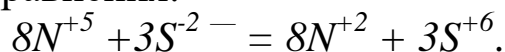
Наиболее сильный окислитель из них –  $\text{Cl}_2$ , но в реакциях с более электроотрицательными атомами будет проявлять восстановительные свойства.



Составим электронные уравнения:



Сложим два уравнения:

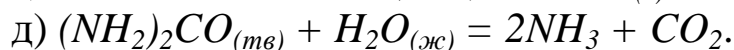
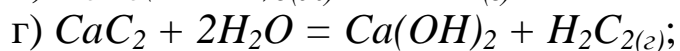
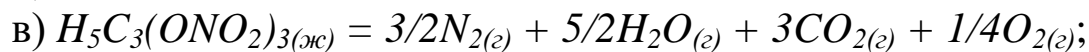
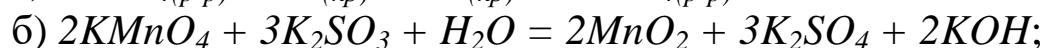
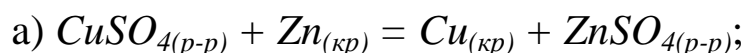


Подставим коэффициенты в молекулярное уравнение:



### Задача 3.

Определите, является ли реакция окислительно-восстановительной? Если да, то в каких частицах атомы меняют СО? Рассчитайте степень окисления этих атомов.



Решение.

Окислительно-восстановительными являются реакции а), б) и в), так как в них участвуют молекулы, атомы которых меняют степень окисления.

Рассчитаем степень окисления в молекуле тринитроглицерина  $\text{H}_5\text{C}_3(\text{ONO}_2)_3$ : степень окисления (H) = +1, степень окисления (O) = -2, степень окисления (N) = +5, степень окисления (C) = x.

По правилу:  $5 \cdot (+1) + 3x + 3(+5 + 3 \cdot (-2)) = 0$ , то  $x = -2/3$  – средняя степень окисления трёх атомов углерода. Если в ходе окислительно-восстановительной реакции углеродный остов органической молекулы не разрушается полностью, то бывает удобно рассчитывать степень окисления конкретного атома углерода.

### Задание 3.

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

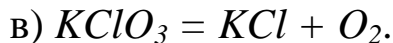
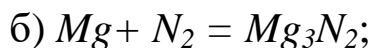
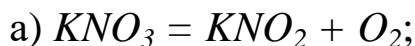
### Задачи для самостоятельного решения

1. С помощью метода электронно-ионного баланса подберите коэффициенты в реакции



2. Почему азотистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? Составьте уравнения реакций  $HNO_2$ : а) с бромной водой; б) с  $HI$ ; в) с  $KMnO_4$ . Какую функцию выполняет азотистая кислота в этих реакциях?

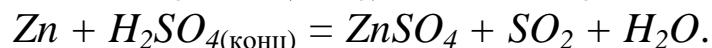
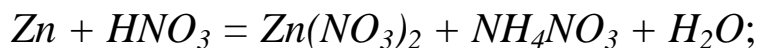
3. Какие из приведенных реакций являются внутримолекулярными? Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций с помощью метода электронно-ионного баланса. Укажите восстановитель, окислитель.



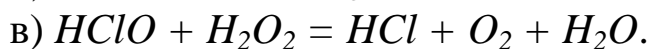
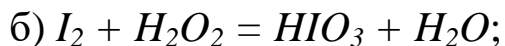
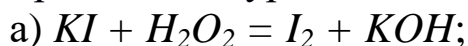
4. Какие ОВР относятся к реакциям диспропорционирования? Расставьте коэффициенты в реакциях:



5. Определите методом электронно-ионного баланса коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций:



6. Перекись водорода способна быть как окислителем, так и восстановителем. Найдите окислитель и восстановитель в следующих реакциях и уравняйте их:



7. С помощью метода электронно-ионного баланса уравняйте следующие реакции:



- б)  $KMnO_4 + K_2SO_3 + H_2O = MnO_2 + K_2SO_4 + KOH$ ;  
 в)  $KMnO_4 + K_2SO_3 + KOH = K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ ;  
 г)  $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 = MnSO_4 + K_2SO_4 + S + H_2O$ ;  
 д)  $K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$ ;  
 е)  $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + I_2 + H_2O$ ;  
 ж)  $KMnO_4 + HCl = Cl_2\uparrow + MnCl_2 + KCl + H_2O$ .

8. С помощью метода электронно-ионного баланса подберите коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций:

- а)  $NH_3 + O_2 = NO + H_2O$ ;  
 б)  $PH_3 + Cl_2 = PCl_3 + HCl$ ;  
 в)  $CH_4 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$ ;  
 г)  $CuO + NH_3 = Cu + N_2 + H_2O$ ;  
 д)  $P + N_2O = N_2 + P_2O_5$ ;  
 е)  $NO_2 + H_2O = HNO_3 + NO$ ;  
 ж)  $NH_4NO_3 = N_2O + H_2O$ .

#### **Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое окислитель?
2. Что такое восстановитель?
3. Какая реакция называется окислительно-восстановительной?
4. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции.
5. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.
6. Реакции диспропорционирования.
7. Метод электронного баланса.
8. Метод электронно-ионного баланса



## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 5

**Тема:**

Решение задач по теме «Комплексные соединения».

**Цель:** приобретение навыков выполнения основных химических расчетов по теме «Комплексные соединения».

**Продолжительность работы:** 90 мин.

**Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

**Краткий теоретический материал:**

Ионы некоторых элементов способны присоединять к себе другие ионы или нейтральные молекулы (например,  $NH_3$ ), образуя более сложные комплексные ионы. При их связывании с ионами противоположного знака получают различные комплексные соединения.

В молекуле любого комплексного соединения один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем (центральным ионом). Вокруг него в непосредственной близости расположено (координировано) некоторое число противоположно заряженных ионов или нейтральных молекул, называемых лигандами и образующих внутреннюю координационную сферу. Остальные ионы находятся на более далеком расстоянии от центрального иона и составляют внешнюю координационную сферу.

Количество лигандов, окружающих центральный ион, называется координационным числом.

Внутренняя сфера комплекса в значительной степени сохраняет стабильность в растворе (ее границы в формуле показывают квадратными скобками). Ионы внешней сферы в растворе легко отщепляются.



Степень окисления центрального атома является основным фактором, влияющим на координационное число.

Координационное число не является неизменной величиной для данного комплексообразователя, а обусловлено также природой лиганда, в частности, его дентатностью. Лиганды, занимающие во внутренней сфере одно место, называются монодентатными. Существуют лиганды, занимающие во внутренней сфере два или несколько мест. Такие лиганды называются бидентатными или полидентатными.

Основные типы комплексных соединений:

1. аммиакаты – комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ,  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ;
2. аквакомплексы – лигандами являются молекулы воды:  $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ ,  $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ ;
3. ацидокомплексы – лигандами являются анионы.

Согласно номенклатуре комплексных соединений, название комплексного аниона начинают с указания состава внутренней сферы. Во внутренней сфере прежде всего называют анионы, прибавляя к их названию окончание -о. Например:  $Cl^-$  (хлоро-),  $CN^-$  (циано-),  $OH^-$  (гидроксо-) и т.д. Далее называют нейтральные лиганды. При этом для аммиака используют название “аммин”, для воды – “аква”. Количество лигандов указывают греческими числительными: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса. Затем называют комплексообразователь, используя для него латинское название и окончание -ат, после чего римскими цифрами в скобках указывают степень окисления комплексообразователя. После обозначения состава внутренней сферы называют внешнесферные катионы.

Если комплексообразователь входит в состав катиона, то название внутренней сферы составляют так же, как в случае комплексного аниона, но используют русское название комплексообразователя и в скобках указывают степень его окисления. Примеры:  $K[Fe(NH_3)_2(CN)_4]$  – тетрацианодиаминферрат (III) калия;  $K_4[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат (II) калия.

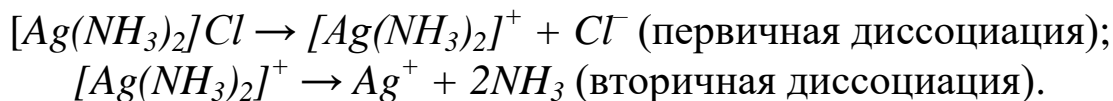
Если комплексное соединение является неэлектролитом, т.е. не содержит ионов во внешней сфере, то степень окисления центрального атома не указывается, т.к. она однозначно определяется из условия электронейтральности комплекса. Например:

$[RhI_3(NH_3)_3]$  – трийодотриамминродий;  $[Co(NO_2)_3(H_2O)_3]$  – тринитротриаквакобальт.

Согласно методу валентных связей, образование комплексных соединений осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия между комплексообразователем и лигандами. Обычно центральный атом имеет свободные орбитали, а лиганды имеют неподеленные электронные пары. В образовании такой координационной связи могут участвовать  $ns$ -,  $np$ -,  $nd$ - или  $(n-1)d$ -орбитали, где  $n$  – номер внешнего электронного слоя комплексообразователя. Координационное число определяется гибридизацией орбиталей центрального атома.

КЧ	2	4	6
Гибридизация	$sp$	$sp^3, dsp^2$	$sp^3d^2, d^2sp^3$

Донорно-акцепторная связь в комплексных соединениях является весьма прочной, однако наряду с диссоциацией, в которой отщепляются ионы внешней сферы, в очень незначительной степени разрушается также внутренняя сфера комплекса:



Вторичная диссоциация подчиняется закону действия масс и характеризуется соответствующей константой равновесия, которая называется константой нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} = [Ag^+] \cdot [NH_3]^2 / [[Ag(NH_3)_2]^+]$$

Наиболее устойчивые комплексные соединения имеют наименьшие константы нестойкости. С помощью этих величин можно предсказать течение реакций между комплексными соединениями. Реакция протекает в сторону продуктов с меньшими константами нестойкости.

## Порядок выполнения работы:

### Задания к практической работе:

#### Задание 1.

1. Повторить лекционный материал по теме «Комплексные соединения».

2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: образование комплексных соединений; комплексные ионы; строение комплексных соединений; комплексообразователь; лиганды; определение заряда комплексных ионов; координационное число комплексообразователя; номенклатура комплексных соединений; классификация комплексных соединений; устойчивость комплексных соединений; константа нестойкости; внутрикомплексные соединения; значение комплексных соединений в химическом анализе.

#### Задание 2.

Разобрать примеры решения задач по теме «Комплексные соединения».

Примеры решения задач:

#### **Задача 1.**

Определите, чему равен заряд комплексного иона и степень окисления комплексообразователя в следующих соединениях: а)  $Mg[CuI_4]$ ; б)  $[Pd(NH_3)_4]SO_4$ ; в)  $[Al(H_2O)_5Cl]Br_2$ .

Решение.

а) В соединении  $Mg[CuI_4]$  во внешней сфере находится двухзарядный катион  $Mg^{2+}$ . Суммарный заряд ионов внешней сферы и комплексного иона должен быть равен нулю. Поэтому комплексный ион имеет заряд  $-2$ :  $[CuI_4]^{2-}$ . Комплексообразователем в рассматриваемом соединении является ион меди, а лигандами – иодид-ионы  $I^-$  с зарядом  $-1$ . Сумма степени окисления  $x$  комплексообразователя и суммарного заряда всех лигандов должна равняться заряду комплексного иона:

$x + 4 \cdot (-1) = -2$ , откуда  $x = 2$ , т.е. степень окисления комплексообразователя равна  $+2$  (ион  $Cu^{2+}$ ).

Ответ:  $-2, +2$ .

б) Соединение  $[Pd(NH_3)_4SO_4]$  является нейтральным комплексом (заряд внутренней сферы равен нулю, внешняя сфера отсутствует). Лигандами служат молекулы аммиака, имеющие нулевой заряд, и ион  $SO_4^{2-}$ . Исходя из равенства заряда комплексной частицы сумме степени окисления комплексообразователя и зарядов всех лигандов, получаем уравнение

$x + 4 \cdot 0 + (-2) = 0$ , откуда определяем степень окисления палладия:  $x = 2$  (то есть комплексообразователь – ион  $Pd^{2+}$ ).

Ответ: 0, +2.

в) В соединении  $[Al(H_2O)_5Cl]Br_2$  во внешней сфере находятся два иона  $Br^-$ , суммарный заряд которых равен  $-2$ . Тогда, принимая во внимание, что молекула в целом электронейтральна, получаем, что заряд комплексного иона равен  $+2$ . Он складывается из искомой степени окисления алюминия и зарядов лигандов – пяти нейтральных молекул воды и иона  $Cl^-$  – в соответствии с уравнением

$x + 5 \cdot 0 + (-1) = 2$ , откуда  $x = 3$ .

Ответ: +2, +3.

### Задача 2.

Определите, каким станет заряд комплексного иона  $[Cd(CNS)_4]^{2-}$ , если три роданидных лиганда заменить на три молекулы аммиака.

Решение.

Лиганды  $CNS^-$  заряжены отрицательно, а молекулы аммиака имеют нулевой заряд. Поэтому в результате замены трех лигандов  $CNS^-$  на три молекулы  $NH_3$  заряд комплексного иона увеличится на 3 и станет равным  $-2 + 3 = +1$  (образуется ион  $[Cd(NH_3)_3CNS]^+$ ).

Ответ: +1.

### Задача 3.

Напишите формулу комплексного соединения: тетрациано-диамминплатинат (II) калия. В ответе укажите заряд комплексного иона и координационное число комплексообразователя.

Решение.

Согласно номенклатуре комплексных соединений, лиганды перечислены в начале названия внутренней сферы. Лигандами

являются четыре иона  $CN^-$  (тетрациано-) и две молекулы  $NH_3$  (диаммин-). Комплексообразователем комплексного аниона служит двухзарядный ион  $Pt^{2+}$  (-платинат (II)). Определим заряд  $z$  комплексного иона, складывающийся из степени окисления комплексообразователя и зарядов лигандов:

$$z = 2 + 4 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 = -2.$$

Таким образом, внутренняя сфера представляет собой анион  $[Pt(CN)_4(NH_3)_2]^{2-}$ . Во внешней сфере, согласно названию соединения, находятся ионы  $K^+$ , количество которых равно 2, так как молекула должна иметь нулевой заряд. Получаем формулу комплексного соединения в виде  $K_2[Pt(CN)_4(NH_3)_2]$ . Общее количество лигандов равно 6. Оно определяет координационное число комплексообразователя.

Ответ:  $-2$ ; 6.

### **Задание 3.**

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

### **Задачи для самостоятельного решения**

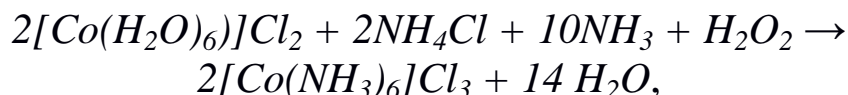
1. Напишите формулу комплексного соединения: динитротетраакваалюминия (III) бромид. В ответе укажите заряд комплексного иона и координационное число комплексообразователя.

2. Напишите уравнение диссоциации комплексного иона  $[Zn(NH_3)_3CN]^+$ . В ответе укажите общее количество ионов и молекул, образующихся при диссоциации.

3. Напишите уравнение первичной диссоциации в водном растворе комплексной соли  $Ca_2[Fe(CN)_6]$ . В ответе укажите количество образующихся положительно заряженных ионов.

4. Из сочетаний частиц  $Hg^{2+}$ ,  $NH_3$ ,  $I^-$  и  $K^+$  можно составить 5 координационных формул комплексных соединений ртути. Укажите формулы данных соединений, если координационное число ртути равно четырем. Назовите эти соединения и запишите уравнения их диссоциации на ионы.

5. Рассмотрите следующую реакцию:



катализатором которой является древесный уголь. Какую степень окисления имеет атом кобальта в комплексных соединениях  $[Co(H_2O)_6]Cl_2$  и  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ? Какую роль играет пероксид водорода и какую — аммиак?

6. Пользуясь таблицей констант нестойкости, определите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов. Укажите для этих случаев молекулярные и ионные формы уравнений:

а)  $K_2[HgBr_4] + KCN$ ; б)  $Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + KCN$ ;

в)  $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2 + KCN$ .

7. При взаимодействии раствора  $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$  с раствором  $KCN$  образуется соль  $K_2[Cu(CN)_4]$ . Составьте уравнение реакции и объясните причину её протекания.

