

Министерство образования Московской области

Государственный университет «Дубна»

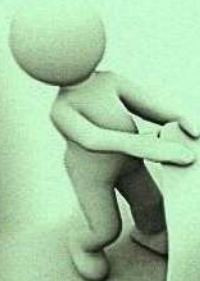
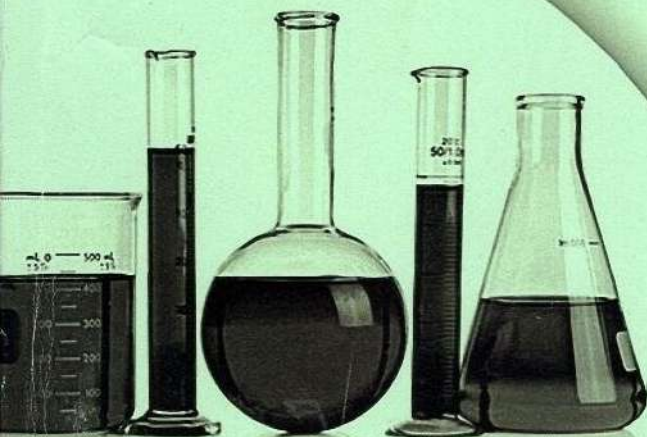
Факультет естественных и инженерных наук
Кафедра химии, новых технологий и материалов

И. В. МУХИНА, С. В. МОРЖУХИНА

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ТИТРИМЕТРИЯ И ГРАВИМЕТРИЯ

ПРАКТИКУМ

ДУБНА 2019



Министерство образования Московской области
Государственный университет «Дубна»

Факультет естественных и инженерных наук
Кафедра химии, новых технологий и материалов

И. В. Мухина, С. В. Моржухина

Химические методы анализа. Титриметрия и гравиметрия

ПРАКТИКУМ

Рекомендовано учебно-методическим советом
университета «Дубна» в качестве практикума для студентов,
обучающихся по направлению подготовки «Химия»
(бакалавриат)



Дубна
2019

УДК 543.2

ББК 24.434я73-5

М 92-5

Рецензент

доктор химических наук *А.М. Долгонос*ов

Мухина, И. В.

М 92-5 Химические методы анализа. Титриметрия и гравиметрия : практикум / И.В. Мухина, С.В. Моржухина. — Дубна : Гос. ун-т «Дубна», 2019. — 145 [1] с.

ISBN 978-5-89847-573-4

Настоящий практикум составлен в соответствии с программой дисциплины «Аналитическая химия» для химических факультетов государственных университетов и календарным планом учебных занятий по аналитической химии (лекции, семинары, практические занятия, коллоквиумы, контрольные работы) студентов II курса кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна», обучающихся по направлению 04.03.01 «Химия». Практикум предназначен для ознакомления студентов с программой и структурой курса, а также выполнения практических и лабораторных работ по аналитической химии. Практикум содержит план учебных занятий; темы лекций, семинаров, коллоквиумов, контрольных работ, домашних заданий и практических занятий; программы коллоквиумов; список рекомендуемой литературы; типовые задачи для подготовки к рубежным контрольным работам; лабораторные работы.

УДК 543.2

ББК 24.434я73-5

ISBN 978-5-89847-573-4

© Государственный университет
«Дубна», 2019

© Мухина И.В., Моржухина С.В., 2019

1. Содержание программы по химическим методам анализа

Химические методы анализа. Образовательные технологии по химическим методам анализа в рамках изучения дисциплины «Аналитическая химия» включают лекции, практические занятия, коллоквиумы, рубежные контрольные работы, лабораторные работы.

1.1. Содержание лекций

Предмет и методы аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Аналитический процесс. Аналитический сигнал. Химическое равновесие. Идеальные и реальные растворы. Учет электростатических и химических взаимодействий. Термодинамическая, реальная и условная константы равновесия.

Гравиметрический метод анализа. Образование и свойства осадков. Загрязнения осадков. Органические осадители. Примеры практического применения.

Титриметрические методы анализа: сущность, классификация, способы титрования, кривые титрования. Расчеты в титриметрии.

Кислотно-основное равновесие. Расчет pH в различных системах. Буферные растворы. Классификация растворителей. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей. Кислотно-основное титрование. Построение кривых титрования.

