

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КУРГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической и прикладной химии

ХИМИЯ
(РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА И ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ;
ХИМИЯ ВОДЫ)

Методические указания к самостоятельной подготовке и выполнению лабораторных работ, вопросы и задачи для подготовки к рубежному контролю знаний для студентов направлений 5.03.06, 13.03.02, 15.03.01, 15.03.04, 15.03.01, 20.03.01, 23.03.01, 23.03.03 23.05.03, 27.03.01, 27.03.04 и специальностей 23.05.01, 23.05.02

Курган 2018

Кафедра физической и прикладной химии

Дисциплина: «Химия» (направления 5.03.06, 13.03.02, 15.03.01, 15.03.04, 15.03.01, 20.03.01, 23.03.01, 23.03.03 23.05.03, 27.03.01, 27.03.04, и специальностей 23.05.01, 23.05.02)

Составила: канд. хим. наук, доцент Г.В. Иванцова

Утверждены на заседании кафедры «30» декабря 2016 г.

Рекомендованы методическим советом университета « 17 » декабря 2015 г.

ВВЕДЕНИЕ

Самостоятельная работа студентов по теме: «Растворы электролитов и гидролиз солей» может осуществляться в следующих формах:

- подготовка к лекционным, лабораторным и практическим занятиям по теме;
- изучение учебного материала, вынесенного на самостоятельную подготовку при отсутствии лекций по отдельным разделам данной темы;
- подготовка ответов на контрольные вопросы;
- подготовка к выполнению тестовых заданий.

Студентам предлагается в первую очередь изучить рекомендованную литературу, усвоить цели и задачи предстоящих практической и учебной экспериментальной работ. Для облегчения усвоения изучаемого материала и заострения внимания на отдельных трудных и важных проблемах в методических указаниях приводится список контрольных вопросов и кратких ответов на них.

Для успешного и своевременного выполнения лабораторной работы студентам предлагается заранее:

- прочитать и понять цель и задание по выполнению работы и записать в лабораторный журнал;
- изучить описание экспериментальной части работы;
- выписать необходимые уравнения реакций и формулы для расчета;
- оформить таблицы;
- сделать выводы по данной работе.

1 ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

1. Некоторые вещества, называемые электролитами, обладают способностью при растворении в соответствующих растворителях, например, в воде, в результате взаимодействия распадаться на противоположно заряженные частицы – ионы. Положительно заряженные ионы называются катионами, к ним относятся ионы водорода (H^+) и ионы металлов, например, Mg^{2+} , Fe^{3+} . Отрицательно заряженные ионы называются анионами, к ним относятся гидроксид ион (OH^-) и ионы кислотных остатков, например, Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Распад электролитов на ионы называется электролитической диссоциацией, отсюда и теория Аррениуса называется теорией электролитической диссоциации. С точки зрения теории электролитической диссоциации кислоты – это электролиты, диссоциирующие на катионы водорода и анионы кислотного остатка; основания – на основные остатки и гидроксид ионы, а соли – на катионы металлов и анионы кислотных остатков. Процесс электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями следующим образом:



2. Электролиты при растворении часто распадаются на ионы не полностью, только определенная часть растворенных молекул присутствует в виде ионов. Доля молекул, распавшихся в состоянии равновесия на ионы, отвечает степени электролитической диссоциации и обозначается греческой буквой α . Степень электролитической диссоциации равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу растворенных молекул (N)

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

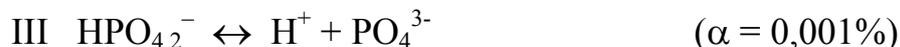
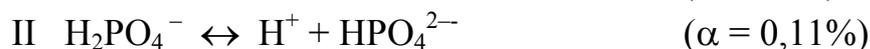
Она выражается в долях или процентах. Степень электролитической диссоциации зависит от природы веществ, температуры, концентрации.

Если вещество не диссоциирует на ионы ($\alpha = 0$), то оно не будет электролитом, например, сахар или глюкоза. Если α близка к единице, то

$n \approx N$ и соединение является сильным электролитом. К сильным электролитам относятся почти все соли, щелочи: KOH, NaOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ и многие неорганические кислоты: HJ, HNO₃, H₂SO₄ и др.

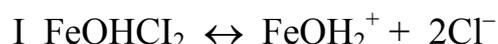
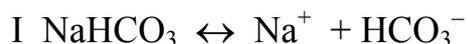
Для многих химических соединений $0 < \alpha \ll 1$, а, следовательно, $n \approx N$, и они будут слабыми электролитами. К слабым электролитам относится большинство органических кислот, а из важнейших неорганических соединений к ним принадлежат: H₂CO₃, H₂SO₃, H₂S, HCN, H₂SiO₃, NH₄OH.

Некоторую особенность представляет диссоциация многоосновных кислот и оснований: молекулы их диссоциируют ступенчато. Так диссоциация ортофосфорной кислоты H₃PO₄ протекает согласно следующим уравнениям:



Как видно из приведенных цифр, относящихся к 0,1н раствору H₃PO₄, наиболее сильно происходит диссоциация по первой ступени, слабее – по второй и ничтожно мало по третьей ступени.

Также ступенчато диссоциируют основные и кислые соли, например,



Однако, вторичная диссоциация почти не имеет место.

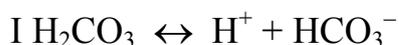
Теория электролитической диссоциации связывает качественные изменения, наблюдающиеся в растворе с изменением концентрации, со степенью диссоциации. Поэтому степень электролитической диссоциации является одной из количественных характеристик раствора электролита.

Другой количественной характеристикой является константа диссоциации. Так как для слабых электролитов диссоциация их молекул на ионы является процессом обратимым, то в растворе существует равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами, подчиняющееся закону действия масс. Например, для диссоциации уксусной кислоты

$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ константа равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

где в числителе – произведение концентрации продуктов диссоциации, а в знаменателе – концентрация недиссоциированных молекул. Поскольку константа равновесия отвечает процессу диссоциации слабого электролита, то в данном случае называется константой диссоциации. Константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также температуры, но не зависит от концентрации раствора. Чем выше $K_{\text{дис.}}$, тем легче электролит диссоциирует на ионы. В случае ступенчатой диссоциации, например, угольной кислоты:



первое равновесие характеризует константа диссоциации K_1

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \quad (t = 25^\circ \text{C})$$

диссоциация по второй ступени – константа диссоциации K_2

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

Суммарному равновесию $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ отвечает суммарная константа диссоциации K

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 \cdot K_2 = 2,1 \cdot 10^{-17}$$

При ступенчатой диссоциации всегда $K_1 > K_2$. Связь константы диссоциации со степенью диссоциации бинарного электролита выражается следующим уравнением:

$$K_d = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$

Это уравнение выражает закон разведения Освальда. Для очень слабых электролитов, где $\alpha \ll 1$, уравнение закона Освальда упрощается, так как величиной α в знаменателе можно пренебречь, и уравнение принимает вид:

$$K = \alpha^2 c.$$

Подставляя данные в формулу, получим:

$$\alpha = \sqrt{K / c}$$

это показывает, что при разбавлении степень диссоциации возрастает.

3. Все положения теории электролитической диссоциации строго применимы лишь к слабым электролитам, где в основе количественных соотношений подразумевается отсутствие сил взаимодействия между ионами.

В растворах сильных электролитов силы межйонного притяжения и отталкивания довольно велики. В таких растворах ионы не полностью свободны. Каждый ион как бы окружен роем противоположно заряженных ионов, получившим название ионной атмосферы. Поэтому, несмотря на то, что сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы на ионы, экспериментально определяемая величина степени диссоциации меньше единицы и с разбавлением раствора возрастает. Экспериментально определяемые величины α и $K_{\text{дис.}}$ называются кажущимися степенями и константами диссоциации сильных электролитов. Но и эти данные характеризуют силу кислот и оснований: чем больше константа диссоциации, тем сильнее электролит.