8. Напишите формулу комплексного соединения по указанному названию: хлорид тетраамминцинка (II).

Составьте уравнение реакции между указанным соединением и раствором  $KNO_2$  в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Назовите образующееся комплексное соединение.

9. Напишите формулу комплексного соединения по указанному названию: тетраиодокобальтат (III) натрия.

Составьте уравнение реакции между указанным соединением и раствором  $KNO_2$  в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Назовите образующееся комплексное соединение.

10. Составьте уравнения диссоциации на ионы комплексных солей:  $Cr(NH_3)_5Cl_3$ ;  $Cr(NH_3)_4(H_2O)Cl_3$ ;  $Co(NH_3)_5(NO_2)_3$ ;  $KCo(NH_3)_2(NO_2)_4$ , заключив формулы комплексных ионов в квадратные скобки и имея в виду, что координационное число как хрома, так и кобальта равно шести.

#### Задание 4.

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

### **Контрольные вопросы**

1. Образование комплексных соединений.
2. Комплексные ионы.
3. Строение комплексных соединений.
4. Комплексообразователь.
5. Лиганды.
6. Определение заряда комплексных ионов.
7. Координационное число комплексообразователя.
8. Номенклатура комплексных соединений.
9. Классификация комплексных соединений.
10. Устойчивость комплексных соединений.
11. Константа нестойкости.
12. Внутриккомплексные соединения.

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 6**

**Тема:**

«Выполнение математической обработки результатов анализа».

**Цель:** приобретение навыков выполнения математической обработки результатов анализа.

**Продолжительность работы:** 90 мин.

**Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

**Краткий теоретический материал:**

**Классификация погрешностей в химическом анализе**

Любое измерение имеет свою определенную погрешность, связанную с точностью измерительной аппаратуры и особенно-



стями метода. Кроме того, при выполнении анализа возникают погрешности, связанные с отдельными операциями (растворение, разбавление до определенного объема, перенос вещества и т.д.). Все это приводит к тому, что получаемый экспериментально количественный результат отличается от истинного значения на некоторую величину, называемую погрешностью анализа.

По своему характеру погрешности подразделяются на систематические, случайные и грубые (промахи).

**Систематические погрешности.** Под систематическими погрешностями подразумевают погрешности, которые, практически не изменяясь за время опыта, одинаковым образом входят в каждый результат измерений, вызывая смещение его либо в сторону увеличения, либо в сторону уменьшения.

Причинами систематических погрешностей могут быть недостатки метода анализа, неисправность прибора, присутствие в применяемых реактивах определяемого вещества или веществ, мешающих определению, погрешности самого экспериментатора.

Например, систематическая погрешность может быть вызвана тем, что используемый при титровании индикатор меняет цвет до достижения точки эквивалентности.

Аналогичным образом к систематической погрешности приведет применение грязной бюретки или неправильный способ выливания растворов из пипеток.

Систематические погрешности можно заранее предусмотреть, устранить или ввести на них поправку.

**Случайные погрешности.** Это неопределенные по величине и знаку погрешности, в появлении которых не наблюдается какой-либо закономерности. Они могут быть вызваны изменением температуры, влажности воздуха, колебанием освещенности рабочего места, изменением в состоянии органов чувств человека, участвующего в измерениях, и т.п.

Случайные погрешности происходят при любом аналитическом определении, как бы тщательно оно ни проводилось. Наличие их сказывается в том, что повторные определения того или иного элемента в данном объекте, выполненные одним и тем же методом, дают, как правило, несколько различающиеся между собой результаты.



Случайные погрешности в отличие от систематических, нельзя устранить, предусмотреть, ввести на них поправку. Однако случайные погрешности могут быть уменьшены при увеличении числа параллельных определений. Поэтому при расчетах рекомендуется использовать среднее арифметическое нескольких параллельных определений, а не результаты единичного измерения.

Влияние случайных погрешностей на результат анализа может быть учтено теоретически путем обработки опытных данных, полученных в серии параллельных опытов, с помощью методов математической статистики.

**Грубые погрешности (промахи)** – погрешности, сильно искажающие результат анализа. К ним относятся погрешности зависящие, например, от неправильного отсчета по шкале бюретки при титровании, от просыпания части осадка или от проливания части раствора и т.д. Из-за промахов результат данного определения становится неверным, и поэтому он отбрасывается при выводе среднего из серии параллельных определений.

Для уменьшения влияния случайных погрешностей на результат анализа обычно проводят не одно, а три и более определений исследуемого компонента в данном веществе. Как правило, ни при одном из этих определений не получается истинного значения определяемой величины, т.к. все они содержат ошибки. Поэтому задачей анализа является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины и оценка точности полученного результата.

На практике при анализе всегда имеют дело с небольшим числом определений. В этом случае для учета влияния случайных погрешностей на результаты анализа пользуются методами математической статистики, разработанными для небольшого числа определений.

**Воспроизводимость** характеризует степень близости друг к другу единичных определений, рассеяние единичных результатов относительно среднего.

В отдельных случаях наряду с термином «воспроизводимость» используют термин «сходимость». При этом под сходимостью понимают рассеяние результатов параллельных определений, а под воспроизводимостью — рассеяние результатов, по-

лученных разными методами, в разных лабораториях, в разное время и т. п.

**Правильность** – это качество химического анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности. Правильность характеризует отклонение полученного результата анализа от истинного значения измеряемой величины

Задачей анализа является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины и оценка точности полученных результатов.

При химическом анализе содержание вещества в пробе устанавливают, как правило, по небольшому числу параллельных определений. Результаты параллельных определений следует обрабатывать, пользуясь методами математической статистики, разработанными для малого числа определений (доверительным интервалом).

Корректное представление аналитического результата всегда подразумевает некоторый интервал (он называется доверительным интервалом).

### Статистическая обработка результатов анализа

Рассмотрим алгоритм выполнения статистической обработки результатов групповой работы по определению железа в руде дихроматометрическим титрованием.

Результаты выполнения групповой работы заносят в итоговую таблицу следующей формы.

Результаты, полученные при определении  
железа дихроматометрическим титрованием

Номер опыта	1	2	3	4	5	и т.д.
Процентное содержание $Fe$ в руде ( $\omega_i$ ), %						

Проверяют результаты анализа на наличие грубых промахов по  $Q$ -критерию. Подозрение вызывают минимальное и максимальное значения. Рассчитывают  $Q_9$  по формуле

$$Q_3 = (\omega_1 - \omega_2) / R, \quad (6.1)$$

где  $\omega_1$  – подозрительно выделяющееся значение;  $\omega_2$  – соседнее с ним значение;  $R$  – размах варьирования, равный разности между минимальным и максимальным значениями в рассматриваемом ряду.

Сравнивают полученные  $Q_3$  с табличным значением  $Q_T$ . Если  $Q_3 < Q_T$ , то промах отсутствует и подозрительный результат оставляют. Если  $Q_3 > Q_T$ , то подозрительное значение является промахом, при статистической обработке его не учитывают.

Математическую обработку ведут в следующем порядке.

1. Вычисляют среднее арифметическое значение  $\omega_{cp}$  из  $n$  раз проделанных параллельных определений ( $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ ):

$$\omega_{cp} = \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots + \omega_n}{n}. \quad (6.2)$$

2. Вычисляют отклонение  $d$  от среднего арифметического для каждого определения:

$$d_1 = \omega_1 - \omega_{cp}; \quad d_2 = \omega_2 - \omega_{cp}; \quad d_3 = \omega_3 - \omega_{cp}; \quad \dots \quad d_n = \omega_n - \omega_{cp}. \quad (6.3)$$

и квадраты этих отклонений:

$$d_1^2; d_2^2; d_3^2; \dots d_n^2. \quad (6.4)$$

3. Вычисляют стандартное отклонение  $S$ , или среднее квадратичное отклонение результатов измерений:

$$S = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}. \quad (6.5)$$

4. Вычисляют среднее квадратичное отклонение среднего значения  $S_{\omega_{cp}}$ :

$$S_{\omega_{cp}} = \frac{S}{\sqrt{n}}. \quad (6.6)$$

5. Вычисляют границы доверительного интервала величины ошибки:

$$\varepsilon_P = S_{\omega_{cp}} \cdot t_{P,f}, \quad (6.7)$$

где  $t_{P,f}$  – коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента), зависящий от степени вероятности  $P$  и числа степеней свободы  $f$  (см. Приложение, табл.2). Для обычных анализов принимают  $P=0,95$ , число степеней свободы зависит от числа определений  $n$ .

6. Результат анализа для проверки представляют в виде

$$\omega = \omega_{cp} \pm \varepsilon_P. \quad (6.8)$$

Эта запись означает, что, с вероятностью 95 %, истинное значение определяемого параметра лежит в пределах от  $(\omega_{cp} - \varepsilon_P)$  до  $(\omega_{cp} + \varepsilon_P)$ .

Приложение  
Таблица 1

Числовые значения  $Q$  при  $P = 0,95$

$f = n - 1$	$Q$	$f = n - 1$	$Q$	$f = n - 1$	$Q$
2	0,94	5	0,56	8	0,46
3	0,77	6	0,51	9	0,44
4	0,64	7	0,48		

Таблица 2

Коэффициенты Стьюдента  $t_{P,f}$  (при  $P = 0,95$ )

$f = n - 1$	$t_{0,95,f}$	$f = n - 1$	$t_{0,95,f}$	$f = n - 1$	$t_{0,95,f}$
2	12,71	8	2,36	14	2,16
3	4,30	9	2,31	15	2,14
4	3,18	10	2,26	16	2,13
5	2,78	11	2,23	17	2,12
6	2,57	12	2,20	18	2,11
7	2,45	13	2,18	19	2,10

## Порядок выполнения работы:

### Задания к практической работе:

#### Задание 1.

1. Повторить лекционный материал по теме «Погрешность в химическом анализе».

2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: статистическая обработка результатов количественных определений; правила округления; значащие цифры; закон распределения случайных величин Гаусса; воспроизводимость анализа; формулы математической обработки результатов анализа; погрешности и ошибки в количественном анализе; правильность и точность анализа; абсолютная и относительная погрешность метода анализа; стандартные образцы.

#### Задание 2.

Разобрать пример решения задачи по данной теме.

#### Задача 1.

При анализе воздуха на содержание азота хроматографическим методом для двух серий опытов получены следующие результаты:

№ серии	Результат определения азота в воздухе, % по объему							
1	77,95	78,08	77,90	77,92	78,10	78,05	78,07	77,99
2	78,08	78,13	78,02	78,16	78,20	78,26	78,14	78,23

Рассчитать среднее значение концентрации компонента и его доверительный интервал. Принадлежат ли результаты обеих выборок одной и той же генеральной совокупности.

Решение.

Проверяем ряды на наличие грубых ошибок по  $Q$ -критерию. Для чего их располагаем результаты в ряд по убыванию (от минимума к максимуму или наоборот):

Первая серия:

$77,90 < 77,92 < 77,95 < 77,99 < 78,05 < 78,07 < 78,08 < 78,10$

Проверяем крайние результаты ряда (не содержат ли они грубую ошибку).

$$Q_{1\text{расчет}}^{\min} = \frac{|x_1 - x_2|}{|x_{\max} - x_{\min}|} = \frac{|77,90 - 77,92|}{|77,90 - 78,10|} = \frac{|0,02|}{|0,20|} = 0,10$$

Полученное значение сравниваем с табличным. Для  $n = 8$ ,  $P = 0,95$ ,  $Q_T = 0,55$ .

Так как  $Q_T > Q_{1\text{расчет}}$ , левая крайняя цифра не является «промахом».

Проверяем крайнюю правую цифру

$$Q_{1\text{расчет}}^{\max} = \frac{78,10 - 78,08}{78,10 - 77,90} = \frac{0,02}{0,20} = 0,1$$

$Q_{1\text{расчет}} < Q_T$ , т.к.  $0,1 < 0,55$  ( $n = 8$ ,  $P = 0,95$ ).

Крайняя правая цифра так же не является ошибочной.

Располагаем результаты второго ряда в порядке их возрастания:

$78,02 < 78,08 < 78,13 < 78,14 < 78,16 < 78,20 < 78,23 < 78,26$ .

Проверяем крайние результаты опытов – не являются ли они ошибочными.

$$Q_{2\text{расч}}^{\min} = \frac{|78,02 - 78,08|}{|78,02 - 78,26|} = \frac{|0,06|}{|0,24|} = 0,25$$

$Q_T$  ( $n = 8$ ,  $P = 0,95$ ) = 0,55. Табличное значение.

$Q_{2\text{расчет}} < Q_T$  ( $n = 8$ ,  $P = 0,95$ ), т.к.  $0,25 < 0,55$ , крайнее левое значение – не ошибочное.

$$Q_{2\text{расч}}^{\max} = \frac{78,26 - 78,23}{78,26 - 78,02} = \frac{0,03}{0,24} = 0,125$$

$Q_{2\text{расчет}} < Q_T$  ( $n = 8$ ,  $P = 0,95$ ), т.к.  $0,125 < 0,55$ , крайнее правое число не является «промахом».

Подвергаем результаты опытов статистической обработке.

1. Вычисляем средневзвешенные результатов  $x_{1\text{ср}}$  – для первого ряда результатов,  $x_{2\text{ср}}$  – для второго ряда результатов.

2. Дисперсия относительно среднего  $d_1^2$  – для первого ряда,  $d_2^2$  – для второго ряда.

3. Стандартное отклонение  $S_1$  – для первого ряда,  $S_2$  – для второго ряда.

4. Стандартное отклонение среднего арифметического  $S_{x1cp}$  – для первого ряда,  $S_{x2cp}$  – для второго ряда.

При небольших ( $n < 20$ ) выборках из нормально распределенной генеральной совокупности следует использовать  $t$  – распределение, т.е. распределение Стьюдента при числе степени свободы  $f = n - 1$  и доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Пользуясь таблицами  $t$  – распределения, определяют для выборки в  $n$  – результатов величину доверительного интервала измеряемой величины для заданной доверительной вероятности. Этот интервал можно рассчитать:

$$\bar{x}_1 \pm t_{p,n} \cdot S_{\bar{x}_1},$$

$$\bar{x}_2 \pm t_{p,n} \cdot S_{\bar{x}_2}.$$

Сравниваем дисперсии и средние результаты двух выборочных совокупностей.

Сравнение двух дисперсий проводится при помощи  $F$ -распределения (распределения Фишера). Если мы имеем две выборочные совокупности с дисперсиями  $S^2_1$  и  $S^2_2$  и числами степеней свободы  $f_1 = n_1 - 1$  и  $f_2 = n_2 - 1$ , соответственно, то рассчитываем значение  $F$ :

$$F = S^2_1 / S^2_2.$$

В числителе всегда находится большая из двух сравниваемых выборочных дисперсий. Полученный результат сравнивают с табличным значением. Если  $F_0 > F_{\text{крит}}$  (при  $P = 0,95$ ;  $n_1, n_2$ ), то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по воспроизводимости.

Если расхождение между дисперсиями незначимо, возможно сравнить средние  $x_1$  и  $x_2$  двух выборочных совокупностей, т.е. выяснить, есть ли статистически значимая разница между результатами анализов. Для решения поставленной задачи используют  $t$  – распределение. Предварительно рассчитывают средневзвешенное двух дисперсий:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

и средневзвешенное стандартное отклонение  $\bar{S} = \sqrt{\bar{S}^2}$

а затем – величину  $t$ :

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{S}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

Значение  $t_{\text{эксп}}$  сравнивают с  $t_{\text{крит}}$  при числе степеней свободы  $f = f_1 + f_2 = (n_1 + n_2 - 2)$  и выборочной доверительной вероятности  $P = 0,95$ . Если при этом  $t_{\text{эксп}} > t_{\text{крит}}$ , то расхождение между средними  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  значимо и выборка не принадлежит одной и той же генеральной совокупности. Если  $t_{\text{эксп}} < t_{\text{крит}}$ , расхождение между средними незначимо, т.е. выборки принадлежат одной и той же генеральной совокупности, и, следовательно, данные обеих серий можно объединить и рассматривать их как одну выборочную совокупность из  $n_1 + n_2$  результатов.