Кислотно-основные индикаторы. Погрешности титрования. Практическое применение кислотно-основного титрования. Комплексные соединения в аналитической химии. Хелаты. Внутрикompлексные соединения. Равновесие реакций комплексообразования. Распределительные диаграммы. Функция образования. Комплексонометрия. Кривые титрования. Индикаторы. Практическое применение.

Равновесие в окислительно-восстановительных реакциях. Расчет окислительно-восстановительных потенциалов. Направление окислительно-восстановительных реакций. Константа равновесия. Окислительно-восстановительное титрование. По-

строение кривых титрования. Индикаторы. Практическое применение.

Равновесие «раствор – осадок». Произведение растворимости и растворимость. Факторы, влияющие на растворимость. Осадительное титрование. Кривые титрования. Индикаторы. Примеры практического применения.

1.2. Темы практических занятий

1. Расчеты при приготовлении растворов (в том числе на основе показателя преломления и плотности раствора).

2. Расчеты растворимости.

3. Расчеты в гравиметрии.

4. Расчет ионной силы. Расчет коэффициентов активности. Расчет pH сильных кислот и оснований. pH слабых электролитов.

5. Вводная беседа по титриметрии. Кислотно-основное равновесие. Расчет pH.

6. Способы выражения концентраций в титриметрии. Закон эквивалентов.

7. Построение распределительной диаграммы двухосновной кислоты. Расчеты в кислотно-основном титровании.

8. Расчет кривых титрования слабых электролитов.

9. Осадительное титрование. Кривые осадительного титрования. Произведение растворимости. Аргентометрия.

10. Расчет равновесных концентраций и молярных долей комплексных частиц. Комплексометрическое титрование. Расчеты в комплексометрическом титровании.

11. Расчеты в окислительно-восстановительном титровании. Статистическая обработка результатов анализа.

12. Расчет окислительно-восстановительных потенциалов в различных условиях. Определение направления реакций окисления-восстановления. Расчет константы равновесия. Построение кривых окислительно-восстановительного титрования.

1.3. Программы коллоквиумов

Коллоквиум № 1. Гравиметрический метод. Сущность гравиметрического анализа, преимущества и недостатки. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам. Образование осадка. Образование и свойства коллоидных частиц. Кристаллические и аморфные осадки. Зависимость структуры осадка

от его индивидуальных свойств (растворимости, полярности молекул) и условий осаждения (концентрации осаждаемого иона и осадителя, солевого состава раствора и pH, температуры). Зависимость формы осадка от скорости образования первичных частиц, их роста. Условия получения кристаллических и аморфных осадков. Гомогенное осаждение. Старение осадка. Причины загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение). Классификация различных видов соосаждения (адсорбция, окклюзия, изоморфизм и др.). Способы уменьшения соосаждения. Положительное и отрицательное значения явления соосаждения в анализе. Погрешности в гравиметрическом анализе. Изменения состава осадка при высушивании и прокаливании.

Коллоквиум № 2. Расчеты pH. Гидролиз. Буферные растворы. Ионная сила. Кислотно-основное титрование. Расчеты кривых титрования при кислотно-основном титровании.

Коллоквиум № 3. Титриметрические методы. Классификация. Требования, предъявляемые к реакции в титриметрическом анализе. Прямое, обратное и косвенное титрование. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии. Эквивалент. Молярная масса эквивалента. Первичные стандартные растворы, требования к ним. Фиксаналы. Вторичные стандартные растворы. Виды кривых титрования. Скачок титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.

Коллоквиум № 4. Осадительное титрование. Комплексометрическое титрование. Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Построение кривых титрования. Металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Прямое, обратное, вытеснительное и косвенное титрование. Селективность титрования и способы ее повышения. Погрешность титрования. Практическое применение. Определение кальция, магния, железа, алюминия, меди, цинка в растворах чистых солей и при совместном присутствии. Определение анионов.