2 ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ, ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ pH

Вода, будучи весьма слабым электролитом, в очень малой степени подвергается диссоциации (ионизации):



Применяя закон действия масс, напишем выражение для константы диссоциации:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (t = 25^\circ \text{C})$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация недиссоциированных молекул воды – величина, практически равная общей концентрации воды из-за её незначительной диссоциации. Произведению $K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$ присвоено название «ионное произведение воды». Оно может быть обозначено $K_{\text{H}_2\text{O}}$ или $K_{\text{В}}$. Значение ионного произведения воды можно рассчитать:

$K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$, где 55,56 – молярная концентрация воды, полученная расчётом:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 1000/18 = 55,56 \text{ моль/л}$$

Следовательно, $K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ($t = 25^0 C$)

При данной температуре величина ионного произведения воды является постоянной не только для чистой воды, но и для разбавленных водных растворов любых веществ. С повышением температуры K_{H_2O} увеличивается, с понижением – уменьшается. Однако для расчётов, относящихся к комнатной температуре, можно во всех случаях принимать $K_{H_2O} = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Ионное произведение воды позволяет для любого водного раствора найти концентрацию H^+ (H_3O^+) при известной концентрации OH^- и наоборот. Для чистой воды концентрация ионов H^+ и OH^- одинакова, т. е. среда нейтральная:

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Если концентрация ионов H^+ выше 10^{-7} моль/л, а концентрация ионов OH^- ниже этой величины, то раствор будет кислым.

Наоборот, щелочной раствор соответствует концентрации ионов OH^- выше 10^{-7} моль/л при концентрации ионов H^+ ниже этой величины. Количественный показатель реакции среды можно упростить, если принять за основу так называемый водородный показатель pH , определяемый как десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg C_{H^+}$$

Тогда:

Нейтральная среда $pH = 7$;

Кислая среда $pH < 7$;

Щелочная среда $pH > 7$.

Реакцию среды определяют с помощью индикаторов – веществ, меняющих свой цвет в зависимости от относительной концентрации ионов H^+ и OH^- , а также с помощью приборов – pH -метров.

Пример 1. Определить значение pH , если концентрация ионов OH^- равна 10^{-5} моль/л.

Решение: Концентрация ионов H^+ будет равна :

$$C_{H^+} = K_{H_2O} / C_{OH^-} = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Отсюда } pH = -\lg 10^{-9} = 9.$$

Пример 2. Вычислить pH водного раствора, содержащего 0,001 моль/л HCl .

Решение. Соляная кислота – сильный электролит, $\alpha = 1$, следовательно, концентрация ионов водорода равна исходной молярной концентрации:



$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,001 = -(-3) = 3$$

Пример 3. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ в растворе, pH которого равен 2,7.

Решение. $pH = -\lg[H^+]$; $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,7} = 0,002$ моль/л.

Пример 4. Напишите уравнения диссоциации и вычислите рН в растворах содержащих слабый и сильный электролит: а) 0,01 моль HF и 0,05 моль NaF;

$$[H^+] = K_{HA} \frac{C_{HA}}{C_{NaF}} = 6,61 \cdot 10^{-4} \frac{1 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} = 1,32 \cdot 10^{-4}; pH = 3,88.$$

Зная константу и концентрацию кислоты или основания, можно рассчитать концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}},$$

$$pH = -\lg \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}} = \frac{1}{2}(pK_{HA} + pC_{HA}),$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{MOH} \cdot C_{MOH}}, [H^+] = \frac{K_B}{[OH^-]} = \frac{K_B}{\sqrt{K_{MOH} \cdot C_{MOH}}},$$

где $pK = -\lg K$ и $pC = -\lg C$; K_{HA} и K_{MOH} – константа диссоциации кислоты и основания соответственно, C – концентрация.

3 ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Растворение твердого вещества прекращается, когда образуется насыщенный раствор и наступает равновесие между твердой солью и ионами, перешедшими в раствор, например, $CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$.

Константа равновесия данного процесса выражается уравнением:

$$K = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]}$$

Так как концентрация твердой соли согласно закону действия масс представляет собой постоянную величину, то ее можно ввести в константу:

$$K_{\text{равн.}} [CaSO_4] = [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}],$$

$$\text{обозначим: } K_{\text{равн.}} [CaSO_4] = K',$$

$$\text{получим: } K' = [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

При постоянной температуре в насыщенном растворе произведение концентрации (активностей) его ионов есть величина постоянная. Заменяв K' на ПР (произведение растворимости), получаем при 25 °С

$$ПР_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1,3 \times 10^{-4}$$

Произведение растворимости характеризует растворимость твердого электролита при данной температуре, например, из двух однопольных солей $CaSO_4$ и $BaSO_4$ большей растворимостью обладает та, ПР которой больше. Произведение растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадка, определять концентрацию ионов в насыщен-

ном растворе. Например, ПР хлорида серебра $\text{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$, тогда $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \times [\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{ПР}} = 1,3 \times 10^{-5}$ моль/л.

Пример. Найти концентрацию ионов Ca^{2+} в растворе при $\text{pH} = 13$.

Решение. В щелочном растворе возможно осаждение ионов в виде гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Произведение растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 5,5 \cdot 10^{-6}$, $\text{pOH} = 14 - 13 = 1$; следовательно, $[\text{OH}^-] = 10^{-1}$ моль/л.

Определяем концентрацию ионов Ca^{2+} следующим образом:

$$\text{ПР}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 5,5 \cdot 10^{-6} = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2;$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{10^{-2}} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

4 ИОННЫЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА В РАСТВОРАХ И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Реакции в растворах электролитов обычно заключаются во взаимодействии между ионами растворенных веществ. Большинство их относится к реакциям обмена, но с точки зрения ионной теории сущность их сводится к соединению в молекулы новых веществ. Это возможно в случае образования малорастворимого или слабодиссоциирующего вещества. Например, практически до конца идет реакция обмена (нейтрализации) между сильной кислотой и сильным основанием:

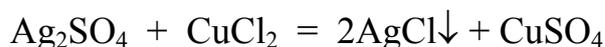
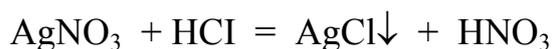


Исключив ионы, которые не претерпели изменений в ходе реакции, получим: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

Так как вода является очень слабым электролитом, то равновесие сильно смещено в сторону образования молекул воды. В этом смысле мы и будем применять термин «реакции, идущие практически до конца» и будем широко пользоваться ионно-молекулярной формой записи уравнений реакций с участием электролитов. Ионно-молекулярные уравнения помогают понять особенности и сущность протекания реакций между электролитами.

Рассмотрим в качестве примера еще несколько реакций.

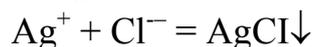
1. Реакции, протекающие с образованием или растворением труднорастворимого вещества.



Перепишем уравнение, записывая сильные электролиты в ионной форме, а вещества, находящиеся в осадке в виде молекул.



Видим, что суть этих реакций сводится к одному процессу:

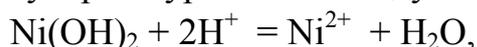


Во всех случаях, когда произведение концентраций ионов Ag^+ и Cl^- будет превышать величину ПР, всегда будет наблюдаться образование осадка. Поэтому с помощью ионов серебра определяют присутствие ионов хлора (Cl^-), а ионы хлора служат реактивом на ионы серебра (Ag^+).

В случае реакции между труднорастворимым веществом и сильным электролитом:



ионно-молекулярное уравнение следует записывать так:

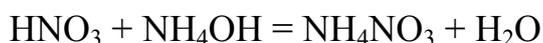


так как в момент начала реакции гидроксид никеля находится в осадке в равновесии с ничтожным количеством Ni^{2+} и OH^- согласно

$\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 1,6 \times 10^{-14}$. При приливании кислоты ионы гидроксида связываются ионами водорода, вызывая растворение новых количеств гидроксида никеля. Постепенно весь осадок растворится и освободятся ионы никеля.

2. Реакции, протекающие с участием слабодиссоциирующего вещества.

Пример:



Ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



Реакции нейтрализации, в которых хотя бы одно из веществ – слабый электролит, и при которых молекулы малодиссоциирующих веществ имеются не только в правой, но и в левой части ионно-молекулярного уравнения, протекают не до конца. Они доходят до состояния равновесия, при котором соль существует с кислотой и основанием, из которых она образована.

5 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РУБЕЖНОМУ КОНТРОЛЮ ЗНАНИЙ К РАЗДЕЛУ «РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

1. Что такое кислота, основание, соль с точки зрения теории электролитической диссоциации?

2. Как диссоциируют многоосновные кислоты, многокислотные основания, основные и кислые соли?