### **Задание 3.**

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. При анализе воды на содержание фторид-ионов потенциометрическим методом найдено: ( $[F^-]$ , мг/дм<sup>3</sup>): 2,50; 2,54; 2,46. Представить результат анализа с доверительной вероятностью 95 %.

2. Вычислить доверительный по результатам спектрального определения Zn в сплаве: 0,106; 0,101; 0,101; 0,102; 0,107; 0,082. Не содержат ли результаты грубых отклонений?

3. По результатам анализа  $F^-$  ионов в воде, проделанного в трех лабораториях с помощью  $F^-$  селективного электрода, относительное стандартное отклонение составляет 4,0 % при среднем содержании фтора 0,80 мг/дм<sup>3</sup>. Указать доверительные границы для содержания фтора при  $P = 0,95$ .

4. При определении селена в пробе получено среднее содержание  $x = 0,10$  % из 9 определений. Стандартное отклонение  $S_{x_2} = 0,04$  % абс. Рассчитать доверительный интервал, в котором с вероятностью  $P = 0,95$  находится истинное значение содержание селена.



5. При проведении анализа было получено 6 параллельных результатов: 98,10; 98,15; 98,22; 98,08; 98,10; 98,24 (%). Провести математическую обработку результатов анализа.

6. При определении  $pH$  раствора получены следующие результаты: 8,29; 8,30; 8,39; 8,28; 8,31. Является ли величина 8,39 промахом?

7. Содержание  $SiO_2$  в образце силиката по результатам гравиметрического анализа составляет (%): 43,10; 43,15; 43,25; 43,45; 43,20. Имеется ли промах в выборке результатов?

8. Из данных, приведенных ниже для разных выборочных совокупностей, рассчитайте среднее и его доверительный интервал (при  $P = 0,95$ ). Оцените воспроизводимость определения.

а) При определении свинца в пищевых продуктах атомно-абсорбционным методом получены следующие результаты (мг/кг): 5,5; 5,4; 5,6; 5,7; 5,6; 5,4.

б) При определении марганца в природной воде получено радиоактивационным методом (мг/см<sup>3</sup>): 0,35; 0,75; 0,65; 0,45; 0,55; 0,30; 0,80.

в) При определении нитратов в арбузах методом прямой потенциометрии получены следующие результаты (мкг/г): 0,28; 0,27; 0,25; 0,32; 0,26.

г) Данные определения хрома в сточных водах красильного производства спектрофотометрическим методом (мкг/см<sup>3</sup>): 0,25; 0,36; 0,29; 0,33.

д) При определении вольфрама в почвах ферментативным методом получены следующие результаты (мкг/г вытяжки): 0,021; 0,042; 0,028; 0,053; 0,018.

#### **Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

#### **Контрольные вопросы**

1. Что характеризует правильность химического анализа?
2. О чем свидетельствует близость результатов параллельных определений компонента?

3. Чем отличаются понятия «сходимость» и «воспроизводимость»?
4. Как проверить правильность результатов химического анализа?
5. Как повысить точность метода или методики?
6. Что такое «промах»?
7. Как выявить наличие «промаха»?
8. Что называют погрешностью химического анализа?
9. Перечислите основные признаки систематических погрешностей.
10. Приведите примеры источника систематических погрешностей.
11. Имеет ли знак абсолютная и относительная погрешность химического анализа?
12. Что должен сделать экспериментатор перед применением математической статистики для обработки данных химического анализа?

## **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 7**

### **Тема:**

«Расчет навески».

**Цель:** приобретение навыков выполнения основных химических расчетов по теме «Расчет навески».

**Продолжительность работы:** 90 мин.

### **Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

### **Краткий теоретический материал:**

Масса навески, предназначенной для анализа и, следовательно, для взвешивания на аналитических весах, берется не про-

извольно. Если масса навески взята слишком малой, то относительные потери при последующих операциях могут привести к заметной относительной ошибке анализа. Если, напротив, навеска взята слишком большой, то при получении осаждаемой формы образуется значительная масса осадка, что затрудняет его фильтрование и промывание, способствует соосаждению из раствора значительных количеств примесей, увеличивает продолжительность анализов и расход реактивов. Поэтому требуется оценить оптимальную массу навески.

При расчётах массы навески исходят из того, что масса полученной весовой формы при взвешивании на аналитических весах не должна превышать относительную ошибку метода  $\pm 0,2\%$ . Исходя из опыта, установлены следующие пригодные для работы массы навесок:

1. для кристаллических осадков – масса весовой формы не менее 0,5 г:

$$m_n = 0,5 \frac{100F}{\omega} ; \quad (7.1)$$

2. для аморфных осадков масса весовой формы – не менее 0,1 г:

$$m_n = 0,1 \frac{100F}{\omega} , \quad (7.2)$$

где  $m_n$  – масса навески анализируемого вещества, г;  $\omega$  – приблизительное содержание исследуемого вещества;  $F$  – гравиметрический (аналитический) фактор

$$F = z \frac{M_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в.ф.}}} , \quad (7.3)$$

где  $M_{\text{в-ва}}$  – молярная масса определяемого элемента;  $M_{\text{в.ф.}}$  – молярная масса весовой формы;  $z$  – число молей анализируемого элемента в 1 моль весовой формы. Например, для оксида железа (III)  $Fe_2O_3$  коэффициент  $z$  для железа равен 2.

В методе осаждения взвешивают не только исходную навеску определяемого вещества, но и конечную навеску гравиметрической формы, масса которой также должна быть не меньше

0,1 г. Это условие необходимо иметь в виду при расчете массы исходной навески анализируемого вещества.

Зная требуемую массу гравиметрической формы, ее состав, а также примерное содержание определяемого компонента в исходной анализируемой пробе, можно рассчитать массу исходной навески в каждом конкретном случае.

Обычно масса исходной навески указывается в методике анализа.

## **Порядок выполнения работы**

### **Задания к практической работе:**

#### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Сущность гравиметрического анализа».
2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: условия образования осадка; условия растворения осадка; требования к осаждаемой форме; требования к гравиметрической форме; расчеты в гравиметрическом анализе; расчет навески.

#### **Задание 2.**

Разобрать пример решения задач по теме «Расчет навески».

Пример решения задач:

#### **Задача 1.**

Какой должна быть навеска чугуна с массовой долей серы около 2 % для ее гравиметрического определения в виде сульфата бария?

Решение.

Вычисляют фактор пересчета:

$$F = M(S) / M(BaSO_4) = 32 / 233,4 = 0,1373.$$

По формуле (7.1) рассчитывают массу навески с учетом ожидаемой массы в.ф. 0,5 г (осадок кристаллический) и ориентировочного содержания серы 2 %:

$$m_n = 0,5 \cdot 0,1373 \cdot 100 / 2 = 3,432 \text{ г.}$$

Таким образом, нужно взять навеску около 3,5 г и затем провести взвешивание с точностью аналитических весов.

### Задание 3.

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

1. Какую массу технического сульфата натрия с массовой долей  $Na_2SO_4$  90 % нужно взять для гравиметрического анализа, чтобы масса осадка  $BaSO_4$  была равной 0,5 г?

2. При определении магния осаждением в виде  $MgNH_4PO_4$  масса прокаленного осадка не должна превышать 0,3 г. Рассчитать массу образца для анализа с массовой долей  $MgCO_3$  40 %.

3. Вычислите навеску пробы, содержащей около 48,5 % безводного сульфата марганца, чтобы в процессе ее анализа получить не более 0,25 г  $BaSO_4$ .

4. Определите массу навески  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , которая содержит около 84,5 % сульфата натрия, чтобы при определении сульфат-ионов в ней в виде  $BaSO_4$ , получить не более 0,245 г вещества.

5. Вычислите навеску пробы, содержащей около 38,5 % 6-и водного сульфата марганца, чтобы в процессе ее анализа получить не более 0,25 г  $BaSO_4$ .

6. Рассчитайте навеску пробы, содержащей около 80 %  $CuS$ , чтобы при его определении в виде  $Cu_2P_2O_7$  получить массу прокаленного осадка не более 0,25 г.

7. Какую навеску суперфосфата ( $Ca(H_2PO_4)_2$ ) с содержанием основного вещества 75 % необходимо взять, чтобы при определении кальция в ней получить массу прокаленного осадка в виде  $Ca_2P_2O_7$  не более 0,245 г.

8. Сколько карбоната магния содержится в известняке (%), если из его навески массой 0,58 г в результате анализа получено 0,0156 г  $Mg_2P_2O_7$ .

9. Рассчитайте содержание  $P_2O_5$ (%) в апатите, если из навески пробы массой 0,9 г в результате анализа получили 0,6255 г  $Ag_3PO_4$ .

10. Чему равно содержание (%) алюминия в техническом сульфате алюминия:  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , если из навески массой 1,095 г при анализе получено 0,129 г  $Al_2O_3$ .

#### **Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

#### **Контрольные вопросы**

1. Каковы условия образования осадка?
2. Каковы условия растворения осадка?
3. Полнота осаждения.
4. Требования к осаждаемой форме.
5. Требования к гравиметрической форме
6. Как рассчитать минимальную массу навески?

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 8**

#### **Тема:**

«Расчет растворителя и осаждающего реактива».

**Цель:** приобретение навыков выполнения расчета растворителя и осаждающего реактива.

**Продолжительность работы:** 90 мин.

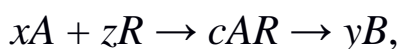
#### **Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

### Краткий теоретический материал:

Важным этапом гравиметрического анализа является осаждение определяемого компонента. При выборе осадителя выполняется ряд требований, среди которых практическая необратимость реакции осаждения ( $K > 10^7$ ). Расчет количества осадителя может быть проведен по массе определяемого компонента, по массе осаждаемой формы, по массе гравиметрической формы.

Во всех случаях расчет основан на выполнении закона эквивалентов в химической реакции. Для общей схемы гравиметрического анализа:



где  $x$ ,  $z$ ,  $c$  и  $y$  – стехиометрические коэффициенты, легко установить соотношения количества участников: на  $x$  моль определяемого компонента  $A$  необходимо  $z$  моль осадителя  $R$ , а образуется  $y$  моль гравиметрической формы  $B$ .

При расчете массы осадителя  $m(R)$  справедливы формулы:  
по массе определяемого компонента:

$$m(R) = zM(R) \cdot m(A) / xM(A) ; \quad (8.1)$$

по массе осаждаемой формы:

$$m(R) = zM(R) \cdot m(AR) / cM(AR) ; \quad (8.2)$$

по массе гравиметрической формы:

$$m(R) = zM(R) \cdot m(B) / yM(B). \quad (8.3)$$

Расчет объема раствора осадителя  $V$  основан на определении объема раствора с заданной концентрацией, содержащего требуемую массу осадителя  $m(R)$ . В зависимости от способа выражения концентрации раствора применимы следующие формулы:

для массовой доли:

$$V = (m(R) / w(R) \cdot \rho) \cdot 100 , \quad (8.4)$$

где  $w(R)$  и  $\rho$  – массовая доля, (%) и плотность раствора осадителя;  
для молярной концентрации:

$$V = (m(R) \cdot 1000) / (M(R) \cdot c(R)), \quad (8.5)$$

для молярной концентрации эквивалента:

$$V = (m(R) \cdot 1000) / (M(f_{\text{экв}}(R) \cdot c(f_{\text{экв}}(R)R)). \quad (8.6)$$

Осаждение считают количественным (полным), если после осаждения равновесная концентрация определяемого компонента в растворе не превышает  $10^{-6}$  М и остаточное количество осаждаемого вещества не выходит за пределы точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г). Для более полного выделения осаждаемого компонента вводят избыток осадителя, вплоть до двукратного по сравнению с величиной, рассчитанной с учетом стехиометрии реакции.

Избыток осадителя зависит от его летучести и растворимости осаждаемой формы: летучий осадитель рекомендуется брать в 2 кратном избытке, а для нелетучего осадителя рекомендуемый избыток около 30 %.

Навеску растворяют в подходящем растворителе в условиях, предусмотренных методикой анализа. Наиболее часто в качестве растворителя применяют дистиллированную воду или водные растворы кислот. Если в качестве растворителя используют дистиллированную воду, то в оптимальном варианте берут 100–150 см<sup>3</sup> воды.

## **Порядок выполнения работы:**

### **Задания к практической работе:**

#### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Гравиметрический анализ».

2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: расчет количества растворителя; расчет количества осаждаемого реактива; расчет результата анализа в зависимости от типа гравиметрического определения.



**Задание 2.**

Разобрать примеры решения задач по теме «Расчет растворителя и осаждающего реактива».

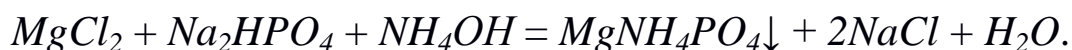
Примеры решения задач:

**Задача 1.**

Рассчитать объем осадителя в виде 0,05 М раствора  $Na_2HPO_4$  для осаждения магния в виде  $MgNH_4PO_4$  из 100 см<sup>3</sup> 0,02 М раствора  $MgCl_2$  с избытком осадителя до 120 %.

Решение.

Уравнение реакции осаждения:



Из уравнения видно, что на 1 моль  $MgCl_2$  расходуется 1 моль  $Na_2HPO_4$  ( $x = z = y = 1$ ). Количество  $MgCl_2$  в растворе

$$\nu(MgCl_2) = c(MgCl_2) \cdot V(MgCl_2) = 0,02 \cdot 0,100 = 0,002 \text{ моль},$$

что равно необходимому по реакции количеству  $Na_2HPO_4$ . Тогда

$$\begin{aligned} V(Na_2HPO_4) &= c(MgCl_2) \cdot V(MgCl_2) / c(Na_2HPO_4) = \\ &= 0,002 / 0,05 = 0,04 \text{ дм}^3 \text{ (40 см}^3\text{)}. \end{aligned}$$

С учетом избытка осадителя (120 %):

$$V = 40 \cdot 120 / 100 = 48 \text{ см}^3.$$

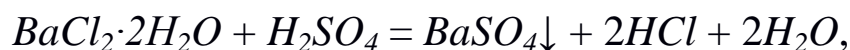
**Задача 2.**

Рассчитать (с учетом 1,5-кратного избытка) объем 2 М раствора  $H_2SO_4$ , необходимый для осаждения бария из навески 0,5234 г  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ .

Решение.

Масса (г) осадителя  $m(H_2SO_4)$  может быть выражена по известной массе определяемого компонента (8.1).

При  $x = z = c = y = 1$ :



$$m(H_2SO_4) = M(H_2SO_4) \cdot m(BaCl_2 \cdot 2H_2O) / M(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = \\ = 98,06 \cdot 0,5234 / 244,31 = 0,2100 \text{ г.}$$

Рассчитывают (8.6) объем 2 М раствора  $H_2SO_4$ :

$$V = (m(H_2SO_4) \cdot 1000) / (M(1/2H_2SO_4) \cdot c(1/2H_2SO_4)) = \\ = 0,2100 \cdot 1000 / 49,03 \cdot 2 = 2,142 \text{ см}^3.$$

Необходимый объем с учетом 1,5-кратного избытка:

$$V = 2,142 \cdot 1,5 = 3,2 \text{ см}^3.$$

### **Задание 3.**

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

#### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Какой объем раствора  $BaCl_2$  с массовой долей 10 % нужно взять для осаждения сульфата из 100 см<sup>3</sup> 0,05 М раствора  $Na_2SO_4$ ?

2. Определите массу 5 % раствора  $H_2SO_4$ , необходимую для осаждения  $Pb^{2+}$  из навески 0,5865 г сплава с массовой долей свинца 12 %?

3. Рассчитайте объем 10 % раствора  $H_2SO_4$  для осаждения  $Pb^{2+}$  из раствора 0,6856 г сплава с массовой долей свинца 15 %.

4. Какой объем раствора  $H_2SO_4$  плотностью 1,1 г/см<sup>3</sup> требуется для осаждения бария из раствора 0,4880 г  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ?

5. Рассчитать (с учетом 1,5-кратного избытка) объем 2,5 % раствора гидроксида аммония ( $\rho = 0,989 \text{ г/см}^3$ ), необходимый для осаждения алюминия из 1,234 г аммонийных квасцов  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

6. Какой объем 4 %-ного раствора  $Na_2HPO_4$  необходим для практически полного осаждения  $Mn^{2+}$  из раствора, содержащего 0,6452 г  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ?