1.4. Темы лабораторных работ

1. Правила мытья химической посуды.
2. Поверка мерной посуды.
3. Приготовление раствора заданной концентрации.
4. Определение pH и буферной емкости ацетатной буферной системы.
5. Определение магния в хлориде магния.
6. Определение содержания железа (III) в растворе гравиметрическим методом.
7. Приготовление и стандартизация раствора HCl. Определение карбонатов и гидрокарбонатов в их смеси.
8. Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} при совместном присутствии.
9. Определение содержания хлоридов методом осадительного титрования.
10. Иодометрическое определение меди в солях.
11. Определение перманганатной окисляемости воды.
12. Определение концентрации фторид-ионов в растворе.
13. Определение содержания хлороводородной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии.

1.5. Рекомендованная литература

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Корчагина, Т.Д. Орлова. — Москва : Дрофа, 2003.
2. Васильев, В.П., Практикум по аналитической химии / В.П. Васильев, Л.А. Корчагина, Т.Д. Орлова. — Москва : Химия, 2000.
3. Воскресенский, П.И. Техника лабораторных работ / П.И. Воскресенский. — Москва : Химия, 1973. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. — Москва : Изд-во Моск. ун-та, 2001.
4. Моржухина, С.В. Общая химия: учебно-методическое пособие / Моржухина С.В. [и др.]. — Дубна : Междунар. ун-т природы, о-ва и человека «Дубна», 2009.
5. Основы аналитической химии. В 2 кн. : под ред. Ю.А. Золотова. — Москва : Высшая школа, 2002.

2. Мытье и сушка лабораторной посуды

Для выполнения лабораторных работ и исследований используют специальную лабораторную посуду. Она может быть изготовлена из лабораторного стекла, фарфора, металла, кварцевого стекла, полиэтилена, пластика.

В отличие от обычной посуды к лабораторной посуде выдвигается ряд требований, так как она должна быть всегда идеально чистой. Рекомендуется мыть посуду сразу после ее использования. Ведь именно от качества стерильности будут зависеть результаты проводимых работ: даже незначительное загрязнение может привести к погрешностям анализов и экспериментов.

2.1. Мытье химической посуды

Выбор метода мытья лабораторной посуды зависит от (растворимость в воде, спирте, кислотах, щелочах, солевых растворах).

Существует четыре метода очистки и мытья лабораторной посуды:

- физический (кипячение, воздействием паром, холодом);
- химический (хромовой смесью, например, в жирном растворе она является сильным окислителем, 10–15% раствором гидрокарбоната натрия или другими моющими средствами);
- механический (специальной стеклянной палочкой с резиновым наконечником, щеткой или ершом; мелкую посуду – кусочками бумаги или соломы);
- комбинированный (физико-химический), например при мытье бюретки с краном.

Методы и средства мытья мерной посуды регламентируются ГОСТ 8.234-2013. Государственная система обеспечения единства измерений. Меры вместимости стеклянные. Методика поверки [13].

Независимо от метода очистки на конечном этапе лабораторную посуду следует промыть большим количеством проточной воды и несколько раз дистиллированной (деонизированной) водой, так как она не содержит неорганических и органических веществ.

Лабораторная посуда для особо точных работ обрабатывается химическим способом. Для удаления катионов ее обрабатывают 5%-ным раствором трилона Б. Заканчивают ополаскиванием проточной и дистиллированной водой.

2.2. Сушка лабораторной посуды

Иногда лабораторные исследования следует проводить в сухой (без отсутствия следов влаги) посуде, например, многие органические реакции. Для этого используют метод холодной сушки (без нагревания, при комнатной температуре) и горячей (при нагревании).

Метод холодной сушки:

- на доске с колышками (гвоздиками) – на них надевают лабораторную посуду и оставляют до полного высыхания;
- на специальных решетках;
- в вакууме-эксикаторе;
- воздухом (под струей воздуха);
- легкоиспаряющимися растворителями (ацетоном), пары которых удаляют с помощью резиновой груши путем продувания воздуха.

Методы горячей сушки:

- горячим воздухом;
- в сушильном шкафу (камере), где температура достигает 300 °С.

Не рекомендуется сушить лабораторную посуду полотенцем (бумажным), так как оно может оставить на ней волокна.

2.3. Лабораторная работа № 1.

Правила мытья химической посуды

Цель: изучить правила мытья химической посуды, освоить различные методы мытья химической посуды, научиться работать с хромовой смесью.

Приборы, посуда и реактивы:

- мерная пипетка 5 см³, 10 см³,
- бюкс,
- мерная колба 100 см³,
- резиновая груша,

- цилиндр 50 см³,
- K₂Cr₂O₇,
- H₂SO₄ конц.,
- дистиллированная вода.