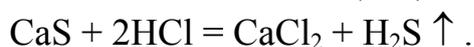
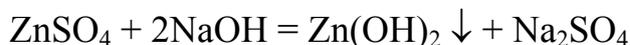
3. Что называется константой диссоциации, степенью диссоциации? Если $K_{\text{дис. H}_2\text{SO}_3} = 1,5 \times 10^{-2}$, $\alpha = 0,4$, а $K_{\text{дис. H}_2\text{SO}_4} = 1,0 \times 10^3$, $\alpha = 0,95$, то какая из указанных кислот является сильным электролитом?

4. Что такое произведение растворимости ПР?

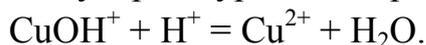
Если $PP_{PbCl_2} = 2,4 \times 10^{-4}$, а $PP_{PbJ_2} = 1,4 \times 10^{-8}$, то какое из соединений более растворимо в воде? Чему равна концентрация ионов свинца в указанных солях?

5. Что отражают ионные уравнения реакций?

Написать ионно-молекулярные уравнения реакций:



Написать молекулярное уравнение реакции:



6. В каких случаях реакции обмена идут практически до конца?

7. Чему равно ионное произведение воды?

8. Значения pH в нейтральной, кислой и щелочной средах.

9. Напишите уравнения диссоциации и вычислите pH в растворах сильных кислот: а) 0,005 М раствор H_2SO_4 ; б) 0,01 М раствор HNO_3 ; в) 0,002 М раствор HCl ; г) 0,1 М раствор $HClO_4$.

10. Напишите уравнения диссоциации и вычислите pOH и pH в растворах сильных оснований: а) 0,005 М раствор $Ca(OH)_2$; б) 0,05 М раствор $NaOH$; в) 0,002 М раствор $Ba(OH)_2$; г) 0,1 М раствор KOH .

11. Напишите уравнения диссоциации и вычислите pH в растворах содержащих слабый и сильный электролит: а) 0,05 моль NH_4OH и 0,5 моль NH_4Cl ; б) 0,2 моль CH_3COOH и 0,2 моль CH_3COONa .

6 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА. ИЗМЕРЕНИЕ pH

Реакции, протекающие с образованием труднорастворимых веществ

Опыт 1. В три пробирки порознь налить по 1 - 2 мл растворов солей: сульфата натрия Na_2SO_4 , сульфата цинка $ZnSO_4$ и сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$. В каждую пробирку добавить по такому же объёму хлорида бария $BaCl_2$. Что наблюдается? Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Записать выражение PP для труднорастворимого соединения и привести численное значение из [6] таблицы 4

Опыт 2. Прodelать реакцию, которая выражается следующим ионно-молекулярным уравнением:



Написать молекулярное уравнение реакции, привести численное значение PP гидроксида железа. Указать цвет осадка.

Опыт 3. В две пробирки порознь налить по 1-2 мл растворов сульфата никеля $NiSO_4$ и сульфата меди $CuSO_4$. В каждую прилить по 1мл раствора суль-

фида натрия Na_2S . Что наблюдается? Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Указать цвет осадков. Сравнить растворимость полученных соединений на основе их ПР.

Реакции, протекающие с образованием слабодиссоциирующих веществ

Опыт 4. Налить в пробирку 2-3 мл раствора соляной кислоты и бросить в нее кусочки мела или мрамора CaCO_3 . Какой газ выделяется? Написать молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции. Записать выражение константы диссоциации угольной кислоты и привести ее численное значение из таблицы 3 [6] (можно ограничиться K_1).

Опыт 5. К 1-2 мл раствора соляной кислоты добавить 1 микрошпатель кристаллического уксуснокислого натрия CH_3COONa . Один из продуктов реакции определить по запаху. Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Написать выражение и значение константы диссоциации полученного слабого электролита.

Измерение рН растворов электролитов

Опыт 6. В пять стаканчиков емкостью 50 мл налить порознь растворы уксусной кислоты, аммиака, хлорида калия, воды водопроводной и воды дистиллированной. Для более точного определения значения рН растворов используют сложную смесь нескольких индикаторов, нанесенную на фильтровальную бумагу (так называемый «универсальный индикатор Кольтгоффа»). Полоску индикаторной бумаги обмакивают в исследуемый раствор, кладут на белую непромокаемую подложку и быстро сравнивают окраску полоски с эталонной шкалой для рН:

Определить с помощью универсальной индикаторной бумаги рН исследуемых растворов, результаты записать в таблицу.

Вид раствора	Значение рН	Концентрация ионов водорода	Характер среды

7.ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.

Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями. В результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , сообщаемое раствору кислотные или щелочные свойства. Таким образом, процесс гид-

ролиза соли во многом обратен процессу нейтрализации, т.е. процессу взаимодействия кислот с основаниями. Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и основаниями, например, KCl.

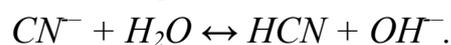
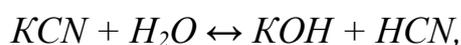
Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза β , представляющая собой отношение концентрации гидролизованных молекул $c_{\text{гидр}}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита:

$$\beta = \frac{c_{\text{гидр}}}{c_{\text{общ}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{c_{\text{общ}}}}$$

Степень гидролиза, как правило, невелика. Так, в 0,1 М CH_3COONa при 298 К она составляет примерно 10^{-4} , т.е. в этих растворах гидролизована лишь одна из 10 000 молекул. Причина столь низкой степени гидролиза кроется в том, что один из участников реакции – вода является очень слабым электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ. Степень гидролиза возрастает с увеличением температуры, поскольку гидролиз – процесс эндотермический.

Различают несколько случаев гидролиза: по катиону, по аниону, по катиону и аниону, необратимый гидролиз.

1. Гидролизу по аниону подвергаются соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой.



$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-та}}},$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-та}}}}.$$

2. Гидролизу по катиону подвергаются соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием.



$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}}},$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}}}}.$$

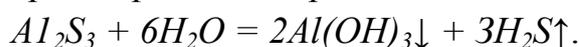
3. Гидролизу по катиону и аниону подвергаются соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой.



$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{осн.} \cdot K_{к-та}}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{осн.} \cdot K_{к-та}}}$$

4. *Необратимый гидролиз.* В таблице «Растворимость кислот, оснований и солей в воде» вы найдете примечание: «в водной среде разлагаются» – это значит, что такие соли подвергаются необратимому гидролизу. Например, сульфид алюминия Al_2S_3 в воде подвергается необратимому гидролизу, так как появляющиеся при гидролизе по катиону ионы H^+ связываются образующимися при гидролизе по аниону ионами OH^- . Это усиливает гидролиз и приводит к образованию нерастворимого гидроксида алюминия и газообразного сероводорода:



Поэтому сульфид алюминия Al_2S_3 нельзя получить реакцией обмена между водными растворами двух солей, например хлорида алюминия $AlCl_3$ и сульфида натрия Na_2S .

$$[H^+] = \sqrt{K_{в} K_{д,к} / K_{д,0}}; \quad pH = 0,5(pK_{H_2O} + pK_{д,к} - pK_{д,0}).$$

5. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, **не подвергаются гидролизу**: $KOH \leftarrow KCl \rightarrow$

Как видно, в зависимости от соотношения $pK_{д,к}$ и $pK_{д,0}$ среда может иметь как кислую, так и основную реакцию.

Гидролиз играет важную роль в природных и технологических процессах. Например, расщепление пищи в желудочно-кишечном тракте идет по реакции гидролиза ее компонентов. Энергия в организмах в основном переносится с помощью аденозинтрифосфата (АТФ), гидролиз которого характеризуется отрицательным значением энергии Гиббса (-30,5 кДж/моль).

Гидролиз используется в технике при получении ценных продуктов из древесины, жиров и других веществ.

Итак, при гидролизе солей, образованных слабыми кислотами или (и) основаниями, происходит подщелачивание или подкисление раствора. Степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора и при увеличении температуры.

8. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РУБЕЖНОМУ КОНТРОЛЮ ЗНАНИЙ К РАЗДЕЛУ «ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ».

1. В чем суть реакций гидролиза солей.
2. Что называется константой и степенью гидролиза солей.
3. Как рассчитать pH растворов гидролизующихся солей.

4. Указать, какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: $ZnBr_2$, K_2S , $Fe_2(SO_4)$, $MgSO_4$, $Cr(NO_3)_3$, K_2CO_3 , Na_3PO_4 , $CuCl_2$.