7. Какой объем 0,5 М раствора  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  нужен, чтобы количественно осадить кальций из раствора, приготовленного из 1 г мела, содержащего 25 % влаги и нерастворимых примесей.

8. Какой объём (с учётом избытка) 1 *M* раствора *HCl* потребуется для осаждения  $Ag^+$  из раствора, полученного растворением 1 г серебра?

9. Какой объём 10 %-ного раствора аммиака следует взять для осаждения 0,15 г железа?

10. Какой объём 5 %-ного раствора аммиака следует взять для осаждения железа, если на приготовление раствора взяли 0,3 г  $Fe_2O_3$ , содержащего около 10 % пустой породы?

#### **Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

#### **Контрольные вопросы**

1. Какое количество осадителя является оптимальным?
2. Основные требования, предъявляемые к осадителю.
3. В чем состоит принцип метода осаждения?
4. Каким образом рассчитывают объём раствора осадителя известной концентрации, требуемый для практически полного осаждения определяемого вещества?
5. Каким образом подбирают осадитель в гравиметрическом анализе?

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 9**

#### **Тема:**

«Вычисление результатов гравиметрических анализов».

**Цель:** приобретение навыков выполнения вычисления результатов гравиметрических анализов.

**Продолжительность работы:** 90 мин.

#### **Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом

преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

### Краткий теоретический материал:

Гравиметрический анализ – это метод количественного анализа, основанный на измерении массы вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом. Он основан на законе сохранения массы вещества при химических превращениях. Существует три типа гравиметрических определений:

1. Определяемую составную часть выделяют из вещества и взвешивают. Это может быть минеральная часть пробы после удаления при сгорании органической части.

2. Определяемую составную часть удаляют и взвешивают остаток. Так чаще всего определяют летучие соединения, влагу в пробах разного происхождения (методы отгонки).

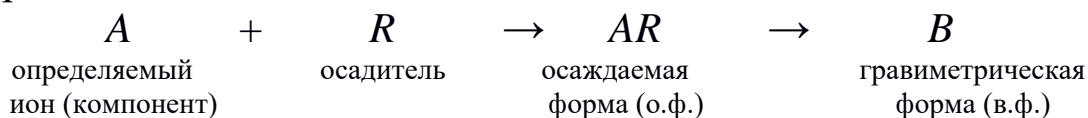
3. Определяемую составную часть превращают в соответствующее химическое соединение, которое выделяют и взвешивают.

Аналитические определения чаще ведут по третьему типу, используя реакции осаждения (методы осаждения). Основные этапы анализа включают:

- а) растворение навески  $m_n$  анализируемого вещества;
- б) осаждение путем добавления некоторого избытка реагента – осадителя для превращения компонента  $A$  в осаждаемую форму;
- в) фильтрование полученной смеси для отделения осадка;
- г) промывание осадка для удаления адсорбированных примесей;

д) высушивание или прокаливание для превращения осадка в гравиметрическую (весовую) форму);

е) взвешивание гравиметрической формы ( $m(B)$ ) и проведение вычислений. Общую схему гравиметрического анализа можно представить в виде:



Осаждаемая и гравиметрическая формы могут быть представлены разными химическими соединениями. Массу определяемого компонента  $m(A)$  и его массовую долю  $w(A)$ , %, рассчитывают по формулам:

$$m(A) = F \cdot m(B); \quad (9.1)$$

$$w(A) = m(B) \cdot F \cdot 100 / m_{\text{н}}. \quad (9.2)$$

В приведенных формулах  $F$  – гравиметрический фактор (называемый также аналитическим множителем, фактором пересчета). Он показывает, массу определяемого компонента (г), соответствующую 1 г гравиметрической формы.

Гравиметрический фактор  $F$  вычисляют как отношение молярной массы определяемого компонента  $M(A)$  к молярной массе гравиметрической (весовой) формы  $M(B)$ :

$$F = (a \cdot m(A)) / (b \cdot m(B)), \quad (9.3)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты, обеспечивающие равенство числа молей определяемого компонента в числителе и знаменателе.

Гравиметрический анализ является абсолютным методом – не требует образцов сравнения (эталонов). На основании данных гравиметрического элементного анализа может быть также установлена формула анализируемого соединения. Погрешность метода обычно составляет 0,05 – 0,2 %.

Расчеты результатов гравиметрического анализа проводят с использованием формул (9.1) и (9.2), если анализируемая проба взвешивается. Если для анализа отбирается определенный объем, проводят несложные пересчеты. Важно правильно установить гравиметрический фактор. По данным анализа можно установить компонентный состав пробы, элементный состав вещества, формулу соединения и др.

## **Порядок выполнения работы:**

### **Задания к практической работе:**

#### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Гравиметрический анализ».

2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: типы гравиметрических определений; техника выполнения гравиметрического анализа; расчеты в гравиметрическом анализе; расчет результата анализа в зависимости от типа гравиметрического определения; аналитический множитель.

### **Задание 2.**

Разобрать примеры решения задач по данной теме.

Примеры решения задач:

#### **Задача 1.**

При гравиметрическом определении свинца из 2,000 г сплава получено 0,6048 г  $PbSO_4$ . Вычислить массовую долю свинца в сплаве.

Решение.

Рассчитывают гравиметрический фактор  $F$  (пересчета  $PbSO_4$  на  $Pb$ ):

$$F = 207,2 / 303,25 = 0,6833,$$

по формуле (9.2) определяют массовую долю свинца в навеске:

$$w(Pb) = 0,6833 \cdot 0,6048 \cdot 100 / 2,0000 = 20,66 \, \%.$$

#### **Задача 2.**

Вычислить по результатам гравиметрического анализа число молекул воды в кристаллогидрате ацетата свинца, если из его навески 0,3243 г получено 0,2593 г сульфата свинца.

Решение.

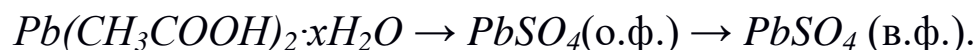
Обозначим через  $M(A)$  молярную массу кристаллогидрата  $Pb(CH_3COOH)_2 \cdot xH_2O$ . Значения молярных масс:

$$M(PbSO_4) = 303,2 \text{ г/моль};$$

$$M(Pb(CH_3COO)_2) = 325 \text{ г/моль};$$

$$M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}.$$

Гравиметрическое определение проведено по схеме:



Решая выражение, получаемое подстановкой (9.3) в (9.1), относительно  $M(A)$ , находим молярную массу кристаллогидрата:

$$M(A) = M(PbSO_4) \cdot m(Pb(CH_3COOH)_2 \cdot xH_2O) / m(PbSO_4);$$

$$M(A) = 303,2 \cdot 0,3243 / 0,2593 = 379.$$

$$\text{Поскольку } M(A) = M(Pb(CH_3COOH)_2) + xM(H_2O),$$

$$x = (379 - 325) / 18 = 3,$$

формула кристаллогидрата  $Pb(CH_3COOH)_2 \cdot 3H_2O$ .

### Задание 3.

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Рассчитайте массовую долю фосфора в сплаве, если из его навески массой 10,816 г в результате анализа получено 0,122 г  $Mg_2P_2O_7$ .

2. Определите содержание карбоната кальция (%) в навеске доломита массой 0,85 г, если в результате анализа получено 0,6527 г  $Ca_2P_2O_7$ .

3. Рассчитайте содержание примесей (%) в пробе технического  $NaCl$ , если из его навески массой 0,58 г в результате анализа получено 1,04 г  $PbCl_2$ .

4. Рассчитать массовую долю карбонатов кальция и магния в известняке, если из навески его 0,9866 г в результате анализа получено 0,3755 г  $CaO$  и 0,4105 г  $Mg_2P_2O_7$ .

5. При анализе силиката из навески 0,7524 г получили смесь хлоридов калия и натрия массой 0,2415 г. В этой смеси затем определяли калий в виде  $K_2PtCl_6$ , получили осадок массой 0,2760 г. Вычислить массовую долю  $K_2O$  и  $Na_2O$  в силикате.

6. Рассчитайте содержание сульфата алюминия (%) в пробе, если из навески технического образца  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  массой 0,6842 г получено 0,4365 г  $BaSO_4$ .

7. Вычислите содержание  $Sb_2S_3$  (%), если из навески пробы массой 1,88 г было получено в результате анализа 0,325 г  $BaSO_4$ .

8. Взяли навеску 1,0150 г каменного угля. После обработки её получили осадок  $BaSO_4$  0,2895 г. Сколько процентов серы в образце?



9. Из навески мрамора 1,8710 г получили осадок 1,9650 г  $\text{CaSO}_4$ . Сколько процентов кальция в образце?

10. Из  $\text{FeCO}_3$  после обработки получили 1,0000 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Сколько процентов железа содержал образец, если навеска была 1,5200 г?

#### **Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

#### **Контрольные вопросы**

1. Типы гравиметрических определений.
2. Этапы выполнения гравиметрического анализа.
3. Расчеты в гравиметрическом анализе.
4. Расчет результата анализа в зависимости от типа гравиметрического определения.
5. Аналитический множитель.
6. Почему необходимо, чтобы гравиметрическая форма имела точно известный и постоянный химический состав?
7. Каким образом можно определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате? Какой метод гравиметрического анализа применяется при этом?
8. Напишите формулы для расчета гравиметрического фактора, массы или массовой доли определяемого вещества в образце для соответствующих гравиметрических определений:
  - а) серной кислоты в растворе;
  - б) железа в растворимых солях железа (II) и железа (III);
  - в) кальция (II) в растворе;
  - г) никеля (II) в растворе.



## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 10

### Тема:

Решение задач по теме «Способы выражения концентрации растворов».

**Цель:** приобретение навыков решения задач по теме «Способы выражения концентрации растворов».

**Продолжительность работы:** 90 мин.

### Материально–техническое оснащение:

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

### Краткий теоретический материал:

Способы выражения концентрации растворов.

1. Массовая доля (или процентная концентрация вещества) – это отношение массы растворенного вещества  $m$  к общей массе раствора. Для бинарного раствора, состоящего из растворённого вещества и растворителя:

$$\omega = m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ра}},$$

где  $\omega$  – массовая доля растворенного вещества;  $m_{\text{в-ва}}$  – масса растворённого вещества;  $m_{\text{р-ра}}$  – масса растворителя.

Массовую долю выражают в долях от единицы или в процентах.

2. Молярная концентрация или молярность – это количество молей растворённого вещества в одном литре раствора  $V$ :

$$c = n / V,$$

где  $c$  – молярная концентрация растворённого вещества, моль/л (возможно также обозначение  $M$ , например,  $0,2 M HCl$ );  $n$  – количество растворенного вещества, моль;  $V$  – объём раствора,  $\text{дм}^3$ .

Раствор называют молярным или одномолярным, если в 1 дм<sup>3</sup> раствора растворено 1 моль вещества, децимолярным – растворено 0,1 моля вещества, сантимольным – растворено 0,01 моля вещества, миллимолярным – растворено 0,001 моля вещества.

3. Моляльная концентрация (моляльность) раствора  $C(x)$  показывает количество молей  $n$  растворенного вещества в 1 кг растворителя  $m$ :

$$c(x) = n / m_{p-ля},$$

где  $c(x)$  – моляльность, моль/кг;  $n$  – количество растворенного вещества, моль;  $m_{p-ля}$  – масса растворителя, кг.

4. Титр – содержание вещества в граммах в 1 см<sup>3</sup> раствора:

$$T = m_{г-ва} / V_{p-ра},$$

где  $T$  – титр растворённого вещества, г/см<sup>3</sup>;  $m_{г-ва}$  – масса растворенного вещества, г;  $V_{p-ра}$  – объём раствора, см<sup>3</sup>.

Титр раствора по определяемому веществу – это масса вещества, г, взаимодействующая с 1 см<sup>3</sup> титранта.

5. Мольная доля растворённого вещества – безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества  $n$  к общему количеству молей веществ в растворе:

$$N = n / (n + n_{p-ля}),$$

где  $N$  – мольная доля растворённого вещества;  $n$  – количество растворённого вещества, моль;  $n_{p-ля}$  – количество вещества растворителя, моль.

Сумма мольных долей должна равняться 1:

$$N(X) + N(S) = 1,$$

где  $N(X)$  – мольная доля растворенного вещества  $X$ ;  $N(S)$  – мольная доля растворенного вещества  $S$ .

Иногда при решении задач необходимо переходить от одних единиц выражения к другим:

$$\begin{aligned} c(x) &= 10\omega(X) \cdot \rho / M(X), \\ \omega(X) &= c(x) \cdot M(X) / 10\rho, \end{aligned}$$

где  $\omega(X)$  – массовая доля растворенного вещества, %;  $M(X)$  – молярная масса растворенного вещества;  $\rho = m / (1000V)$  – плотность раствора.

6. Молярная концентрация эквивалента – число грамм-эквивалентов данного вещества в одном  $\text{дм}^3$  раствора.

Грамм-эквивалент вещества – количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту.

Эквивалент – это условная единица, равноценная одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

$$c_{\text{э}} = z / V_{\text{р-ра}},$$

где  $c_{\text{э}}$  – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/ $\text{дм}^3$ ;  $z$  – число эквивалентности;  $V_{\text{р-ра}}$  – объём раствора,  $\text{дм}^3$ .

7. Процентная концентрация ( $c$ , %) вещества в растворе численно равна массовой доле растворенного вещества, выраженной в процентах. Определяется по формуле:

$$c\%_{\text{в-ва}} = (m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ра}}) \cdot 100\%.$$

Величина процентной концентрации показывает, сколько граммов вещества содержится в 100 г раствора.

Растворимость вещества  $S$  – максимальная масса вещества, которая может раствориться в 100 г растворителя:

$$S = (m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ля}}) \cdot 100.$$

Коэффициент растворимости – отношение массы вещества, образующего насыщенный раствор при конкретной температуре, к массе растворителя:

$$k_s = m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ля}}.$$

### **Порядок выполнения работы:**

### **Задания к практической работе:**

#### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Способы выражения концентрации раствора».

2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: концентрация раствора; количество вещества; способы выражения концентрации раствора: молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр раствора, титр рабочего раствора по определяемому веществу; массовая доля вещества; фактор эквивалентности; формулы пересчета концентрации растворов.

### **Задание 2.**

Разобрать примеры решения задач по данной теме.

Примеры решения задач:

#### **Задача 1.**

В воде растворили гидроксид натрия массой 21,4 г. Объём раствора довели до 300 см<sup>3</sup>. Определите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение.

$$c(\text{р.в.}) = n(\text{р.в.}) / V(\text{р-ра});$$

$$n(\text{р.в.}) = m / M;$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}; n(\text{NaOH}) = 21,4 / 40 = 0,53 \text{ моль.}$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,53 / 0,3 = 1,77 \text{ моль/дм}^3 \text{ или } 1,8\text{М}$$

#### **Задача 2.**

Какая масса хлорида цинка потребуется для приготовления раствора этой соли объёмом 500 см<sup>3</sup> и с концентрацией 1,15 моль/дм<sup>3</sup>.

Решение.

$$m(\text{ZnCl}_2) = n(\text{ZnCl}_2) \cdot M(\text{ZnCl}_2),$$

$$M(\text{ZnCl}_2) = 136 \text{ г/моль.}$$

$$c(\text{р.в.}) = n(\text{р.в.}) / V(\text{р-ра}),$$

концентрация хлорида цинка нам дана в задаче, а количество вещества нам не известно

$$n(\text{ZnCl}_2) = c(\text{ZnCl}_2) \cdot V(\text{р-ра}),$$

$$n(\text{ZnCl}_2) = 1,15 \cdot 0,5 = 0,575 \text{ моль,}$$

$$m(\text{ZnCl}_2) = n(\text{ZnCl}_2) \cdot M(\text{ZnCl}_2) = 0,575 \cdot 136 = 78 \text{ г.}$$

**Задание 3.**

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Вычислить молярную концентрацию и титр 36 % раствора  $HNO_3$ , если плотность такого раствора  $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$ .
2. Вычислить молярную концентрацию и титр 4,85 М раствора  $HNO_3$  с  $\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$ .
3. Вычислить мольную долю всех компонентов раствора в 10 М растворе  $H_2SO_4$ ,  $\rho = 1,29 \text{ г/см}^3$ .
4. Вычислить мольную долю всех компонентов раствора в 27,1 % растворе  $NH_4Cl$ .
5. Вычислить нормальную и молярную концентрации 20 % раствора серной кислоты,  $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$ .
6. Вычислить молярную и процентную концентрации раствора нитрата алюминия ( $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$ ), который получился после добавления 0,5 моль соли к  $350 \text{ см}^3$  воды.
7. Вычислить молярную, нормальную, молярную концентрации и титр 15 % раствора соды ( $Na_2CO_3$ ), если плотность такого раствора  $\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$ .
8. Вычислить молярную концентрацию и мольную долю фосфорной кислоты в растворе, молярная концентрация эквивалента которого  $2 \text{ мг-экв/дм}^3$  и  $\rho = 1,03 \text{ г/см}^3$ .
9. Какова массовая доля растворённого вещества в растворе, полученном растворением хлорида кальция массой 10 г в воде 70 г?
10. Сколько безводного карбоната натрия и воды надо взять, чтобы приготовить раствор массой 70 г с массовой долей карбоната натрия 10%?

**Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

**Контрольные вопросы**

1. Количество вещества.
2. Способы выражения концентрации раствора.
3. Молярная концентрация.
4. Молярная концентрация эквивалента.
5. Титр раствора, титр рабочего раствора по определяемому веществу.
6. Массовая доля вещества.
7. Фактор эквивалентности.
8. Формулы пересчета концентрации растворов.

## **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 11**

### **Тема:**

Решение задач по теме «Приготовление и установка титров рабочих растворов кислотно-основного титрования».

**Цель:** приобретение навыков выполнения расчетов, требующихся для приготовления и установки титров рабочих растворов кислотно-основного титрования.

**Продолжительность работы:** 90 мин.

### **Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

### **Краткий теоретический материал:**

Раствор с точно известной концентрацией можно приготовить растворением точной навески вещества, взятой на аналитических весах, в известном объеме раствора или установлением концентрации по другому раствору, концентрация которого уже известна.

В первом случае получается раствор с приготовленным титром (первичный стандартный раствор), во втором – с установленным титром (вторичный стандартный раствор).

Концентрация титрованных растворов должна быть определена с точностью до трех-четырех значащих цифр. Наиболее надежны растворы с приготовленным титром, но не для всех веществ возможно получение таких растворов. Например: соляная, серная, азотная кислоты всегда содержат переменное количество воды, едкие щелочи поглощают из воздуха воду и  $CO_2$ , поэтому растворы таких веществ не могут быть приготовлены, исходя из точных навесок.

В основе многих методов титриметрического анализа лежат реакции ионного обмена. К их числу относятся и кислотно-основные реакции нейтрализации, с помощью которых определяют содержание кислот (алкалиметрия), оснований (ацидометрия) и гидролизующихся солей.

В ацидиметрии в качестве титранта используют обычно соляную кислоту с концентрацией  $0.1 \text{ моль/дм}^3$ . Соответственно в алкалиметрии применяют раствор гидроксида натрия с концентрацией  $NaOH$  также около  $0.1 \text{ моль/дм}^3$ .

Непосредственно приготовить растворы точной концентрации для этих веществ невозможно, так как гидроксид натрия гигроскопичен и содержит всегда примесь карбоната натрия. Соляная кислота – это раствор, содержащий переменные количества хлорида водорода.

Предварительно готовят растворы этих веществ с концентрацией, близкой к заданной. Гидроксид натрия – растворением приблизительной навески вещества в требуемом объеме воды. Соляную кислоту – разбавлением водой рассчитанного объема исходного концентрированного раствора  $HCl$ .

Точную концентрацию соляной кислоты устанавливают по стандартному раствору натрия тетрабората декагидрата (буры)  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ . Это вещество хорошо очищается перекристаллизацией, не изменяется на воздухе и имеет состав, строго соответствующий формуле.

Точную концентрацию раствора гидроксида натрия устанавливают по стандартному раствору щавелевой кислоты

$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  или по раствору соляной (или серной) кислоты точной концентрации, приготовленному из фиксанала.

Процесс определения концентрации стандартного раствора титрованием первичного стандарта называется стандартизацией.

### **Порядок выполнения работы:**

### **Задания к практической работе:**

#### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Приготовление и стандартизация растворов титрантов».

2. Используя рекомендуемую литературу, изучить вопросы: приготовление и стандартизация растворов титрантов; первичный и вторичный стандарт; коэффициент поправки к концентрации раствора; способы приготовления стандартных растворов; стандартизация раствора.

#### **Задание 2.**

Разобрать примеры решения задач по данной теме.

Примеры решения задач:

#### **Задача 1.**

Сколько  $cm^3$  серной кислоты ( $\rho = 1,837 \text{ г/см}^3$ ) требуется для приготовления  $2,5 \text{ дм}^3$   $0,2 \text{ М}$  раствора?

Решение.

Расчет ведут на основании закона эквивалентов,

$$c_1(1/2H_2SO_4) \cdot V_1 = c_2(1/2H_2SO_4) \cdot V_2,$$

где  $c_1(1/2H_2SO_4)$  и  $c_2(1/2H_2SO_4)$  – молярные концентрации эквивалента концентрированного и разбавленного растворов  $H_2SO_4$ ;  $V_1$  и  $V_2$  – их объемы.

$$c_2(1/2H_2SO_4) = 2c,$$

где  $c$  – молярность кислоты ( $z = 2$ ),

$$c_2(1/2H_2SO_4) = 0,2 \cdot 2 = 0,4 \text{ моль/дм}^3.$$

Для расчета  $c_1(1/2H_2SO_4)$  находим по таблице плотностей



$\rho = 1,837$ , соответствующую ей  $\omega\% = 94$ , подставляем в формулу  $c_1(1/2H_2SO_4) = (\omega\% \cdot \rho \cdot 10) / M(1/2H_2SO_4) = 94 \cdot 1,837 \cdot 10 / 49 = 35,2$  моль/дм<sup>3</sup>.

$$35,2 \cdot V_1 = 0,4 \cdot 2500; V_1 = 28,4 \text{ см}^3.$$

### Задача 2.

В мерную колбу ёмкостью 100 см<sup>3</sup> перенесли 0,6504 г технической щавелевой кислоты, растворили и довели объём раствора до метки. Пипеткой отбирали по 10,00 см<sup>3</sup> полученного раствора и титровали 0,1026 М раствором гидроксида натрия, расход которого в среднем составил 9,85 см<sup>3</sup>. Определите процентное содержание  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  в технической щавелевой кислоте.

Решение.

Вычислим молярную концентрацию эквивалента раствора щавелевой кислоты по закону эквивалентов:

$$c(1/2 H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4) = c(NaOH) \cdot V(NaOH). \\ c(1/2 H_2C_2O_4) = 9,85 \cdot 0,1026 / 10,00 = 0,1011 \text{ моль/дм}^3.$$

Найдем содержание щавелевой кислоты в 100 см<sup>3</sup> раствора:  
 $m = c(1/2 H_2C_2O_4) \cdot M(1/2 H_2C_2O_4) \cdot V = 0,1011 \cdot 63,03 \cdot 0,1 = 0,6372$  г.

Вычислим содержание  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  в %:

0,6504 г соответствует 100 %,

0,6372 г – x %.

$$x\% = (0,6372 \cdot 100) / 0,6504 = 97,97 \%$$

### Задание 3.

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Какой объём 28 %-ного раствора едкого натра ( $\rho = 1,31$  г/см<sup>3</sup>) надо взять для приготовления 3 дм<sup>3</sup> 0,2 М раствора едкого натра.

2. 1 дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты содержит 0,1243 экв  $HCl$ . Какой объем 1  $M$  и раствора  $KOH$  потребуется для нейтрализации 100 см<sup>3</sup> этого раствора?

3. Сколько граммов буры ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) содержит 1 дм<sup>3</sup> раствора  $c(1/2Na_2B_4O_7) = 0,1 M$  ( $M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 380,6$  г/моль)?

4. Определить титр раствора соды  $c(1/2Na_2CO_3) = 1 M$  ( $M(Na_2CO_3) = 106$  г/моль).

5. На нейтрализацию 20 см<sup>3</sup> раствора, содержащего в одном дм<sup>3</sup> 20 г щелочи, было израсходовано 24 см<sup>3</sup> 0,25  $M$  раствора кислоты. Рассчитать эквивалент щелочи.

6. Сколько граммов буры ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) содержится в колбе на 200 см<sup>3</sup>, если на титрование 3 см<sup>3</sup> этого раствора пошло 2,4 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

7. Какую навеску х. ч.  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  нужно взять, чтобы приготовить 500 см<sup>3</sup> раствора, на титрование 20 см<sup>3</sup> которого бы затрачивалось не более 15 см<sup>3</sup> 0,1  $M NaOH$ ?

8. Какую навеску х.ч. соды нужно взять для определения точной концентрации 0,1  $M$  раствора  $HCl$  по методу отдельных навесок при использовании бюретки на 25,0 см<sup>3</sup>?

9. Сколько граммов  $Na_2CO_3$  надо взять, чтобы получить 1 см<sup>3</sup> 0,1  $M$  раствора?

10. Определить нормальность и титр раствора  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  если навеска (2,0197 г) была растворена в мерной колбе на 100,0 см<sup>3</sup>.

#### **Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

#### **Контрольные вопросы**

1. Приготовление и стандартизация растворов титрантов.
2. Первичный и вторичный стандарт.
3. Коэффициент поправки к концентрации раствора.
4. Способы приготовления стандартных растворов.
5. Стандартизация раствора.
6. Ацидиметрическое и алкалиметрическое титрование.

7. Основные рабочие растворы в методе кислотно-основного титрования.

8. Стандартные вещества.

9. Основные и кислотные индикаторы метода. Применение метода.

## **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 12**

### **Тема:**

Решение задач по теме «Вычисление результатов кислотно-основного титрования».

**Цель:** приобретение навыков выполнения вычисления результатов кислотно-основного титрования.

**Продолжительность работы:** 90 мин.

### **Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

### **Краткий теоретический материал:**

Вычисления в титриметрическом анализе основаны на законе эквивалентов.

Расчет объема аликвоты ведут исходя из предполагаемого объема титранта, который должен расходоваться на титрование. Чтобы выполнить требования точности титрования и избежать избыточного расхода титранта его объем обычно берут в пределах от 5 до 15 мл.

Массу навески исследуемого вещества  $m_n$  рассчитывают исходя из содержания анализируемого вещества в сухой пробе  $\omega$ , объема мерной колбы  $V_k$ , в которой предполагается растворять

навеску, концентрации  $c_T$  и объема титранта  $V_T$ , объема аликвоты  $V_a$ .

Индикаторами являются слабые органические кислоты или основания, у которых ионная и молекулярная формы имеют различную окраску. Например, фенолфталеин, метиловый оранжевый.

Каждый индикатор имеет определённый интервал перехода окраски, представляющий собой тот промежуток между двумя значениями pH, в котором изменяется окраска. Величина интервала перехода –  $\Delta pH$ , обычно не превышает двух единиц. Так у фенолфталеина  $\Delta pH = 8-10$ , а у метилоранжа  $\Delta pH = 3,1-4,4$ .

### **Порядок выполнения работы:**

#### **Задания к практической работе:**

##### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Способы выражения концентрации раствора», «Кислотно-основное титрование».

2. Используя рекомендуемую литературу, повторить вопросы: способы выражения концентрации раствора: молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр раствора, титр рабочего раствора по определяемому веществу; массовая доля вещества; фактор эквивалентности; формулы пересчета концентрации растворов; закон эквивалентов.

##### **Задание 2.**

Разобрать примеры решения задач по данной теме.

Примеры решения задач:

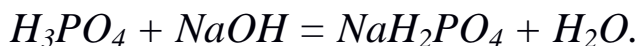
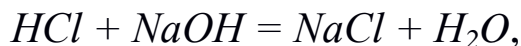
##### **Задача 1.**

Пример 6. В мерную колбу вместимостью  $250,0 \text{ см}^3$  поместили  $10,0 \text{ см}^3$  смеси хлороводородной и ортофосфорной кислот, содержимое довели до метки. В две колбы для титрования поместили по  $15,0 \text{ см}^3$  ( $V_{ал}$ ) полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым израсходовали  $27,4 \text{ см}^3$  ( $V_{Т1}$ ) раствора  $NaOH$  с концентрацией  $0,09678 \text{ моль/дм}^3$ . На нейтрализ-

зацию второй пробы в присутствии фенолфталеина затратили  $33,2 \text{ см}^3$  ( $V_{T2}$ ) раствора  $\text{NaOH}$  той же концентрации. Рассчитать массу хлороводородной и ортофосфорной кислот в исходной смеси.

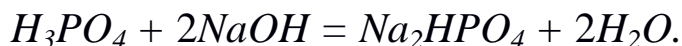
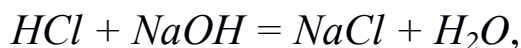
Решение.

При титровании смеси хлороводородной и ортофосфорной кислот раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого протекают реакции:



$V_{T1} = 27,4 \text{ см}^3$ , то есть раствор  $\text{NaOH}$  расходуется на нейтрализацию всей  $\text{HCl}$  и реакцию с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по одной ступени.

При титровании той же смеси в присутствии фенолфталеина титрант расходуется на нейтрализацию всей  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по двум ступеням:



$V_{T2} = 33,2 \text{ см}^3$ . Тогда объем раствора  $\text{NaOH}$ , пошедшего на титрование ортофосфорной кислоты по одной ступени

$$\Delta V = 33,2 - 27,4 = 5,8 \text{ см}^3.$$

По закону эквивалентов определим концентрацию ортофосфорной кислоты в аликвотной части объемом  $15,0 \text{ см}^3$ :

$$\begin{aligned} c_1(\text{H}_3\text{PO}_4) &= c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V_{\text{ал}} = 0,09678 \cdot 5,8 / 15,0 = \\ &= 0,03742 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Такая же концентрация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в мерной колбе объемом  $250,0 \text{ см}^3$ .

Раствор в мерной колбе получен разбавлением  $10,0 \text{ см}^3$  исходного раствора смеси кислот. Тогда концентрация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в исходной анализируемой смеси ( $10,0 \text{ см}^3$ ) равна

$$c_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,03742 \cdot 250,0 / 10,0 = 0,9355 \text{ моль/дм}^3.$$

Значение  $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 97,9952 \text{ г/моль}$ , тогда масса  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в исходной анализируемой смеси равна

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,9355 \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 97,9952 = 0,9168 \text{ г}.$$

Массу  $HCl$  можно рассчитать на основании результатов титрования и в присутствии метилового оранжевого, и в присутствии фенолфталеина.

Объем раствора  $NaOH$ , пошедший на титрование хлороводородной кислоты в присутствии метилового оранжевого

$$V(NaOH) = 27,4 - 5,8 = 21,6 \text{ см}^3.$$

Объем раствора  $NaOH$ , пошедший на титрование хлороводородной кислоты в присутствии фенолфталеина

$$V(NaOH) = 33,2 - 2 \cdot 5,8 = 21,6 \text{ см}^3,$$

то есть численные значения в том и другом случае совпадают.

Затем рассчитаем концентрацию  $HCl$  в аликвотной части объемом  $15,0 \text{ см}^3$

$$c_1(HCl) = 0,09678 \cdot 21,6 / 15,0 = 0,1394 \text{ моль/дм}^3.$$

Такая же концентрация  $HCl$  в мерной колбе объемом  $250,0 \text{ см}^3$ . Тогда концентрация  $HCl$  в исходной анализируемой смеси ( $10,0 \text{ см}^3$ ) составляет

$$c_2(HCl) = 0,1394 \cdot 250,0 / 10,0 = 3,4841 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем массу  $HCl$  в исходной смеси:

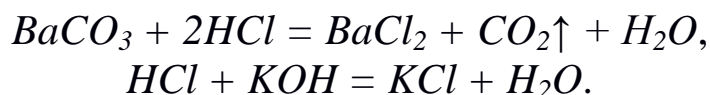
$$m(HCl) = 3,4841 \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 36,461 = 1,2703 \text{ г}$$

## Задача 2.

Навеску технического образца  $BaCO_3$  массой  $0,3197 \text{ г}$  растворили в  $20,0 \text{ см}^3$   $0,2000 \text{ M}$  раствора  $HCl$ . После полного удаления диоксида углерода избыток кислоты оттитровали  $8,6 \text{ см}^3$   $0,09705 \text{ M}$  раствора  $KOH$ . Найти массовую долю (%)  $BaCO_3$  и  $BaO$  в образце.