Ход работы

Механические и физические методы очистки посуды включают в себя мытье водой и мытье моющими средствами.

Для мытья посуды можно применять и другие вещества, например, мыло и особенно 10%-ный раствор тринатрийфосфата, обладающий прекрасными моющими свойствами. При мытье водой с мылом или тринатрийфосфатом полезно поместить в колбу кусочки чистой фильтровальной или какой-либо другой мягкой бумаги. При встряхивании колбы бумага механически удаляет со стенок приставшие к ним загрязнения.

К **химическим методам** очистки посуды можно отнести мытье хромовой смесью. Хромовая смесь является одним из лучших моющих средств для удаления жирового налета. Ее действие основано на том, что хроматы в кислом растворе являются сильными окислителями. Если посуда плохо отмывается от загрязнений водой (при ополаскивании на стенках остаются капли воды), то ее моют слегка подогретой хромовой смесью.

Для приготовления хромовой смеси в фарфоровую чашку объемом 300–500 см³ помещают 6 г дихромата калия (натрия) и растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Затем осторожно при перемешивании тонкой струйкой по палочке добавляют концентрированную серную кислоту. (Осторожно! Раствор сильно разогревается). Хранить хромовую смесь в тонкостенной посуде или посуде без крышек нельзя.

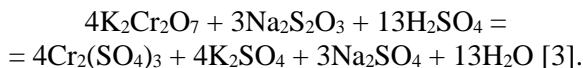
Минимум сутки хромовая смесь должна постоять, свежеприготовленной смесью пользоваться нельзя.

Сначала из сосуда, где хранится хромовая смесь, отливают около 25–35 см³ смеси в стакан объемом 50 см³ (промежуточную емкость). При мытье хромовой смесью посуду споласкивают сначала водой, а потом наливают хромовую смесь до $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{4}$ объема сосуда и осторожно и медленно смачивают его внутренние стенки. После этого хромовую смесь выливают в промежуточную емкость (стакан на 50 мл), причем стараются смочить ею оставшиеся не смоченными стенки посуды и осо-

бенно наиболее загрязненные ее края. Слив всю смесь, посуду оставляют постоять несколько минут, затем ее ополаскивают небольшим количеством водопроводной воды (лучше теплой), первый слив которой помещают в отдельную емкость, потом моют большим количеством водопроводной и дистиллированной воды [13].

Свежая хромовая смесь имеет темно-оранжевый цвет, отработанная теряет свои окислительные свойства и приобретает темно-зеленую окраску, что указывает на необходимость ее замены.

Отработанную хромовую смесь и собранный первый смыв нейтрализуют, смывая 0,1 *M* раствором тиосульфата натрия. В результате происходит следующая реакция:



3. Мерная посуда

К мерной посуде (меры вместимости стеклянные) относятся мензурки, колбы, бюретки, пипетки и др. (рис. 3.1). Мерная посуда изготавливается из химико-лабораторного стекла групп ХС2 и ХС3. Пробирки допускается изготавливать из медицинского стекла по ГОСТ 19908–90. Общие требования к мерной посуде приведены в ГОСТ 29227–91 [9]. Мерная посуда проходит первичную поверку на предприятии-изготовителе.

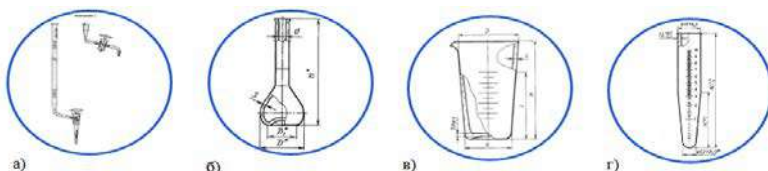


Рис. 3.1. Мерная посуда:

а) бюретки из стекла; б) мерные колбы; в) мензурки; г) пробирки

За единицу вместимости принимается кубический сантиметр (см^3). Допускается использование термина «миллилитр» (мл).

3.1. Поверка мерной посуды

Номинальный объем мерной посуды определяется при 20°C . Для правильного отсчитывания устанавливают отметку шкалы на уровне глаза так, чтобы видеть ее как касательную к кривизне мениска. Отсчитывание показаний производят по нижнему краю мениска, в точке касания его верхней части отметки. Мерная посуда градуируется по нижнему краю мениска.