Для каждой из гидролизующихся солей написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза по каждой ступени, указать реакцию водного раствора соли.

5. Вычислить константу гидролиза хлорида аммония, определить степень гидролиза этой соли в 0,01 м раствора и pH раствора. $K_d(NH_4OH) = 1,7 \cdot 10^{-5}$.

9. ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА «ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ»

Цель работы: Экспериментальное изучение гидролиза солей, составление молекулярных и ионно-молекулярных уравнений гидролиза солей, расчет констант гидролиза и pH растворов, сравнение с pH растворов, определенных опытным путем.

Реакция растворов различных солей.

Опыт 1. В четыре пробирки налить по 2-3 мл: в первую – дистиллированной воды, во вторую – раствора K_2CO_3 или Na_2CO_3 , в третью – раствора $Al_2(SO_4)_3$, в четвертую – раствора KNO_3 . В каждую пробирку прилить по несколько капель нейтрального (фиолетового) раствора лакмуса или поместить по маленькому кусочку красной и синей лакмусовой бумаги. Определить pH с помощью универсальной индикаторной бумаги. Сравнить pH в растворах солей и в воде.

Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Записать выражение $K_{гидр}$.

Форма записи:

№ пробирки	Формула растворенного вещества	Цвет лакмуса	Реакция среды	pH (<7>)	Подвергалась ли соль гидролизу

Усиление гидролиза при разбавлении раствора.

Опыт 2. Налить в пробирку 1-2 мл раствора азотнокислого висмута $Bi(NO_3)_3$ и разбавить в 2 – 3 раза водой. Наблюдать образование осадка.

Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза, зная, что в осадок выпала основная соль $Bi(OH)_2NO_3$. Осадок сохранить для опыта 3.

Влияние увеличения концентрации ионов на равновесие гидролиза азотнокислого висмута

Опыт 3. В пробирку с осадком $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, оставшимся от предыдущего опыта, прибавить несколько капель концентрированной азотной кислоты. Объяснить, почему растворяется осадок.

Влияние температуры на гидролиз ацетата натрия.

Опыт 4. К 3- 4 мл раствора уксуснокислого натрия CH_3COONa прибавить 1-2 капли фенолфталеина и нагреть до кипения. Обратит внимание на появление розовой окраски, исчезающей при охлаждении раствора.

Написать ионное и молекулярное уравнения гидролиза уксуснокислого натрия. Объясните наблюдаемые явления, имея в виду, что фенолфталеин служит индикатором на ионы OH^- .

Растворение цинка в продукте гидролиза хлористого цинка.

Опыт 5. Налить в пробирку 3-4 раствора хлористого цинка. Испытать реакцию среды лакмусом. В раствор опустить кусочек цинка и нагреть. Наблюдать выделение пузырьков водорода.

Составить ионные и молекулярные уравнения:

а) гидролиза ZnCl_2 ,

б) взаимодействия цинка с продуктом гидролиза.

Полный гидролиз.

Опыт 6. К 1 – 2 мл раствора сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ прилить такой же объём раствора соды Na_2CO_3 . Наблюдать выделение двуокиси углерода CO_2 и образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Написать молекулярное и ионное уравнения совместного гидролиз

Список литературы

1. Коровин Н.В. *Общая химия: Учебник для технических спец. и направл. вузов/ Н.В. Коровин. – 4-е изд.. – М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.: ил.*
2. Глинка Н.Л. *Общая химия. – М.: Юрайт, 2011. – 898 с, ил.*
3. Ахметов Н.С. *Общая и неорганическая химия– 4-е изд. Испр. – М.: Высшая школа, Изд. Центр «Академия», 2001. – 743 с.*
- 4 *Практикум по общей и неорганической химии : учебное пособие для студентов вузов / Л. Ю.Аликберова [и др.]. – М.: ВЛАДОС, 2004. – 320 с.: 5. 5. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие для технических направлений и специальностей вузов / Адамсон Б. И. [и др.] ; под ред. Н. В. Коровина. – 2-е изд., испр.. – М.: Высшая школа, 2004. – 256 с.: ил.*
7. *Справочные таблицы к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия». – Курган: КГУ, 2008.*

ХИМИЯ ВОДЫ

1. Основные сведения

Вода относится к числу наиболее распространённых в природе веществ. Общее её количество составляет $1,4 \cdot 10^{18}$ т, она покрывает примерно четыре пятых площади земной поверхности. Вода входит в состав многих минералов, горных пород и почвы. Она играет исключительную роль в природе, в жизнедеятельности растений, животных и человека. На долю воды приходится приблизительно $1/3$ массы человеческого тела. Многие пищевые продукты

(овощи, фрукты, молоко, яйца, мясо) на 95% состоят из воды.

Велика роль воды в технике, сельском хозяйстве и медицине, а также в технологических процессах, в различных отраслях народного хозяйства. Исключительная роль воды в природе и технике обусловлена её свойствами. Вода – термодинамически устойчивое соединение. Стандартная энергия Гиббса образования жидкой воды при температуре 298 К равна $-237,57$ кДж./моль. водяного пара $-228,94$ кДж/моль. Соответственно константа диссоциации водяного пара на водород и кислород очень мала:



Константа диссоциации приближается к единице лишь при температуре выше 4000 К.

1.1. Физические свойства воды. Температура плавления воды -0°C , кипения 100°C , плотность при 20°C – $0,998$ г/см³, температурный коэффициент объёмного расширения (K^{-1}) воды при 20°C равен $+2 \cdot 10^{-4}$, льда при 0°C составляет $-1,2 \cdot 10^{-4}$. Свойства воды существенно отличаются от свойств водородных соединений элементов группы VI (H_2S , H_2Se , H_2Te). Вода при обычных условиях находится в жидком состоянии, в то время как указанные соединения – газы. Температуры кристаллизации и испарения воды значительно выше температур кристаллизации и испарения водородных соединений элементов VI группы. Максимальную плотность вода имеет при 4°C , что также необычно. В отличие от других соединений плотность воды при кристаллизации не растёт, а уменьшается. Вода имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость. Так, при 298К диэлектрическая проницаемость её равна 78,5, в то время как для H_2S она меньше 10. Вода – хороший растворитель полярных жидкостей и соединений с ионными связями. Вода образует кристаллогидраты со многими соединениями, например $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (клатраты или соединения включения).

Долгое время необычные свойства воды были загадкой для учёных. Выяснилось, что они в основном обусловлены тремя причинами: полярным характером молекул, наличием неподелённых пар электронов у атомов кислорода и образованием водородных связей. Молекула воды может быть представлена

в виде равнобедренного треугольника, в вершине которого расположен атом кислорода, а в основании - два протона (рисунок 1).

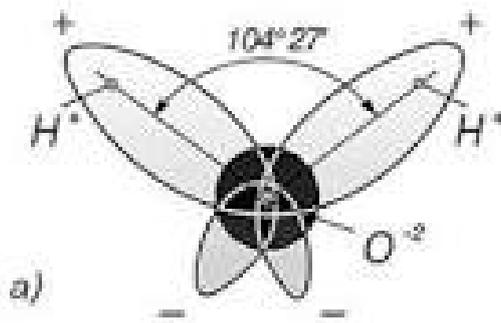


Рисунок 1 – Схема строения молекулы воды

Две пары электронов обобществлены между протонами и атомом кислорода, а две пары неподелённых электронов ориентированы по другую сторону кислорода. Длина связи O – H составляет 96 пм, а угол между связями 105° . Связь O – H имеет полярный характер, молекула воды также полярна. Вследствие полярности вода хорошо растворяет полярные жидкости и соединения с ионными связями. Наличие неподелённых пар электронов у кислорода и смещение обобществлённых электронных пар от атомов водорода к атому кислорода обуславливают образование водородных связей между кислородом и водородом. Хотя водородные связи слабее ковалентных и ионных, они значительно прочнее Ван-дер-Ваальсовых связей и обуславливают ассоциацию молекул воды в жидком состоянии и некоторые аномальные свойства воды, в частности высокие температуры плавления и парообразования, высокую диэлектрическую проницаемость, максимальную плотность при 4°C , а также особую структуру льда. В кристаллах льда молекула воды образует четыре водородных связи с соседними молекулами воды (за счёт двух неподелённых электронных пар у кислорода и двух протонов), что обуславливает возникновение тетраэдрической кристаллической структуры льда. Расположение молекул в таком кристалле отличается от плотной упаковки молекул, в решётке много свободных мест, поэтому лёд имеет относительно невысокую плотность. При высоких давлениях (выше 200 Мпа) обеспечивается более плотная укладка молекул воды и возникает ещё несколько кристаллических модификаций льда. При плавлении происходит частичное разрушение структуры льда и сближение молекул, поэтому плотность воды возрастает. В то же время повышение температуры усиливает движение молекул, которое снижает плотность вещества. При температуре выше 4°C последний эффект начинает превалировать и плотность воды понижается.