Решение.

Запишем уравнения протекающих реакций:



При проведении анализа использовали метод обратного титрования, поэтому

$$n(1/2BaCO_3) = n(HCl) - n(KOH).$$

Число молей эквивалента  $BaCO_3$

$$\begin{aligned} n(1/2BaCO_3) &= 0,2000 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} - 0,09705 \cdot 8,6 \cdot 10^{-3} = \\ &= 3,165 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

Тогда масса  $BaCO_3$  равна

$$m(BaCO_3) = n(1/2BaCO_3) \cdot M(1/2BaCO_3),$$

где  $M(1/2BaCO_3)$  – молярная масса эквивалента  $BaCO_3$ .

Подставляя численные значения, получим

$$m(BaCO_3) = 3,165 \cdot 10^{-3} \cdot 98,67 = 0,3123 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю  $BaCO_3$ :

$$\omega(BaCO_3) = 0,3123 / 0,3197 \cdot 100\% = 97,70 \text{ \%}.$$

Массу  $BaO$  рассчитываем аналогично, так как

$$n(1/2BaCO_3) = n(1/2BaO):$$

$$m(BaO) = 3,165 \cdot 10^{-3} \cdot 76,67 = 0,2427 \text{ г.}$$

$$\omega(BaO) = 0,2427 / 0,3197 \cdot 100\% = 75,90 \text{ \%}.$$

### **Задание 3.**

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. В мерную колбу объемом  $250,0 \text{ см}^3$  поместили раствор, содержащий  $NaH_2PO_4$  и  $H_3PO_4$ . Содержимое колбы довели до метки водой. Аликвоту объемом  $15,0 \text{ см}^3$  перенесли в мерную колбу объемом  $100,0 \text{ см}^3$  и содержимое колбы довели до метки водой. В две колбы для титрования поместили по  $10,0 \text{ см}^3$  полу-



ченного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым пошло  $5,6 \text{ см}^3$   $0,1000 \text{ M}$  раствора  $\text{KOH}$ . На титрование второй пробы с фенолфталеином израсходовали  $12,4 \text{ см}^3$  того же титранта. Найти массу  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (г), взятых для анализа.

2.  $25,0 \text{ см}^3$  раствора смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  поместили в мерную колбу на  $100,0 \text{ см}^3$  и содержимое колбы довели до метки водой. На титрование  $20,0 \text{ см}^3$  раствора с метиловым оранжевым затрачено  $12,5 \text{ см}^3$   $0,1000 \text{ M}$  раствора  $\text{KOH}$ . На титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали  $15,4 \text{ см}^3$  того же титранта. Определить концентрацию кислот ( $\text{г/дм}^3$ ) в исходном растворе.

3. Из навески соли  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с примесью  $\text{KHCO}_3$  приготовили раствор объемом  $250,0 \text{ см}^3$ . Аликвоту объемом  $15,0 \text{ см}^3$  перенесли в мерную колбу объемом  $50,0 \text{ см}^3$  и содержимое колбы довели до метки водой. На титрование  $10,0 \text{ см}^3$  полученного раствора с фенолфталеином пошло  $6,7 \text{ см}^3$   $0,1000 \text{ M}$  раствора  $\text{HCl}$ . На титрование такой же пробы с метиловым оранжевым израсходовали  $15,2 \text{ см}^3$   $\text{HCl}$ . Найти массу  $\text{KHCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (г).

4. Навеску технического гидроксида натрия массой  $0,6502 \text{ г}$  растворили в мерной колбе вместимостью  $100,0 \text{ см}^3$ . На титрование  $25,0 \text{ см}^3$  раствора с фенолфталеином израсходовали  $18,4 \text{ см}^3$   $0,2000 \text{ M}$   $\text{HCl}$ , а с метиловым оранжевым –  $18,8 \text{ см}^3$  той же кислоты. Вычислить массовую долю (%)  $\text{NaOH}$  в образце, в котором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  присутствует в качестве примеси.

5. На титрование с фенолфталеином смеси, состоящей из  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$ , массой  $0,2539 \text{ г}$  потребовалось  $9,4 \text{ см}^3$   $0,1998 \text{ M}$  раствора  $\text{HCl}$ . При титровании с метиловым оранжевым на ту же навеску израсходовали  $20,0 \text{ см}^3$  раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  в образце.

6. Пробу экстракционной фосфорной кислоты (содержит  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве примеси) объемом  $5,0 \text{ см}^3$  разбавили до  $250,0 \text{ см}^3$ . На титрование  $15,0 \text{ см}^3$  полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали  $12,1 \text{ см}^3$   $0,1004 \text{ M}$  раствора  $\text{NaOH}$ , а на титрование такой же пробы с фенолфталеином –  $19,2 \text{ см}^3$   $\text{NaOH}$ . Вычислить концентрацию  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакционной массе ( $\text{г/дм}^3$ ).

7. Из навески технического гидроксида натрия массой  $2,0600 \text{ г}$  приготовили  $500,0 \text{ см}^3$  раствора. На титрование  $20,0 \text{ см}^3$



этого раствора с метиловым оранжевым израсходовали  $18,1 \text{ см}^3$   $0,1030 \text{ M}$  раствора  $\text{HCl}$ . В другой аликвоте осадили карбонат-ион в виде  $\text{BaCO}_3$  и на титрование с фенолфталеином израсходовали  $17,6 \text{ см}^3$  раствора  $\text{HCl}$ . Найдите массовые доли (%)  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в образце.

8. Аликвоту  $15,0 \text{ см}^3$  смеси азотной и ортофосфорной кислоты разбавили водой до  $500,0 \text{ см}^3$ . На титрование  $20,0 \text{ см}^3$  этого раствора с метиловым оранжевым израсходовали  $12,8 \text{ см}^3$   $0,09560 \text{ M}$  раствора  $\text{KOH}$ , а на титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали  $20,2 \text{ см}^3$  раствора  $\text{KOH}$ . Вычислить исходную концентрацию каждой кислоты в исходной смеси ( $\text{г/дм}^3$ ).

9. Навеску технического гидроксида натрия (содержит  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в качестве примеси) массой  $2,3425 \text{ г}$  растворили в мерной колбе вместимостью  $200,0 \text{ см}^3$ . На титрование  $5,0 \text{ см}^3$  раствора с фенолфталеином израсходовали  $11,4 \text{ см}^3$  раствора  $\text{HCl}$  с  $T(\text{HCl}/\text{KOH}) = 0,006812 \text{ г/ см}^3$ , а с метиловым оранжевым –  $11,8 \text{ см}^3$  той же кислоты. Вычислить массовую долю (%)  $\text{NaOH}$  в образце.

10.  $20,0 \text{ см}^3$  раствора, содержащего  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , поместили в мерную колбу объемом  $250,0 \text{ см}^3$ . Содержимое колбы довели до метки водой. В две колбы для титрования поместили по  $10,0 \text{ см}^3$  полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым пошло  $10,4 \text{ см}^3$   $0,1000 \text{ M}$  раствора  $\text{KOH}$ . На титрование второй пробы с фенолфталеином израсходовали  $25,0 \text{ см}^3$  того же титранта. Найти массу  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{г}$ ) в исходном растворе.

#### **Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

#### **Контрольные вопросы**

1. Сущность и методы кислотно-основного титрования.
2. Реакции, применяемые в кислотно-основном титровании.
3. Способы титрования.
4. Расчеты, применяемые в титриметрическом анализе.

5. Точка эквивалентности при кислотно-основном титровании и способы ее определения.

6. Кислотно-основные индикаторы, принцип их действия.  
Точка и зона

перехода индикаторов.

7. Кривые кислотно-основного титрования.

8. Выбор индикатора.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 13

### Тема:

Решение задач по теме «Вычисление результатов перманганатометрии и йодометрии».

**Цель:** приобретение навыков выполнения основных химических расчетов по результатам анализа в перманганатометрии и йодометрии.

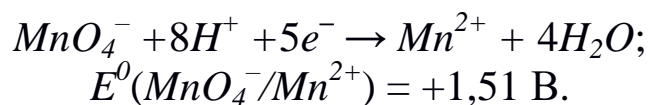
**Продолжительность работы:** 90 мин.

### Материально–техническое оснащение:

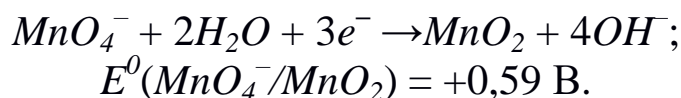
Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

### Краткий теоретический материал:

Перманганатометрическое титрование основано на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата чаще всего в кислой среде в присутствии серной кислоты. Восстановление  $MnO_4^-$  до  $Mn^{2+}$  протекает с присоединением пяти электронов по реакции:



В нейтральной или слабощелочной среде восстановление перманганат-ионов до  $MnO_2$  протекает по уравнению:



В кислой среде молярная масса эквивалента:

$$M(1/z\text{KMnO}_4) = M(1/5\text{KMnO}_4) = 158,0 \cdot 1/5 = 31,61 \text{ г/моль};$$

в нейтральной и слабо щелочной:

$$M(1/z\text{KMnO}_4) = M(1/3\text{KMnO}_4) = 158,0 \cdot 1/3 = 52,68 \text{ г/моль.}$$

Индикатором в перманганатометрии служит титрант, так как перманганат-ионы окрашивают бесцветные растворы в слабо розовый цвет.

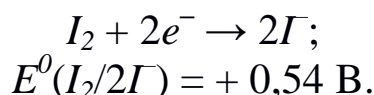
В количественном анализе перманганатометрически определяют:

1) прямым титрованием – восстановители: железо (II), щавелевую кислоту и ее соли, альдегиды, фармакопейные препараты, такие как раствор пероксида водорода, железо восстановленное и др.;

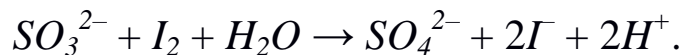
2) обратным титрованием – окислители: железо (III), дихроматы;

3) методом замещения или обратного титрования определяют катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др.

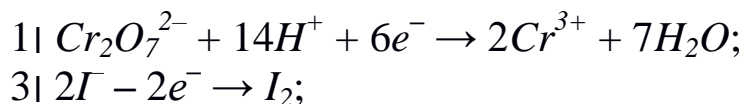
В основе йодометрического метода лежит полуреакция:

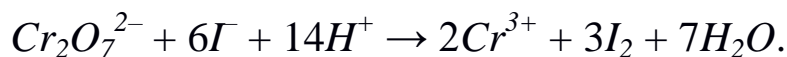


Метод применим как для определения восстановителей, так и окислителей. Например, определение сульфит-иона идет по реакции:

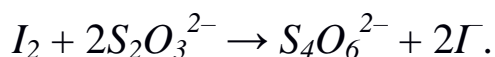
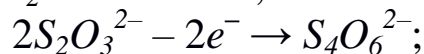
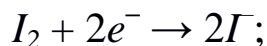


Определение окислителей основано на реакции взаимодействия окислителя с йодид-ионом, но так как нет возможности фиксировать точку эквивалентности, выделившийся йод титруют рабочим раствором тиосульфата натрия, индикатор – крахмал:





$$M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,2 \cdot 1/6 = 49,03 \text{ г/моль}.$$



$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 158,1 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}) = 248,2 \text{ г/моль}.$$

### **Порядок выполнения работы:**

### **Задания к практической работе:**

#### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Окислительно-восстановительные реакции», «Окислительно-восстановительное титрование».

2. Используя рекомендуемую литературу, повторить вопросы: сущность метода окислительно-восстановительного титрования; перманганатометрия (преимущества и недостатки, индикаторы метода, используемые растворы, применение метода); йодометрия (преимущества и недостатки, индикаторы метода, используемые растворы, применение метода).

#### **Задание 2.**

Разобрать примеры решения задач по данной теме.

Примеры решения задач:

#### **Задача 1.**

На навеску оксалата натрия 0,1300 г идет 20,00 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия. Рассчитать  $c(1/5\text{KMnO}_4)$ ,  $T(\text{KMnO}_4)$ ,  $T(\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2)$ .

Решение.

1. Вычислим молярную концентрацию эквивалента раствора перманганата калия:

а)

$$n(1/5KMnO_4) = n(1/2Na_2C_2O_4) = 0,1300 / M(1/2Na_2C_2O_4), \text{ моль};$$

б)

$$c(1/5KMnO_4) = 0,1300 \cdot 1000 / (M(1/2Na_2C_2O_4) \cdot 20,00) = 0,097 \text{ моль/дм}^3.$$

2. Вычислим титр раствора перманганата калия:

а)

$$n(1/5KMnO_4) = n(1/2Na_2C_2O_4) = 0,1300 / M(1/2Na_2C_2O_4), \text{ моль};$$

б)  $0,1300 \cdot 1000 / (M(1/2Na_2C_2O_4)), \text{ г } KMnO_4 \text{ в } 20,00 \text{ см}^3;$

в)

$$T(KMnO_4) = 0,1300 \cdot M(1/5KMnO_4) / (M(1/2Na_2C_2O_4) \cdot 20,00) = 0,003066 \text{ г/см}^3.$$

3. Вычислим титр раствора перманганата калия по пероксиду водорода  $T(KMnO_4 / H_2O_2)$ :

а)

$$n(1/2Na_2C_2O_4) = n(1/2H_2O_2) = 0,1300 / M(1/2Na_2C_2O_4), \text{ моль};$$

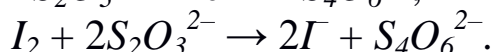
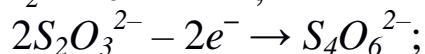
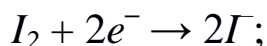
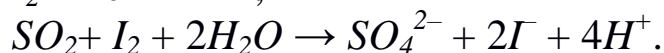
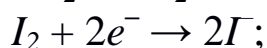
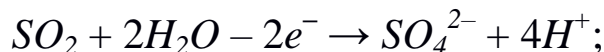
б)

$$T(KMnO_4 / H_2O_2) = 0,1300 \cdot M(1/2H_2O_2) / (M(1/2Na_2C_2O_4) \cdot 20,00) = 0,001650 \text{ г/см}^3.$$

## Задача 2.

При сжигании навески 0,2200 г угля, сера переведена в  $SO_2$ , который поглотили раствором крахмала и сразу оттитровали  $18,50 \text{ см}^3$  раствора йода. Концентрация йода установлена с помощью  $0,0110 \text{ M}$  раствора тиосульфата натрия, причем  $V(Na_2S_2O_3) / V(I_2) = 1,01$ . Вычислить массовую долю серы в угле.

Решение.



Вещества, участвующие в реакции связаны следующими молярными соотношениями:  $S \rightarrow SO_2 \rightarrow I_2 \rightarrow 2I^-$ , следовательно

$$n(1/2I_2) = n(1/2SO_2) = n(1/2S),$$

$$n(1/2S) = C(1/2I_2) \times V(I_2) / 1000, \text{ моль.}$$

$$c(1/2I_2) = c(Na_2S_2O_3) \cdot (V(Na_2S_2O_3) / V(I_2)),$$

$$m(S) = (c(Na_2S_2O_3) \cdot (V(Na_2S_2O_3) \cdot V'(I_2) \cdot M(1/2S)) / 1000V(I_2),$$

где  $V'(I_2) = 18,50 \text{ см}^3$ ,  $M(1/2S) = 16,03 \text{ г/моль}$ .

$$w, \% = (m(S) / m_{\text{нав}}) \cdot 100 =$$

$$= (0,0110 \cdot 1,01 \cdot 18,50 \cdot 16,03 \cdot 100) / (0,2200 \cdot 1000) = 1,50.$$

$$w, \% (S) = 1,50.$$

### **Задание 3.**

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. В мерную колбу объемом  $50,0 \text{ см}^3$  поместили  $20,0 \text{ см}^3$  раствора пероксида водорода и довели содержимое колбы до метки дистиллированной водой. На титрование  $10,0 \text{ см}^3$  этого раствора израсходовано  $10,2 \text{ см}^3$  раствора  $KMnO_4$  с  $T(KMnO_4) = 0,001538 \text{ г/см}^3$ . Найти массовую концентрацию пероксида водорода в исходном растворе ( $\text{г/дм}^3$ ).