Для мерной посуды устанавливается два класса точности:

- 1-й – для более высокой точности измерений;
- 2-й – для менее точных измерений.

На мерной посуде наносятся:

- товарный знак предприятия изготовителя;
- номинальная вместимость в мл (см^3) на колбах, пипетках, бюретках;
- надписи мл (см^3);
- обозначение класса;
- « 20°C »;

- буква «О» (отлив), буква «Н» (налив);
- обозначение стандарта.

Мерная посуда для выполнения работ должна быть проверена путем определения массы чистой воды, заполняющей указанную на посуде вместимость, или воды, вылитой из нее (при определенной температуре). По массе воды устанавливают вместимость мерной посуды.

Условия поверки и подготовки к ней. Согласно ГОСТ 8.234–77 при проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

Температура воды и окружающей среды $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;

Изменение температуры воды во время поверки:

– 2°C – для мер вместимости 1-го класса;

– 5°C – для мер вместимости 2-го класса и для других мер вместимости.

Допускаемые отклонения от номинальной вместимости посуды при 20°C не должны превышать указанных в табл. 3.1.

Таблица 3.1. **Предельные отклонения от номинальной вместимости мерной посуды при 20°C , cm^3**

Номинальная вместимость, cm^3	Цилиндры		Мензурки	Колбы	
	1-го класса	2-го класса		1-го класса	2-го класса
5	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$		$\pm 0,025$	$\pm 0,05$
10	$\pm 0,10$	$\pm 0,20$		$\pm 0,025$	$\pm 0,05$
25	$\pm 0,25$	$\pm 0,50$		$\pm 0,04$	$\pm 0,08$
50	$\pm 0,25$	$\pm 1,00$	$\pm 2,5$	$\pm 0,06$	$\pm 0,12$
100	$\pm 0,50$	$\pm 1,00$	$\pm 5,00$	$\pm 0,10$	$\pm 0,20$
200				$\pm 0,15$	$\pm 0,30$
250	$\pm 1,25$	$\pm 2,00$	$\pm 5,00$	$\pm 0,15$	$\pm 0,30$
500	$\pm 2,50$	$\pm 5,00$	$\pm 12,50$	$\pm 0,25$	$\pm 0,50$
1000	$\pm 5,00$	$\pm 10,00$	$\pm 25,00$	$\pm 0,40$	$\pm 0,80$

3.2. Пипетки

Пипетки с одной меткой изготавливаются по ГОСТ 29169–91 1 и 2 классов точности номинальной вместимостью: 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100; и 200 cm^3 . Допускается изготовление пипеток номинальной вместимостью 10,77 cm^3 .

Пипетки номинальной вместимостью 1 cm^3 изготавливают с резервуаром и без него, 2 cm^3 – с резервуаром для 1-го класса,

и с резервуаром и без него – для 2-го класса. Пипетки остальных вместимостей изготавливаются с резервуаром. Иногда пипетки изготавливаются с предохранительным резервуаром над градуировочной отметкой.

Пипетки выпускаются следующих исполнений:

- 1 – прямые; 1а – прямые с запасным резервуаром;
- 2 – с расширением; 2а – с расширением и запасным резервуаром.

Допускаемые отклонения от номинальной вместимости пипеток с одной отметкой при 20 °С не должны превышать указанных в табл. 3.2.

Таблица 3.2. **Предельные отклонения от номинальной вместимости пипеток с одной отметкой при 20 °С**

Номинальная вместимость, см ³	Предельные отклонения, см ³	
	1-й класс	2-й класс
0,5	±0,005	±0,01
1	±0,008	±0,015
2	±0,01	±0,02
5	±0,015	±0,03
10	±0,02	±0,04
20	±0,03	±0,06
25	±0,03	±0,06
50	±0,05	±0,01
100	±0,08	±0,15
200	±0,1	±0,2

Пипетки градуированные общего назначения выпускаются в соответствии с ГОСТ 29227–91.