В жидкой воде молекулы ассоциированы, т.е. объединены в более крупные частицы, причём устанавливается равновесие между молекулами воды,

связанными в ассоциаты, и свободными молекулами воды. Наличие ассоциатов повышает температуру кристаллизации и испарения воды и диэлектрическую проницаемость. При увеличении температуры растёт доля свободных молекул. При испарении воды ассоциаты разрушаются и водяной пар при невысоких давлениях состоит из свободных молекул H_2O . Однако при повышении давления молекулы воды сближаются и образуют водородные связи, происходит ассоциация молекул. По мере повышения давления пар приближается по своему строению к жидкому состоянию. Это вызывает увеличение растворимости в паре соединений с ионными связями.

1.2 Химические свойства воды. Вода частично диссоциирует на ионы водорода и гидроксида ($K_{д,298} = 2 \cdot 10^{-16}$). Протон взаимодействует с H_2O , образуя H_3O^+ . Вода – амфотерное соединение, т.е. может быть как кислотой

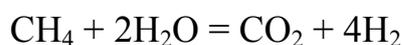
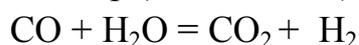


Вода может быть как окислителем, так и восстановителем. Сильные окислители окисляют её с выделением кислорода



Сильные восстановители восстанавливают её с выделением водорода, например: $2H_2O + Ca = Ca(OH)_2 + H_2$

При повышенной температуре водяной пар взаимодействует с CO (на Fe - катализаторе), метаном (на: Ni или Co - катализаторе)



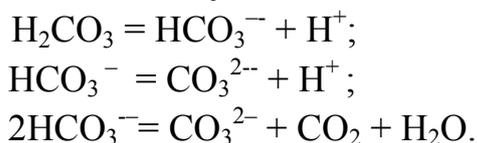
Вода является лигандом и координируется как катионами $[M(H_2O)_m]^{n+}$, так и анионами $[A(H_2O)_m]^{n-}$. Вода взаимодействует с анионами слабых кислот и катионами слабых оснований.

Вода катализирует протекание многих реакций. Например, щелочные металлы взаимодействуют при комнатной температуре только в присутствии следов воды. Так как молекулы воды полярны, то они хорошо растворяют многие полярные и диссоциирующие на ионы соединения. В воде также хорошо растворимы вещества, образующие с водой водородные связи (SO_2 , NH_3 , C_2H_5OH и др.). Растворимость в воде малополярных веществ низкая.

1.3 Состав природных вод. Человечество широко использует для своих нужд природную воду. Общие запасы воды на Земле огромны, они составляют примерно 1/800 часть объёма нашей планеты. Однако, основная часть воды приходится на Мировой океан. Запасы пресной воды, доступной для использования, составляют всего 0,15% объёма гидросферы (около 0,2 млн. км³).

В природе идёт непрерывный круговорот воды. Вода, испаряясь, поступает в атмосферу, а затем выпадает в осадки над океаном (65-75%) и сушей (35-25%). Природная вода находится в непрерывном взаимодействии с окружаю-

щей средой. Она реагирует с атмосферой, почвой, растительностью, минералами и различными породами. При этом вода растворяет органические и неорганические соединения. Состав природных вод определяется характером этого взаимодействия. Все примеси природных вод можно подразделить на три группы в зависимости от размера частиц: истинно растворённые, коллоидные и взвешенные. Истинно растворённые вещества находятся в виде ионов и молекул и имеют размеры менее 1 нм. Коллоидные частицы имеют размеры от 1 до 200 нм. Взвешенные или грубодисперсные частицы имеют размеры свыше 0,1 мкм. По химическому составу примеси подразделяются на органические и неорганические. Первые имеют, как правило, очень сложный состав и находятся в коллоидном или истинно растворённом состоянии. Неорганические примеси находятся в основном в виде ионов: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . В воде растворены азот, кислород, углекислый и другие газы. В воде содержатся карбонаты. Между угольной кислотой и её анионами устанавливается равновесие, называемое углекислотным:



При повышении рН равновесие сдвигается в сторону образования карбонат-ионов, которые доминируют при $\text{pH} > 10$. При понижении рН равновесие сдвигается в сторону образования H_2CO_3 , которая превалирует при $\text{pH} = 6$. Вода, у которой угольная кислота, гидрокарбонат- и карбонат-ионы находятся в равновесии, называется стабильной. При сдвиге равновесия в сторону образования угольной кислоты вода становится агрессивной, при этом повышается её коррозионная активность. При сдвиге равновесия в сторону образования карбонат-ионов из воды выпадает малорастворимый карбонат кальция.

Состав природных вод характеризуют некоторыми технологическими показателями, в том числе жёсткостью, реакцией среды, щелочностью, солесодержанием, окисляемостью.

Жёсткость воды отражает содержание в ней ионов кальция и магния. Она выражается в ммоль/л: $\text{Ж} = ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])$.

Щелочность воды выражается суммой концентраций ионов гидроксида и анионов слабых кислот HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Вода характеризуется **солесодержанием**, которое равно общей концентрации солей. Состав природных вод зависит от их вида и расположения водоёма или источника воды. Воды рек имеют обычно невысокое солесодержание: 0,5 – 0,6 г/л. Более высоким солесодержанием обладают подземные воды. Содержание солей в водах океанов и открытых морей примерно одинаково и составляет 35 г/л, причём основными ионами являются Na^+ и Cl^- . Солесодер-

жание внутренних морей ниже, чем океанов. Например, солесодержание Каспийского моря составляет 3 – 13 г/л, а Чёрного моря – 17– 18 г/л .

О к и с л я е м о с т ь отражает содержание примесей, способных взаимодействовать с окислителями.

Б и о х и м и ч е с к а я п о т р е б н о с т ь в к и с л о р о д е (БПК) определяет расход кислорода на разложение органических веществ путём окисления бактериями. Определяется по изменению концентрации кислорода в воде до и после её выдержки в темноте в течение пяти суток при 20⁰С (БПК₅). По БПК судят о степени загрязнения воды. Вода с БПК до 30 мг/л считается практически чистой, с БПК равной 30 – 80 мг/л – слабозагрязнённой и с БПК равной 80 мг/л – сильно загрязнённой.

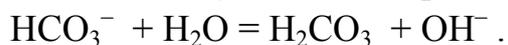
2. ИОНЫ ВОДОРОДА. ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ИОНЫ и рН ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

2.1 Свойства, цели наблюдения. рН воды – один из важнейших показателей качества вод. Величина концентрации ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон.

2.2 Факторы формирования рН. Содержание водородных ионов в природных водах в основном определяется количественным соотношением концентраций угольной кислоты и её ионов. В воде угольная кислота диссоциирует:

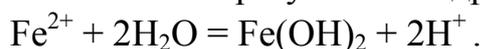


поэтому воды, содержащие большое количество растворённой двуокиси углерода, имеют кислую реакцию. При диссоциации гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ также образуются ионы HCO_3^- . Увеличение их концентрации ведёт к увеличению рН вследствие гидролиза



Для поверхностных вод, содержащих небольшие количества двуокиси углерода, характерна щелочная реакция. Изменения величины рН тесно связаны с процессами фотосинтеза (из-за потребления CO_2 водной растительностью) и распада органических веществ. Источником ионов водорода являются также гумусовые кислоты, присутствующие в кислых почвах, перегное и болотных водах.

Гидролиз солей тяжёлых металлов имеет значение в тех случаях, когда в воду попадает значительное количество сульфатов железа, алюминия, меди и других металлов. В результате гидролиза выделяются ионы водорода



В фумарольных водах, связанных с вулканической активностью, величина рН бывает очень низкой из-за присутствия свободных сильных кислот. Сильные кислоты и основания могут содержаться в больших количествах в сточных водах промышленных предприятий.