2. Навеска технической щавелевой кислоты  $0,2554 \text{ г}$  растворена в мерной колбе объемом  $50,0 \text{ см}^3$ . На титрование аликвоты  $20,0 \text{ см}^3$  израсходовано  $15,5 \text{ см}^3$  раствора  $KMnO_4$  с  $T(KMnO_4/Fe) = 0,007842 \text{ г/см}^3$ . Рассчитать массовую долю (%)  $H_2C_2O_4$  в исследуемом образце.

3. Навеску железной проволоки массой  $0,2662 \text{ г}$  растворили в кислоте и довели объем раствора в мерной колбе до  $100,0 \text{ см}^3$ .  $20,0 \text{ см}^3$  полученного раствора оттитровали  $18,3 \text{ мл}$  раствора  $KMnO_4$  с  $T(KMnO_4/H_2C_2O_4) = 0,001864 \text{ г/см}^3$ . Рассчитать массовую долю (%) железа в исследуемом образце.

4. Какая масса ( $\text{г}$ )  $Na_2C_2O_4$  содержится в образце, растворенном в мерной колбе объемом  $250,0 \text{ см}^3$ , если на титрование

10,0 см<sup>3</sup> этого раствора расходуется 16,7 см<sup>3</sup> 0,01148 М раствора  $KMnO_4$ ?

5. Навеску пергидроля массой 1,2514 г перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 см<sup>3</sup>. На титрование 10,0 см<sup>3</sup> раствора в кислой среде израсходовали 15,8 см<sup>3</sup> раствора  $KMnO_4$  с  $T(KMnO_4/Fe) = 0,001287$  г/см<sup>3</sup>. Вычислить массовую долю (%)  $H_2O_2$  в пергидроле.

6. Навеска технической щавелевой кислоты 1,1243 г растворена в мерной колбе объемом 250,0 см<sup>3</sup>. На титрование аликвоты 25,0 см<sup>3</sup> израсходовано 12,5 см<sup>3</sup> раствора  $KMnO_4$  с  $T(KMnO_4/Ca) = 0,001454$  г/см<sup>3</sup>. Рассчитать массовую долю (%)  $H_2C_2O_4$  в исследуемом образце.

7. Для определения концентрации  $KMnO_4$  использовали стандартный образец, содержащий 14,24 % железа. Рассчитать массу навески образца (г), чтобы на титрование полученного из нее раствора железа (II) было затрачено 10,2 см<sup>3</sup> 0,009324 М раствора  $KMnO_4$ .

8. Какая масса (г) технического оксалата натрия, содержащего 95 %  $Na_2C_2O_4$ , необходима для приготовления 500,0 см<sup>3</sup> раствора, чтобы на титрование аликвоты 10,0 см<sup>3</sup> израсходовать 21,3 см<sup>3</sup> раствора  $KMnO_4$  с  $T(KMnO_4/Ca) = 0,001515$  г/см<sup>3</sup>?

9. Навеску технического препарата формальдегида массой 0,4315 г после растворения поместили в мерную колбу объемом 50,0 см<sup>3</sup> и довели содержимое колбы до метки водой. К аликвоте 10,0 см<sup>3</sup> добавили раствор щелочи и 30,0 см<sup>3</sup> раствора йода с  $T(I_2) = 0,01269$  г/см<sup>3</sup>. После завершения реакции раствор подкислили и на титрование избытка йода в присутствии крахмала израсходовали 10,3 см<sup>3</sup> раствора  $Na_2S_2O_3$  с  $T(Na_2S_2O_3) = 0,01163$  г/см<sup>3</sup>. Рассчитать массовую долю (%) формальдегида в анализируемом препарате.

10. Пробу фруктового напитка объемом 100,0 см<sup>3</sup> подкислили 6 моль/дм<sup>3</sup> серной кислотой, добавили 20,0 см<sup>3</sup> 0,002095 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $I_2$  и выдержали для полного окисления аскорбиновой кислоты  $C_6H_8O_6$ . Избыток непрореагировавшего йода восстановили 15,0 см<sup>3</sup> 0,02015 моль/дм<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия. На титрование избытка  $Na_2S_2O_3$  затратили 13,4 см<sup>3</sup> 0,02095 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $I_2$ . Определить концентрацию (мг/дм<sup>3</sup>) аскорбиновой кислоты ( $M = 176,13$  г/моль) в напитке.



**Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

**Контрольные вопросы**

1. Какие вещества применяют для установки характеристик раствора  $KMnO_4$ ? Напишите уравнения реакций стандартизации раствора  $KMnO_4$ .
2. Какие процессы протекают в свежеприготовленном растворе перманганата калия?
3. Какие вещества можно определять прямым перманганатометрическим титрованием?
4. Используя метод полуреакций, составьте уравнение реакции восстановления перманганат – иона в кислой среде. Как рассчитать эквивалент  $MnO_4^-$  в данном случае?
5. Используя метод полуреакций, составьте уравнение реакции восстановления перманганат – иона в нейтральной среде. Как рассчитать эквивалент  $MnO_4^-$  в данном случае?
6. Используя метод полуреакций, составьте уравнение реакции восстановления перманганат – иона в щелочной среде. Как рассчитать эквивалент  $MnO_4^-$  в данном случае?
7. Запишите реакцию, лежащую в основе метода йодометрии.
8. В каких случаях метод йодометрии применяется для определения окислителей, а в каких – для определения восстановителей? Приведите примеры.
9. Когда в йодометрии применяют метод обратного титрования? В чем он состоит?
10. Какой способ титрования применяют в йодометрии для определения окислителей? Опишите его.



## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 14

### Тема:

Решение задач по теме «Вычисление результатов осадительного титрования»

**Цель:** приобретение навыков выполнения основных химических расчетов по результатам анализа осадительного титрования.

**Продолжительность работы:** 90 мин.

### Материально–техническое оснащение:

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

### Краткий теоретический материал:

Метод осадительного титрования основан на применении в титриметрии реакций осаждения. Требования к реакциям, предъявляемые в данном методе, сильно ограничивают количество пригодных к использованию реакций осаждения.

Недостатки реакций осаждения в титриметрии:

- обратимость процесса осаждения;
- незначительная скорость многих реакций;
- побочные явления при образовании осадка;
- трудности при фиксировании точки эквивалентности.

Образующийся осадок должен иметь очень малую растворимость, например для бинарного соединения величина произведения растворимости осадка должна быть не больше  $10^{-10}$ – $10^{-8}$ .

Выпадение осадка в процессе титрования должно происходить быстро, без образования коллоидных или пересыщенных растворов.

Известны следующие методы осадительного титрования:

Аргентометрическое титрование (аргентометрия): титрант – раствор  $AgNO_3$ . Он образует осадки с ионами галогенидов ( $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgI$ ), тиоцианатов ( $AgSCN$ ) и цианидов ( $AgCN$ ), для определения которых и используется.

Ртутнометрическое титрование (ртутиметрия): титрант – раствор  $Hg_2(NO_3)_2$ . Метод применяют для определения ионов галогенидов (осадки  $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg_2I_2$ ,  $Hg_2Br_2$ ), тиоцианатов (осадок  $Hg_2(SCN)_2$ ).

Сульфатометрическое титрование (сульфатометрия): титранты – растворы  $H_2SO_4$  и  $BaCl_2$ . Используют для определения сульфат-ионов и ионов солей бария (осадок  $BaSO_4$ ).

Для определения конечной точки титрования с использованием реакций осаждения применяют разные индикаторы. В качестве индикатора часто используется насыщенный раствор железозаммонийных квасцов.

### **Порядок выполнения работы:**

### **Задания к практической работе:**

#### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Методы комплексообразования и осаждения».

2. Используя рекомендуемую литературу, повторить вопросы: условия применения осадительного титрования; индикаторы осадительного титрования: осадительные индикаторы, металлохромные индикаторы, адсорбционные индикаторы; аргентометрия (метод Мора, метод Фаянса); тиоцианометрия; сульфатометрия; ртутнометрия.

#### **Задание 2.**

Разобрать примеры решения задач по данной теме.

Примеры решения задач:

#### **Задача 1.**

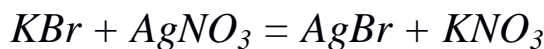
Вычислить  $pBr$  и  $pAg$  при титровании  $100\text{ см}^3$   $0,1\text{ моль/дм}^3$  раствора  $KBr$   $0,1\text{ моль/дм}^3$  раствором  $AgNO_3$ , если добавлено

а)  $99\text{ см}^3$ , б)  $100\text{ см}^3$ , в)  $110\text{ см}^3$  титранта.

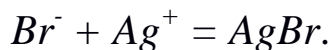
$$\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}.$$

Решение.

Титрование основано на реакции:



или в ионном виде:



В растворе над осадком в любой момент титрования имеются ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$ . Раствор над осадком является насыщенным, поэтому, зная ПР образующейся соли  $\text{AgBr}$  и концентрацию реагирующих веществ, можно вычислить изменения концентраций ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  в различные моменты титрования.

а) в данной точке в избытке остается  $1 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{KBr}$ , т.е.  $0,1 \cdot 1 \text{ ммоль-экв.}$

Общий объем раствора равен  $100 + 99 = 199 \text{ см}^3$ .

Концентрация  $\text{Br}^-$  составит  $\text{ммоль/см}^3$  или  $\text{моль/дм}^3$ ,

$$p\text{Br} = -\lg[\text{Br}^-] = -\lg(0,1 / 199) = 3,3.$$

Концентрацию  $\text{Ag}^+$  вычисляют из  $\text{ПР}_{\text{AgBr}}$

$$[\text{Ag}^+] = \text{ПР}_{\text{AgBr}} / [\text{Br}^-] = 7,7 \cdot 10^{-13} \cdot 199 / 0,1 = 1,53 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

$$p\text{Ag} = 8,8.$$

б) В точке эквивалентности  $\text{ПР}_{\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 7,7 \cdot 10^{-13}$ .  
Отсюда:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = (\text{ПР}_{\text{AgBr}})^{1/2} = 8,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$

$$p\text{Ag} = p\text{Br} = 6,1.$$

в) В присутствии избытка  $\text{AgNO}_3$  концентрацию  $\text{Br}^-$ -ионов находим из  $\text{ПР}_{\text{AgBr}}$

$$[\text{Br}^-] = \text{ПР}_{\text{AgBr}} / [\text{Ag}^+],$$

$$\text{где } [\text{Ag}^+] = 10 \text{ см}^3 \cdot 0,1 / 210 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{Br}^-] = 7,7 \cdot 10^{-13} / 4,8 \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3.$$

$$pBr = 9,8, pAg = 2,3.$$

### Задача 2.

0,5020 г анализируемого вещества, содержащего бром, растворили в воде и прибавили 50,00 см<sup>3</sup> 0,1101 М раствора  $AgNO_3$ . Избыток  $AgNO_3$  оттитровали 10,40 см<sup>3</sup> раствора  $NH_4CNS$  концентрации 0,1158 моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитать процентное содержание брома в анализируемом веществе.

Решение.

В задаче использован метод аргентометрии (Фольгарда), обратное титрование. Закон эквивалентов записывается как

$$\begin{aligned} n(AgNO_3) &= n(Br) + n(NH_4CNS) \\ n(Br) &= n(AgNO_3) - n(AgNO_3) \\ n(Br) &= (0,1101 \cdot 50 / 1000) - (0,1158 \cdot 10,40 / 1000) = \\ &= 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

$$M(Br) = 79,92 \text{ г/моль,}$$

$$w, \% = (4,3 \cdot 10^{-3} \cdot 79,92 \cdot 100) / 0,5020 = 68,48\%$$

### Задание 3.

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте молярную концентрацию  $Hg_2(NO_3)_2$ , если на титрование 0,1050 г  $NaCl$  прошло 20,00 см<sup>3</sup> раствора  $Hg_2(NO_3)_2$ .

2. К навеске хлоридов массой 0,2266 г прибавлено 30 см<sup>3</sup> 0,1121 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $AgNO_3$ . Избыток раствора нитрата серебра оттитровали 6,50 см<sup>3</sup> 0,1158 моль/дм<sup>3</sup>  $NH_4CNS$ . Рассчитайте массовую долю хлора в анализируемом веществе.

3. Пестицид массой 0,510 г разложили сплавлением с карбонатом натрия и выщелачиванием плава горячей водой. Фторид, содержащийся в пробе осадил в виде  $PbClF$  добавлением  $HCl$  и  $Pb(NO_3)_2$ . Осадок отфильтровали, промыли и растворили в азотной кислоте. Хлорид-ион осадил добавлением 50,00 см<sup>3</sup> 0,200 моль/дм<sup>3</sup> раствора нитрата натрия. Осадок  $AgCl$  покрыли

слоем нитробензола. Избыток  $AgNO_3$  оттитровали, затратив  $7,42\text{ см}^3$   $0,176\text{ моль/дм}^3$  раствора  $NH_4SCN$ . Рассчитайте массовую долю  $F$  и  $Na_2SeF_6$  в пробе.

4. Для приготовления  $200\text{ см}^3$  раствора хлорида натрия взята навеска  $0,1228\text{ г}$ . На титрование  $5\text{ см}^3$  раствора хлорида натрия израсходовано  $5,18\text{ см}^3$  раствора нитрата серебра. Вычислите молярную концентрацию раствора нитрата серебра, его титр и титр по  $NaCl$ .

5. На титрование  $10\text{ см}^3$  раствора нитрата серебра с молярной концентрацией  $0,098\text{ моль/дм}^3$  пошло  $9,5\text{ см}^3$  раствора роданида аммония. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора роданида аммония.

6. К определяемому раствору прилили  $25\text{ см}^3$  раствора нитрата серебра с молярной концентрацией  $0,0505\text{ моль/дм}^3$ . На титрование избытка раствора нитрата серебра пошло  $10\text{ см}^3$  раствора роданида калия с молярной концентрацией  $0,05\text{ моль/дм}^3$ . Рассчитайте массу хлорида натрия в исследуемом растворе.

7. Навеску химически чистого хлорида натрия массой  $0,1108\text{ г}$  оттитровали  $18,75\text{ см}^3$  раствора нитрата серебра. Вычислите молярную концентрацию титранта и титриметрический фактор пересчета по  $Br^-$ .

8. Навеску пробы, содержащей хлорид и нитрат калия, массой  $2,4976\text{ г}$  растворили в мерной колбе вместимостью  $200,0\text{ см}^3$ . К  $15,00\text{ см}^3$  полученного раствора добавили  $25,00\text{ см}^3$  раствора нитрата серебра с титром  $0,01925\text{ г/см}^3$ . После отделения осадка фильтрат был оттитрован  $14,54\text{ см}^3$  раствора тиоцианата калия,  $c(KSCN) = 0,1000\text{ моль/дм}^3$ . Вычислите массовую долю хлорид-ионов в пробе.

9. Навеску препарата бромида натрия массой  $0,1003\text{ г}$  оттитровали по методу Мора. Вычислить массовую долю  $NaBr$  в препарате, если на титрование израсходовано  $19,24\text{ см}^3$  раствора нитрата серебра,  $c(AgNO_3) = 0,05025\text{ моль/дм}^3$ .

10. На титрование  $10,00\text{ см}^3$  раствора хлорида натрия по методу Мора затрачено  $15,48\text{ см}^3$  раствора нитрата серебра,  $T(AgNO_3) = 0,01702\text{ моль/дм}^3$ . Вычислите титр хлорида натрия.

**Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

**Контрольные вопросы**

1. Какие требования предъявляются к реакциям, используемым в методах осадительного титрования.
2. В чем сущность определения галогенидов методом Мора. Индикатор метода. Условия титрования.
3. Определение галогенид-ионов методом Фаянса-Ходакова.
4. Определение галогенидов, тиоцианатов методом Фольгарда. Индикатор метода. Условия титрования.
5. Как проводят стандартизацию раствора аммония тиоцианата?
6. Почему в методах Мора и Фольгарда рекомендуется титровать медленно при энергичном перемешивании в отличие от метода Фаянса-Ходакова?
7. Почему определение хлоридов по методу Мора необходимо проводить в нейтральной или слабощелочной среде?
8. Почему определение йодидов по методу Фаянса-Ходакова нельзя проводить в сильноокислой среде?
9. В какой среде определяют бромиды по методу Фольгарда? Объясните почему?
10. Напишите формулу, по которой рассчитывают содержание калия бромида в растворе по методу Фольгарда.