Конкретные требования для каждого типа градуированных пипеток установлены в следующих стандартах:

- пипетки градуированные без установления времени ожидания (первый и второй классы) – по ГОСТ 29228–91;
- пипетки градуированные со временем ожидания 15 с (первый класс) – по ГОСТ 29229–91;
- пипетки выдувные (второй класс) – по ГОСТ 29230–91.

Пипетки подразделяются на пять типов.

1. Градуированные пипетки, вымеряемые на слив жидкости от верхней нулевой отметки до любой отметки. Нижняя от-

метка соответствует номинальной вместимости. Такие пипетки выпускаются 1-го и 2-го классов точности.

2. Градуированные пипетки, вымеряемые на слив жидкости от любой отметки до сливного кончика. Верхняя отметка соответствует номинальной вместимости. Такие пипетки выпускаются 1-го и 2-го классов точности.

3. Градуированные пипетки, вымеряемые на слив жидкости от верхней нулевой отметки до любой отметки. Нижняя часть сливного кончика соответствует номинальному объему. Такие пипетки выпускаются 2-го класса точности.

4. Градуированные пипетки, вымеряемые на слив жидкости от верхней нулевой отметки до любой отметки. Нижняя часть сливного кончика соответствует номинальному объему. Пипетки 1-го класса точности.

5. Градуированные пипетки, вымеряемые на слив жидкости от любой отметки до сливного кончика. Верхняя отметка соответствует номинальной вместимости. Пипетки 2-го класса. Последняя капля в пипетке выдувается [9].

Градуированные пипетки изготавливаются следующих исполнений:

– 1 – с делениями прямые; 1а – с делениями прямые с запасным резервуаром;

– 2 – с делениями и расширением; 2а – с делениями и запасным резервуаром.

Допускаемые отклонения по сливному объему градуированных пипеток при 20 °С не должны превышать указанных в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Предельные отклонения сливного объема в зависимости от номинальной вместимости градуированных пипеток при 20 °С

Номинальная вместимость, см ³	Цена наименьшего деления шкалы, см ³	Предельные отклонения, см ³	
		1-й класс	2-й класс
0,5	0,01	±0,005	
1	0,01	±0,006	±0,01
2	0,02	±0,01	±0,02
5	0,05	±0,03	±0,05
10	0,1	±0,05	±0,1

Окончание табл. 3.3

Номинальная вместимость, см ³	Цена наименьшего деления шкалы, см ³	Предельные отклонения, см ³	
		1-й класс	2-й класс
25	0,1	±0,1	
	0,2	±0,1	±0,2

3.3. Лабораторная работа № 2. Поверка мерной посуды

Цель: произвести проверку калибровки мерной пипетки и колбы, рассчитать поправку на объем.

Одним из факторов, существенно влияющих на точность анализа, является точность мерной посуды. Класс точности всегда указан на мерной посуде, однако иногда для подтверждения класса точности мерную посуду необходимо подвергать калибровке.

Калибровка – нанесение на новый измерительный сосуд метки, соответствующей определенному объему или проверка правильности уже установленной метки.

Приборы, посуда и реактивы:

- мерная пипетка, 5 см³,
- бюкс,
- мерная колба,
- аналитические весы,
- термометр спиртовый,
- резиновая груша (памп).

Ход работы. Измерить и записать в лабораторный журнал температуру воздуха и дистиллированной воды в лаборатории.

Записать в лабораторный журнал плотность дистиллированной воды (табл. 3.4) ρ , г/см³.

Таблица 3.4. Плотность воды в интервале температур 10÷30 °С

t , °С	ρ , г/см ³	t , °С	ρ , г/см ³	t , °С	ρ , г/см ³
10	0,99973	19	0,99843	24	0,99732
15	0,99913	20	0,99823	25	0,99707
16	0,99897	21	0,99802	26	0,99681
17	0,99880	22	0,99780	27	0,99654
18	0,99862	23	0,99756	28	0,99626

Взвешивание проводить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Проверка мерной пипетки: техника работы

1. В соответствии с правилами мытья посуды хорошо промывают пипетку одной из моющих смесей, а затем дистиллированной водой. После этого дважды ополаскивают ее тем раствором, точный объем которого отбирают для анализа. Для этого берут пипетку правой рукой, держа верхний конец (выше метки) большим и средним пальцами, погружают нижний конец пипетки в раствор и засасывают его с помощью груши до тех пор, пока уровень жидкости не поднимется до расширенной части пипетки. Затем закрывают верхний конец указательным пальцем и вынимают пипетку из колбы. Держа ее над стаканом или над раковиной, придают ей горизонтальное положение и (рис. 3.2а), смачивают при этом внутреннюю поверхность от нижнего конца до метки и немного выше. После этого жидкость сливают через нижний конец пипетки в раковину или стакан и повторяют ополаскивание. Нельзя сливать раствор через верхний конец пипетки, иначе он попадет в грушу.