2.3. Содержание в поверхностных водах. Величина концентрации ионов водорода (рН) в речных водах обычно колеблется в пределах 6,5–8,5, атмосферных осадках 4,6–6,1, болотах 5,5–6, океане 7,9–8,3 рН. рН воды шахт и рудников достигает иногда единицы, а содовых озёр и термальных источников десяти. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина рН для большинства речных вод составляет 6,8 – 7,4, летом 7,4–8,2.

2.4. Методы определения и способы выражения концентраций. Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в химически чистой воде является постоянной величиной, равной 10^{-14} при 25°C . Оно остаётся неизменным и в присутствии веществ, диссоциирующих на водородные или гидроксильные ионы. В чистой воде концентрации этих ионов равны 10^{-7} ммоль экв/л, что соответствует нейтральному состоянию раствора. В кислых же растворах $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ ммоль экв/л.

Для удобства выражения содержания водородных ионов была введена величина, представляющая собой логарифм их концентрации, взятый с обратным знаком. Эта величина называется водородным показателем и обозначается рН.

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}, \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Для определения величины рН существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический. Колориметрический метод отличается большой простотой. Однако этот метод недостаточно точен, требует введения солевых и температурных поправок, даёт значительную погрешность при очень малой минерализации исследуемой воды (менее 30 мг/л) и при определении рН окрашенных и мутных вод. Метод нельзя применять для вод, содержащих сильные окислители или восстановители. Используется обычно в экспедиционных условиях и для ориентировочных определений. Потенциометрический метод со стеклянным индикаторным электродом намного точнее, лишён в значительной мере всех вышеперечисленных недостатков, но требует оборудования лабораторий специальными приборами (рН-метрами), соответствующими источниками тока. В настоящее время выпускаются рН-метры, работающие от сухих элементов или аккумуляторов. Это позволяет их использовать не только в лабораториях, но и в полевых условиях. Кроме стеклянного электрода, для определения величины рН применяются также водородный, хингидронный, сурьмяный и другие электроды. Однако широкого распространения в гидрохимических исследованиях они не получили.

2.5. Отбор, хранение проб. Величину рН при анализе вод определяют в свежееотобранных пробах. Длительное хранение проб не допускается. Пробу отбирают в чистую полиэтиленовую бутылку, предварительно ополоснутую её 2-3 раза исследуемой водой.

3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД.

3.1. Назначение метода. Метод предназначен для определения содержания ионов водорода в широком диапазоне рН (от 0 до 14) и температур (от 0 до 100⁰С).

3.2 Принцип метода. Стекланный электрод представляет собой трубку с полым шариком на конце из специального электродного стекла с водородной функцией. В качестве внутреннего вспомогательного электрода используют хлоридсеребряный электрод в стандартном растворе соляной кислоты или в хлоридном буферном растворе.

Гальванический элемент составлен из стекланныго электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения.

В некоторых пределах значений рН, определяющихся главным образом составом стекла электрода, зависимость между э.д.с. элемента и активностью ионов водорода в исследуемом растворе линейна. Описывается она следующим уравнением:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} = E_0 + 2,303 \frac{RT}{F} \cdot \lg a_{H^+} = E_0 - 2,303 \frac{RT}{F} pH$$

где E – измеряемая э.д.с. элемента; E₀ – нормальный потенциал стекланныго электрода; a_{H⁺}–активность ионов водорода в исследуемый растворе; R– универсальная газовая постоянная; T–абсолютная температура; F–число Фарадея.

3.3. Характеристики метода. Минимальная определяемая концентрация ионов водорода 10⁻¹⁴ моль экв/л (14рН). Относительное стандартное отклонение U при рН от 0 до 14 составляет 0,4 %.

Продолжительность определения единичной пробы – 5 мин. Серию из 6 проб определяют в течение 30 мин.

3.4. Предварительные указания. Перед измерениями рН необходимо подготовить рН-метр к работе. Для этого проверяют и устанавливают «механический нуль» прибора перед его включением. Включают рН-метр и после прогрева и установки «электрического нуля» корректируют его шкалу по двум буферным растворам, значения рН которых близки к рН исследуемых проб воды. Эти правила эксплуатации изложены в паспорте прибора и несколько варьируются в зависимости от конструкции прибора.

В комплектах современных рН-метров имеется несколько типов стеклянных электродов. Поэтому необходимо выбрать нужный тип в зависимости от температуры и рН исследуемых растворов.

Новый стеклянный электрод вымачивают в 0,1 н растворе соляной кислоты в течение не менее 8 ч. Между определениями электрод хранят погруженным (нижняя часть с шариком-мембраной) в дистиллированную воду. Нельзя допускать пересыхания чувствительной мембраны. В противном случае вымачивание в 0,1 н растворе соляной кислоты следует повторить.

Если на электроде образовалась плёнка посторонних веществ, то её удаляют с помощью мягкого ватного тампона. Хлоридсеребряный электрод сравнения заполняют и периодически дополняют насыщенным при комнатной температуре раствором хлористого калия. Внутри электрода должно всегда находиться небольшое количество кристаллов хлористого калия.

3.5. Коррекция шкалы рН-метра. На штативе укрепляют предварительно вымоченный стеклянный электрод, электрод сравнения и термометр. Электрод сравнения устанавливают так, чтобы его нижний конец был ниже шарика стеклянного электрода и предохранял его от механических повреждений. Электроды погружают в стакан с буферным раствором. Раствор должен полностью покрывать шарик стеклянного электрода. На его поверхности и в фитиле электрода сравнения не должно быть пузырьков воздуха. Измеряют величину рН буферного раствора, определив его температуру и скомпенсировав влияние температуры поворотом ручки температурной компенсации. Спустя 2-3 мин повторяют измерение.

Если оба значения рН совпадают, то потенциал электрода считают установившимся и приступают к коррекции шкалы в соответствии с паспортом. Перед каждым определением электроды и термометр ополаскивают 2-3 раза дистиллированной водой. Капли воды снимают чистой фильтровальной бумагой.

После коррекции шкалы прибор готов к измерению рН исследуемых растворов.

3.6. Ход определения. Электроды и термометр тщательно ополаскивают дистиллированной, а затем исследуемой водой. Исследуемую воду наливают в стакан и измеряют рН. Через 3–5 мин повторяют измерения. Последние два показания прибора должны быть одинаковыми, время установления потенциала чистого электрода 2-3 мин.

Реактивы

1. Дистиллированная вода. Удельная электропроводность дистиллированной воды, употребляемой для приготовления буферных растворов, должна быть не более $2 \cdot 10^{-6}$ См/см при 25°C . Для боратных и фосфатных растворов следует использовать воду, очищенную от CO_2 или свежее прокипячённую (рН = 6,7 - 7,3).

Дистиллированная вода, находящаяся в равновесии с воздухом ($\text{pH} = 5,6 - 6,0$), вполне пригодна для приготовления фталатного буферного раствора.

2. Фталатный 0,05 М буферный раствор $\text{KOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$, ч.д.а., $\text{pH} = 4,01$ (25°C): 10,211 г высушенного при 110°C бифталата калия растворяют в дистиллированной воде и доводят объём при 20°C до 1 л.

3. Фосфатный буферный раствор KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , ч.д.а., $\text{pH} = 6,86$ (25°C): 1,361 г KH_2PO_4 и 1,420 г Na_2HPO_4 , высушенных в мерной колбе на 1 л и объём раствора доводят до метки.

4. Боратный 0,01М буферный раствор, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а., $\text{pH} = 9,18$ (25°C). 3,814 г тетрабората натрия, выдержанного несколько дней в эксикаторе над бромидом натрия, растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л при 20°C .

Аппаратура

1. Лабораторный pH -метр со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

2. Термометр с ценой деления 1 - $0,5^\circ\text{C}$.

Посуда.

1. Колбы мерные 1 л – 1 шт.

2. Бутылки полиэтиленовые для хранения буферных растворов 1л.

3. Стаканы стеклянные ёмкостью 100 - 150 мл - 2 -3 шт.