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 15****Тема:**

Решение задач по теме «Вычисление результатов комплексонометрических определений».

**Цель:** приобретение навыков выполнения основных химических расчетов по результатам комплексонометрических определений.

**Продолжительность работы:** 90 мин.

**Материально–техническое оснащение:**

Кабинет «Химических дисциплин», оснащенный посадочными местами по количеству обучающихся; рабочим местом преподавателя; справочным материалом; методическими указаниями, доской.

**Краткий теоретический материал:**

Комплексонометрическое титрование - метод, основанный на использовании реакций образования комплексных соединений катионов металлов с комплексоном. Для определения конечной точки титрования используют металлохромные индикаторы или органические вещества, образующие окрашенные комплексы с катионами определяемых металлов.

Известны следующие четыре способа проведения комплексонометрического титрования – прямое титрование, обратное титрование (по остатку), титрование по способу вытеснения (замещения), косвенное титрование.

Расчеты в комплексонометрии можно проводить по закону эквивалентов, как это делается в других методах титрования. При этом следует учитывать, что при взаимодействии иона металла в любой степени окисления с комплексом (ЭДТА) выделяется два иона водорода, поэтому факторы эквивалентности ЭДТА и иона металла, независимо от его заряда, всегда равны 1/2.

Уравнение материального баланса в этом случае в соответствии с законом эквивалентов выглядит следующим образом:

$$n(1/2M^{n+}) = n(1/2H_2Y^{2-})$$

Поскольку по уравнению реакции на 1 моль металла всегда приходится 1 моль комплекса, то расчеты можно производить также исходя из равенства числа моль или миллимоль, учитывая при необходимости стехиометрические коэффициенты.

При обратном титровании уравнение материального баланса имеет вид:

$$n(H_2Y^{2-}) = n(M^{n+}) + n(M'^{n+})$$

или через эквиваленты:



$$n(1/2H_2Y^{2-}) = n(1/2M^{n+}) + n(1/2M'^{n+})$$

Уравнение материального баланса, связывающее количество определяемого вещества и титранта, в заместительном титровании аналогично прямому титрованию.

При комплексонометрическом титровании массу определяемого вещества (г) можно вычислить по формуле

$$m = \frac{(V_1 V_k c_1 M)}{(V_2 \cdot 1000)}$$

где  $V_1$  – объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование;

$V_2$  – объем анализируемого раствора (аликвотная часть);

$c$  – молярная концентрация ЭДТА;

$M$  – молярная масса определяемого вещества;

$V_k$  – объем мерной колбы, из которой отбирали аликвотную часть.

Комплексонометрическое титрование применяется главным образом для определения катионов многих металлов, образующих устойчивые комплексонаты. В частности, прямым комплексонометрическим титрованием определяют содержание в лекарственных препаратах магния, кальция, цинка, свинца, висмута, а методом обратного титрования – алюминий.

### **Порядок выполнения работы:**

#### **Задания к практической работе:**

##### **Задание 1.**

1. Повторить лекционный материал по теме «Методы комплексообразования и осаждения».

2. Используя рекомендуемую литературу, повторить вопросы: комплексонометрия; типы комплексонов; индикаторы комплексонометрии; применение комплексонометрии; приготовление и стандартизация раствора трилона Б.

##### **Задание 2.**

Разобрать примеры решения задач по данной теме.



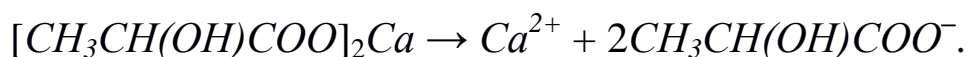
Примеры решения задач:

### Задача 1.

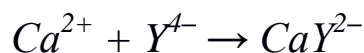
10,00 мл раствора лактата кальция  $[CH_3CH(OH)COO]_2Ca$  оттитровали 20,45 см<sup>3</sup> 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> раствором трилона Б в присутствии аммиачного буфера. Вычислите титр ионов кальция в анализируемом растворе.

Решение.

Лактат кальция в растворе диссоциирует:



Ионы кальция титруются ЭДТА:



$$f_{\text{экв}}(Ca^{2+}) = f_{\text{экв}}(\text{ЭДТА}) = 1$$

Титрование прямое, метод пипетирования, поэтому

$$\begin{aligned} c(Ca^{2+}) &= c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) / V([CH_3CH(OH)COO]_2Ca) = \\ &= 0,1000 \cdot 20,45 \cdot 10^{-3} / 10,00 \cdot 10^{-3} = 0,2045 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Рассчитываем титр ионов кальция в растворе лактата кальция:

$$\begin{aligned} T(Ca^{2+}) &= c(Ca^{2+}) \cdot M(Ca^{2+}) / 10^3 = \\ &= 0,2045 \cdot 40,08 / 10^3 = 8,196 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

### Задача 2.

Определить содержание  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , г/дм<sup>3</sup>, если к 10,00 см<sup>3</sup> этого раствора добавлено 50,00 см<sup>3</sup> 0,1000 М раствора  $Pb(NO_3)_2$ , избыток  $Pb(NO_3)_2$  оттитрован 10,00 см<sup>3</sup> 0,0900 М раствора трилона Б.

Решение.

Задача на титрование по остатку. Закон эквивалентов в этом случае можно записать с использованием молярной концентрации трилона Б, и учесть, что это косвенный метод и сульфат натрия определяется по осадку  $PbSO_4$ . Тогда:

$$n(Pb(NO_3)_2) = n(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) + n(\text{трилон Б}).$$

Учитывая аликвоту, получаем:

$$\begin{aligned}
 m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= \\
 &= ((50,00 \cdot 0,1000 - 10,00 \cdot 0,0900) / 1000) \cdot (1000 / 10) \cdot 322,3 = \\
 &= 132,1 \text{ г/дм}^3.
 \end{aligned}$$

### **Задание 3.**

Самостоятельно решить задачи по данной теме из приведенного ниже перечня.

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. К 20,00 см<sup>3</sup> раствора, содержащего алюминий, добавили 50,00 см<sup>3</sup> 0,01018 М ЭДТА при pH = 5 и раствор прокипятили для образования комплекса  $\text{AlY}^-$ . Избыток ЭДТА оттитровали 16,75 см<sup>3</sup> 0,020 М  $\text{CuSO}_4$  ( $K=1,004$ ). В качестве индикатора использовали 1-(2-пиридилазо)-нафтол-2 (ПАН). Вычислить концентрацию ионов алюминия в растворе (г/дм<sup>3</sup>).

2. Навеска нитрата магния растворена в 100,0 см<sup>3</sup> мерной колбе. На титрование 10,0 см<sup>3</sup> этого раствора израсходовано 22,5 см<sup>3</sup> 0,0500 М раствора ЭДТА. Найти массу (г) нитрата магния в колбе.

3. Навеска технического хлорида магния 2,5470 г растворена в мерной колбе объемом 250,0 см<sup>3</sup>. На титрование аликвоты 10,0 см<sup>3</sup> израсходовано 15,5 см<sup>3</sup> 0,0500 М раствора ЭДТА. Рассчитать массовую долю (%) хлорида магния в исследуемом образце.

4. Какая навеска металлического цинка (степень чистоты 99,99%) растворена в мерной колбе объемом 200,0 см<sup>3</sup>, если на титрование аликвоты 15,0 см<sup>3</sup> этого раствора израсходовано 13,5 см<sup>3</sup> 0,0500 М раствора ЭДТА?

5. Раствор хлорида кальция оттитрован 18,8 см<sup>3</sup> 0,0500 М раствора ЭДТА в присутствии мурексида. Найти массу кальция в исходном растворе.

6. Сколько граммов меди в растворе, на титрование которого израсходовано 16,7 см<sup>3</sup> 0,02500 моль/дм<sup>3</sup> раствора ЭДТА?

7. Какую навеску (г) цинковой руды, содержащей около 15 % цинка, следует взять для анализа, чтобы после растворения цинк был оттитрован  $20,2 \text{ см}^3$   $0,02578 \text{ М}$  раствора ЭДТА?

8. Какова массовая доля (%) свинца в сплаве, если навеску сплава  $2,8857 \text{ г}$  растворили и раствор довели до метки водой в мерной колбе объемом  $250,0 \text{ см}^3$ , а затем  $25,0 \text{ см}^3$  этого раствора оттитровали  $12,8 \text{ см}^3$   $0,05000 \text{ М}$  раствора ЭДТА?

9. Навеска технического образца хлорида стронция  $3,7510 \text{ г}$  растворена в  $200,0 \text{ см}^3$  мерной колбе. На титрование  $10,0 \text{ см}^3$  этого раствора израсходовано  $22,5 \text{ см}^3$   $0,0500 \text{ М}$  раствора ЭДТА. Найти массовую долю (%) хлорида стронция в исследуемом образце.

10. Навеска известняка массой  $1,2000 \text{ г}$  растворена в  $100,0 \text{ см}^3$  мерной колбе. На титрование  $20,00 \text{ см}^3$  этого раствора в присутствии аммиачного буфера затратили  $21,25 \text{ см}^3$   $0,05140 \text{ М}$  ЭДТА, а на титрование такой же аликвоты в присутствии  $\text{NaOH}$  израсходовали  $6,80 \text{ см}^3$  раствора ЭДТА. Вычислить массовую долю (%)  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в известняке.

#### **Задание 4.**

Оформить отчет по практической работе. Ответить на предложенные контрольные вопросы.

#### **Контрольные вопросы**

1. На чем основано комплексометрическое титрование?
2. Определяемые объекты в комплексометрии.
3. Что такое комплексоны?
4. Объясните образование внутрикомплексной соли между комплексоном III и металлом.
5. Что такое металлоиндикаторы? Приведите примеры.
6. На примере определения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  комплексометрическим методом объясните сущность метода и переход окраски раствора.
7. Перечислите требования, предъявляемые к реакциям комплексообразования в титриметрическом анализе.
8. Катионы каких металлов можно определить методом комплексометрического титрования?

9. В каком случае в комплексонометрическом титровании используют метод обратного титрования?

10 Напишите в общем виде уравнения реакций взаимодействия ЭДТА с двух- и трехзарядными катионами металлов.

## **ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ**

Содержание дисциплины «Аналитическая химия» распределяется между лекционной и практической частями на основе принципа дополнительности: лекции, практические и лабораторные занятия не дублируют друг друга.

Лабораторные работы включают в себя выполнение учебного лабораторного эксперимента для приобретения опыта планирования, постановки и обработки данных химического эксперимента. Согласно рабочей программе дисциплины «Аналитическая химия» на самостоятельную работу студентам выделяется 32 час. В течение этого времени студенты самостоятельно изучают учебную, научную и периодическую литературу. Они имеют возможность обсудить прочитанное с преподавателем дисциплины во время плановых консультаций, с другими студентами во время лабораторных занятий, а также на лекциях, задавая уточняющие вопросы лектору.

В течение изучения курса выполняется следующие виды самостоятельной работы студентов:

1. Подготовка и оформление лабораторных работ.
2. Выполнение домашних заданий.
3. Подготовка к практическим занятиям.

Студентам необходимо готовиться к каждой лекции и лабораторному занятию. Итоговая форма контроля учебной дисциплины – экзамен, к которому допускаются студенты, выполнившие все виды самостоятельной подготовки и отчитавшиеся по ним перед преподавателем.

### **1. Подготовка и оформление лабораторных работ**

Студенты выполняют лабораторные работы по графику учебного процесса. Студенты должны приходить на лабораторную работу заранее подготовленными: иметь при себе методиче-

ские указания к лабораторной работе и тетрадь для лабораторных работ.

Отчет по лабораторной работе заполняется студентом в ходе выполнения лабораторного практикума. Содержание отчета имеется в методических указаниях к лабораторной работе.

Перед выполнением лабораторной работы студенты должны получить к ней допуск. Для допуска требуется знание теоретических основ выполняемой работы в пределах данных методических указаний, хода ее выполнения, порядка записи и обработки результатов измерений и вычисления погрешностей, наличие протокола ведения эксперимента, содержащего необходимые исходные данные и таблицы для записи экспериментальных данных.

Для выполнения экспериментов после получения допуска студент получает от преподавателя индивидуальное задание. Полученные результаты эксперимента должны быть сразу занесены в отчет. В конце работы экспериментальные данные предъявляются преподавателю.

Протокол является неотъемлемой частью отчета и должен быть подписан преподавателем с указанием даты выполнения работы. Отчет без подписанного протокола на проверку не принимается. Отчет по лабораторной работе сдается преподавателю не позднее начала следующей лабораторной работы. Отчет должен быть оформлен в соответствии с индивидуальным заданием согласно методическим указаниям к конкретной работе. Преподаватель проверяет отчет и может вернуть его для исправления ошибок, либо для переделки лабораторной работы. Принятый отчет подлежит защите. На защите требуется знание теоретического материала по данной работе и хода эксперимента.

## **2. Подготовка к практическим занятиям**

Целью практических занятий ставится приобретение навыков выполнения основных химических расчетов. Для подготовки к практическим занятиям рекомендуется ознакомиться с материалом соответствующего практического занятия по конспектам лекций, учебникам и учебным пособиям. На практические занятия следует приносить конспекты лекций, методические указания для самостоятельной работы, средства вычислительной техники.

### **3. Домашние задания**

В процессе изучения дисциплины студент должен выполнять домашние задания – оформление отчетов по практическим и лабораторным работам, повторение лекционного материала, углубленного изучения отдельных вопросов, самостоятельное решение задач для закрепления материала. Решения задач должны быть кратко и точно обоснованы. При решении задач следует приводить весь ход решения и математические преобразования. Каждая работа аккуратно оформляется. Обязательно подписать номер задачи, полное и краткое условия задачи. Задачи приводятся в том порядке, в котором они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны и представлены преподавателю для проверки. Если домашняя работа не зачтена, то нужно исправить решение в соответствии с указаниями преподавателя, и подать работу на повторную проверку.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

### *Основная литература*

1. Александрова, Э. А. Аналитическая химия в 2 книгах. книга 1. химические методы анализа: учебник и практикум для СПО / Александрова Э. А., Гайдукова Н. Г.. – Москва : Юрайт, 2020. – 537 с. – URL: <https://urait.ru/book/analiticheskaya-himiya-v-2-knigah-kniga-1-himicheskie-metody-analiza-450743> (дата обращения: 09.06.2024). – Текст : электронный.

2. Подкорытов, А. Л. Аналитическая химия. окислительно-восстановительное титрование.: учебное пособие для СПО / Подкорытов А. Л., Неудачина Л. К., Штин С. А.. – Москва : Юрайт, 2020. – 60 с. – URL: <https://urait.ru/book/analiticheskaya-himiya-okislitelno-vosstanovitelnoe-titrovanie-453445> (дата обращения: 09.06.2024). – Текст : электронный.

### *Дополнительная литература*

1. Никитина, Н. Г. Аналитическая химия: учебник и практикум для СПО / Никитина Н. Г., Борисов А. Г., Хаханина Т. И. ; Под ред. Никитиной Н.Г.. – Москва : Юрайт, 2020. – 394 с. – URL: <https://urait.ru/book/analiticheskaya-himiya-450685> (дата обращения: 09.06.2024). – Текст : электронный.

2. Борисов, А. Н. Аналитическая химия. расчеты в количественном анализе: учебник и практикум для СПО / Борисов А. Н., Тихомирова И. Ю.. – Москва : Юрайт, 2020. – 146 с. – URL: <https://urait.ru/book/analiticheskaya-himiya-raschety-v-kolichestvennom-analize-466974> (дата обращения: 09.06.2024). – Текст : электронный.

### *Профессиональные базы данных и информационные справочные системы*

1. Электронная библиотечная система «Университетская библиотека онлайн» <http://biblioclub.ru/>

2. Электронная библиотека КузГТУ  
<https://library.kuzstu.ru/index.php/punkt-2/podrazdel-21>

3. Электронная библиотека «Академия» <https://academia-library.ru/catalogue/4831/>
4. Электронная библиотечная система «Юрайт» <https://urait.ru/>
5. Электронная библиотечная система «Znanium» <https://new.znanium.com/my/documents>