4. ЖЁСТКОСТЬ ВОДЫ

Жёсткость воды представляет собой свойство природной воды, зависящее от наличия в ней главным образом растворённых солей кальция и магния. Жёсткость, обусловленную присутствием солей кальция, называют кальциевой, зависящую от содержания магния – магниевой. Суммарное содержание этих солей в воде называют общей жёсткостью. Общая жёсткость подразделяется на карбонатную, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при $\text{pH} > 8,3$) солей кальция и магния, и некарбонатную – концентрацией в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Поскольку при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жидкость иногда называют временной, или устранимой жёсткостью. Остающаяся после кипячения жёсткость называется постоянной. Результаты определения жёсткости обычно выражают в ммоль экв/л, (1 ммоль экв Ca^{2+} равен 20,04 мг, 1 ммоль экв Mg^{2+} – 12,16 мг). Жёсткость воды, сильно умягчённой, выражают в мкмоль экв/ л. В некоторых случаях используют иные формы выражения. Соотношения различных форм выражения жёсткости приведены в таблице 1.

Источники. В естественных условиях ионы кальция, магния и других щелочноземельных металлов, обуславливающих жёсткость, поступают в воды в результате взаимодействия растворённой двуокиси углерода с карбонатными минералами и при других процессах растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов являются также микробиальные процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий.

Содержание в поверхностных водах. Жёсткость воды колеблется в широких пределах. Вода с жёсткостью менее 4 ммоль экв/л считается мягкой, от 4 до 8 ммоль экв/л – средней жёсткости, от 8 до 12 ммоль экв/л – жёсткой и выше 12 ммоль экв/л – очень жёсткой.

Таблица 1 – Пересчёт жёсткости воды

Жесткость воды			
Ж, ммоль/л	Немецкие градусы, (10 мг СаО в 1 мл)	Английские градусы, (1 г СаСО ₃ в 1 галлоне)	Французские градусы, (1 г СаСО ₃ в 100000 г воды)
1,00	2,80	3,50	5,00
0,36	1,00	1,25	1,79
0,29	0,80	1,00	1,43
0,20	0,56	0,70	1,00

Общая жёсткость колеблется от единиц до десятков, иногда сотен ммоль экв/л, причём карбонатная жёсткость составляет до 70-80% от общей жёсткости. Обычно преобладает (до 70%) жёсткость, обусловленная ионами кальция; однако в отдельных случаях магниевая жёсткость может достигать 50-60%.

Жёсткость морской воды и воды океанов обычно выше (десятки и даже несколько сотен ммоль экв/л), причём часто магниевая жёсткость превосходит кальциевую.

Жёсткость поверхностных вод подвержена заметным сезонным колебаниям, достигая обычно наибольшего значения в конце зимы и наименьшего в период паводка. Жёсткость подземных вод более постоянна.

Свойства, цели наблюдения. Высокая жёсткость, особенно обусловленная солями магния, ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус и оказывая действие на органы пищеварения. Величина общей жёсткости в питьевой воде не должна превышать 10,0 ммоль экв/л.

Жёсткие требования к содержанию солей кальция и магния предъявляются к водам, питающим паросиловые установки, поскольку при их нагревании

образуется накипь, уменьшающая теплопроводность металла и приводящая в конечном счёте к перерасходу топлива и перегреву металлических котлов. Жёсткость оказывает отрицательное влияние на свойства воды, используемой в текстильной промышленности, банно-прачечных предприятиях и для других хозяйственно-бытовых целей. Для устранения жёсткости применяют специальные устройства, основанные на осаждении труднорастворимых соединений кальция и магния термическим или химическим путём, а также на умягчение воды с помощью ионитов.

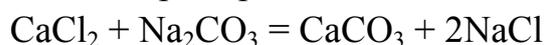
Для уменьшения карбонатной жёсткости, кроме кипячения, применяется известкование. Реакции, протекающие при введении извести, можно записать в молекулярной форме уравнениями:



При длительном же кипячении воды происходит разложение в основном гидрокарбоната кальция:



Углекислый газ улетучивается и реакция становится необратимой. Для устранения постоянной жёсткости, в воду вносят соду, трёхзамещённый фосфат натрия и другие вещества, способные связать ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в нерастворимые соли : например,



Кроме методов осаждения для водоумягчения применяют метод ионного обмена. Наиболее широкое применение получили синтетические ионообменники, которыми обычно служат полимерные материалы. В зависимости от того, какие ионы переходят в раствор, различают катиониты и аниониты.

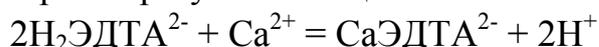
Катионит можно условно обозначить формулой $\text{R}^{n-}n\text{Kt}^+$, а ионный обмен представить уравнением



где Kt_1^+ и Kt_2^+ - катионы, участвующие в ионном обмене.

Воду пропускают через слой катионита. При этом катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , находящиеся в воде, обмениваются на катионы Na^+ или H^+ , содержащиеся в применяемом катионите.

Более щадящий, но и более дорогой способ умягчения воды – добавление динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ (трилона Б), которая образует с кальцием и магнием прочное комплексное соединение:



Структурная формула трилона Б представлена на рисунке 1.

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон-III, трилон Б, хелатон III) — органическое соединение, натриевая соль этилендиаминтет-

рауксусной кислоты, представляет собой белый кристаллический порошок или кристаллы белого цвета. Она хорошо растворяется в воде и щелочах, очень слабо растворяется в спирте; рН 1%-го водного раствора – 4,5; рН препарата с массовой долей 5% 4-5,5. Трилон Б образует очень устойчивые комплексные соединения с большинством катионов. В частности, его применяют для очистки трубопроводов, котлов и нагревательных элементов от накипи и ржавчины. Накипь - это известковый нарост, образованный солями магния и кальция, всегда присутствующих в любой воде, и определяющих её жесткость. Образуется в трубопроводах, на нагревательных элементах из-за уменьшения растворимости солей с повышением температуры. В результате чего уменьшается полезное сечение трубопроводов, а в теплообменниках значительно падает коэффициент теплообмена. Аналогично, трилон Б применяют для очистки автомобильных систем охлаждения, защиты стиральных машин как отдельный препарат или в комплексе со стиральным порошком. Трилон Б применяют также в аналитической химии, для качественного и количественного определения солей металлов, благодаря возможности вещества образовывать с ионами металлов комплексоны, окрашенные в различный цвет. Причем цвет раствора будет зависеть от иона металла, с которым образован комплекс.

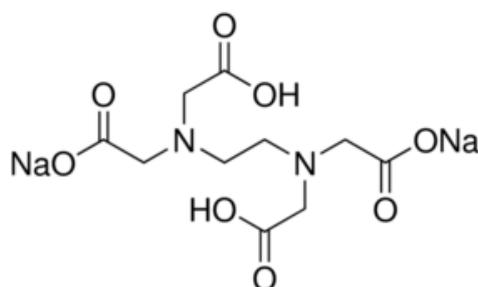


Рисунок 1 – Структурная формула трилона Б

5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Вычислить жёсткость воды, зная, что в 500 л её содержится 202,5 г Ca(HCO₃)₂.

Приведённый пример можно решить по формуле:

$$Ж = \frac{m \cdot 10^3}{M_3 \cdot V} \text{ ммоль/л}$$

где m - масса вещества, обуславливающего жёсткость воды или применяемого для устранения жёсткости воды, г. M₃ – молярная масса эквивалента этого вещества (г/моль) , V – объём воды, л.

Решение примера 1.

$$Ж = \frac{m \cdot 10^3}{M_3 \cdot V} = \frac{202,5 \cdot 10^3}{81 \cdot 500} = 5 \text{ ммоль/л}$$

Пример 2. Сколько граммов CaSO₄ содержится в 1 м³ воды, если жёсткость обусловленная присутствием этой соли, равна 4 ммоль/ л?

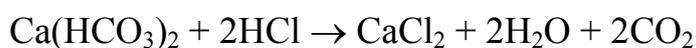
Решение: Молярная масса CaSO_4 136,14 г/моль, эквивалентная масса равна $136,14 : 2 = 68,07$ г/моль. В 1 м^3 воды с жёсткостью 4 ммоль/л содержится 4000 ммоль, или $4000 \cdot 68,07 = 272280 \text{ мг} = 272,280 \text{ г CaSO}_4$.

Пример 3. Сколько граммов соды надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить её жёсткость, равную 5 ммоль/л?

Решение: В 500 л H_2O содержится $500 \times 5 = 2500$ миллимоль, или 2,5 моль солей, обуславливающих жёсткость $2,5 \times 53 = 132,5$ (г) соды (53 г/моль - эквивалентная масса Na_2CO_3).

Пример 4. Вычислить карбонатную жёсткость воды, зная, что на титрование 100 мл этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось 6,25 мл 0,08 н раствора HCl .

Решение:



Для реакции, протекающей в растворе, закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$C(1/z\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) \cdot V(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = C(1/z\text{Cl}) \cdot V(\text{HCl}), \text{ где}$$

$C(1/z \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)$ и $C(1/z \text{HCl})$ - молярные концентрации эквивалентов реагирующих растворов, моль/л; или нормальность (н) этих веществ соответственно;

$V(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)$ и $V(\text{HCl})$ - объёмы реагирующих растворов, л (мл), отсюда:

$$\mathbf{Ж} = \frac{\mathbf{0,08 \cdot 6,25 \cdot 1000}}{\mathbf{100}} = 5 \text{ ммоль/л}$$

Таким образом, в 1 л исследуемой воды содержится 5 ммоль эквивалентов гидрокарбоната кальция или 5 ммоль эквивалентов Ca^{2+} - ионов. Карбонатная жёсткость воды 5 ммоль/л.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РУБЕЖНОМУ КОНТРОЛЮ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ «ХИМИЯ ВОДЫ»

1. Какие соли обуславливают жёсткость природной воды?
2. Какую жёсткость называют карбонатной или некарбонатной?
3. Как можно устранить карбонатную, некарбонатную жёсткость?

Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать её мягкой?

Введением каких ионов можно умягчить воду?

Составьте ионные уравнения соответствующих реакций.

5. Сколько граммов Na_3PO_4 надо прибавить к 400 л воды, чтобы устранить её жёсткость, равную 3 ммоль/л. Ответ: 65,5 г.

6. Вычислить карбонатную жёсткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см^3 воды, требуется 15 см^3 0,08 н раствора HCl . Ответ: 6 ммоль/л.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

6.1. Цель работы: определение общей жёсткости воды и её умягчение различными способами.

6.2. О п ы т 1 Определение общей жёсткости водопроводной воды. Общая жёсткость воды определяется титрованием испытуемого раствора раствором трилона Б известной концентрации в присутствии аммиачного буферного раствора (рН = 9,8) и индикатора хром-тёмно-синего (ХТС).

Выполнение работы. В три колбы отмерить цилиндром по 25 мл водопроводной воды, добавить по 1 мл буферного раствора и по 1-2 капли индикатора ХТС. В бюретку залить трилон Б и титровать каждую пробу воды до перехода окраски из красной в синюю. Во время титрования нужно непрерывно перемешивать содержимое колбы. Результаты опыта оформить в виде таблицы.

№ пробы	Объем воды, мл	Нормальность трилона Б, моль/л	Объем трилона Б, пошедший на титрование, мл
1			
2			
3			

Рассчитать жёсткость воды по формуле:

$$Ж = \frac{V_{Tp} \cdot N_{Tp} \cdot 10^3}{V_{H_2O}} \text{ ммоль / л}$$

6.3. О п ы т 2 Устранение жёсткости (умягчение воды).

1) Устранение временной жёсткости воды кипячением.

Налить в колбу 0,25 л. водопроводной воды, закрыть колбу крышкой и поставить её на электрическую плитку, нагреть до кипения и снять с плитки. Профильтровать горячую воду в чистую колбу через воронку с бумажным или ватным фильтром.

2) Умягчение добавлением соды.

К 0,25 л. водопроводной воды добавить 25 мл насыщенного раствора соды. Дать образовавшемуся осадку немного отстояться. Затем профильтровать раствор в чистую колбу. Наливать в воронку из колбы с осадком нужно осторожно, стараясь не взмучивать отстоявшийся осадок.

3) Умягчение воды добавлением ортофосфата натрия.

К 0,25 л. водопроводной воды добавить 25 мл насыщенного раствора фосфата натрия. Дать образовавшемуся осадку немного отстояться, затем профильтровать раствор в чистую колбу.

4) Умягчение воды добавлением силиката натрия (жидкое стекло).

К 0,25 л. водопроводной воды добавить 2 мл Na_2SiO_3 . Дать образовавшемуся осадку немного отстояться, затем профильтровать раствор в чистую колбу.

5) Умягчение воды ионообменом.

0,25 л. водопроводной воды осторожно пропустить небольшими порциями в бюретку с ионообменной смолой КУ-2. Поворачивая краник бюретки, отрегулировать скорость пропускания воды (примерно 60-80 капель в минуту). Следить за тем, чтобы катионит всегда был покрыт слоем воды.

6) Дистилляция.

В три тщательно вымытые колбы отмерить цилиндром по 25 мл дистиллированной воды, добавить по 1 мл буферного раствора и по 1-2 капли индикатора ХТС. В бюретку залить трилон Б и титровать по каплям, тщательно перемешивая, каждую пробу воды до перехода окраски из красной в синюю.

6.4. О п ы т 3

Определение остаточной общей жёсткости воды после умягчения.

Провести определение жёсткости умягчённой воды по методике, описанной в опыте 1.

Так как жёсткость умягчённой воды может быть очень малой, то титровать необходимо очень осторожно, тщательно перемешивая содержимое колбы после каждой капли трилона Б. Результаты, как и в опыте 1, оформить в виде таблицы. Рассчитать остаточную общую жёсткость воды, сравнить результаты и сделать вывод об эффективности каждого из способов умягчения воды.

№	Способ умягчения	Объем трилона Б, мл	Остаточная жесткость ммоль/л	Умягчение (П,%)	Категория воды по жесткости
1	Кипячение				
2	Добавление Na_2CO_3				
3	Добавление Na_3PO_4				
4	Добавление Na_2SiO_3				
5	Ионообмен				
6	Дистилляция				

Умягчение рассчитать по формуле:

$$\Pi = \frac{(\text{Ж}_{\text{общ}} - \text{Ж}_{\text{ост}}) \cdot 100}{\text{Ж}_{\text{общ}}}, \%$$

Список литературы

1. *Степнин Б.Д., Цветков А.А.. Неорганическая химия. - М.: ВШ, 1994 – 608с.,ил.*
2. *Коровин Н.В. Общая химия.- М.: ВШ, 1998.– 559с.,ил.*
3. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Под ред. А.Д.Семёнова. Л.: Гидрометиздание, 1977.*
4. *Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 2015.*
5. *Мидгли Д., Торренс К., Потенциометрический анализ воды. - М.: Мир, 1980, – 517с. ил.*

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1.Основные положения теории электролитической диссоциации.....	3
2.Ионное произведение воды, водородный показатель, рН	6
3.Произведение растворимости труднорастворимых соединений	8
4.Ионные реакции обмена в растворах и ионно-молекулярные уравнения.....	9
5.Контрольные вопросы и задачи для подготовки к рубежному контролю знаний к разделу «Растворы электролитов».....	10
6.Экспериментальная работа. Реакции ионного обмена. Измерение рН	11
7.Гидролиз солей	12
8.Контрольные вопросы и задачи для подготовки к рубежному контролю знаний к разделу «Гидролиз солей»	14
9.Экспериментальная работа «Гидролиз солей».....	15
Список литературы	16

ХИМИЯ ВОДЫ

1.Основные сведения	17
1.1.Физические свойства воды	17
1.2. Химические свойства воды	19
1.3.Состав природных вод	19
2.Ионы водорода, гидроксильные ионы и рН водных растворов	21
3. Потенциометрический метод	23
4.Жёсткость воды	25
5.примеры решения типовых задач	28
6. Экспериментальная часть.....	30
Список литературы	32

Иванцова Галина Васильевна

ХИМИЯ
(РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА И ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ; ХИМИЯ ВОДЫ)

Методические указания к самостоятельной подготовке и выполнению лабораторных работ, вопросы и задачи для подготовки к рубежному контролю знаний для студентов направлений 5.03.06, 13.03.02, 15.03.01, 15.03.04, 15.03.01, 20.03.01, 23.03.01, 23.03.03 23.05.03, 27.03.01, 27.03.04 и специальностей 23.05.01, 23.05.02

Авторская редакция

Подписано в печать 25.06.2018	Формат 60x84 1/16	Бумага 65 г/м ²
Печать цифровая	Усл.печ.л. 2,13	Уч. –изд.л.2,13
Заказ 121	Тираж 100	Не для продажи

БИЦ Курганского государственного университета.
640020, г. Курган, ул. Советская, 63/4
Курганский государственный университет.