2. Для отбора аликвоты раствора используют те же приемы, но всасывают жидкость до уровня, немного превышающего метку (рис. 3.2б). Закрывают верхний конец пипетки указательным пальцем и вынимают пипетку с жидкостью из раствора. Левой рукой обтирают снаружи нижнюю часть пипетки полоской фильтровальной бумаги (рис. 3.2в).

3. Левой рукой берут мерную колбу с раствором и держат ее в наклонном положении, а правой рукой приставляют нижний конец пипетки к внутренней стенке колбы. При этом пипетка должна находиться в строго вертикальном положении, а метка — на уровне глаз (рис. 3.2г). Слегка приоткрывают указательный палец, удерживающий жидкость в пипетке, и дают раствору плавно стечь до тех пор, пока нижний край мениска не будет на уровне метки. Снова быстро прижимают палец к верхнему краю пипетки и переносят отобранную порцию жидкости в другой сосуд.

4. Держа сосуд в левой руке в наклонном положении, а пипетку вертикально — в правой, прислоняют нижний конец пипетки к стенке сосуда и открывают верхний конец ее (рис.

3.2д). После того как стечет весь раствор, ждут еще 10–15 с. Небольшую часть раствора, которая остается в пипетке, нельзя выдувать или стряхивать: при строгом соблюдении правил работы с пипеткой эта оставшаяся часть всегда будет одной и той же. Ни в коем случае нельзя засасывать ртом летучие или ядовитые жидкости, а также концентрированные кислоты или щелочи. Для отбора такого рода жидкостей с помощью пипетки следует пользоваться только резиновой грушей [13].

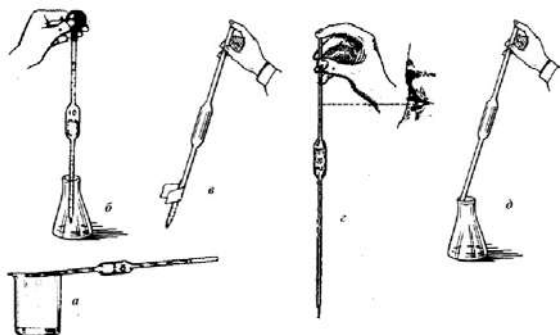


Рис. 3.2. Приемы работы с пипеткой

Ход работы. Определить массу предварительно высушенного бюкса. Наполнить дистиллированной водой до риски калибруемую пипетку (объемом 5 см^3), вылить аликвоту во взвешенный, чистый, сухой бюкс, точно выполняя правила обращения с пипеткой (установка уровня жидкости на «0» по нижнему мениску, мениск – на уровне глаз, аликвоту из пипетки выливать, а не выдувать и пр.). Взвесить бюкс с точностью до $0,0001 \text{ г}$. Повторить операцию 3 раза, используя 3 разных бюкса (или один и тот же бюкс, высушивая его перед каждым отбором в него аликвоты). Температура взвешиваемого бюкса должна соответствовать температуре в лаборатории. Результаты определений внести в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Результат измерений проверки пипетки

№	m бюкса с аликвотой, г, m_2	m пустого бюкса, г, m_1	m воды в бюксе, $m = m_2 - m_1$	Объем воды, $V = m/\rho$
				$V_{\text{среднее}} =$

Рассчитать поправку вместимости ΔV (см³):

$$\Delta V = V_{\text{среднее}} - V_0,$$

где V_0 – проверяемый объем пипетки, см³.

Рассчитать объем мерной пипетки ($V_{\text{среднее}}$) в см³. Результат записывают с точностью до 2 знака [9; 6].

Проверка мерной колбы: техника работы

Колбу берут за верхнюю часть горла, избегая прикасаться руками к ее выпуклой части. От тепла, сообщаемого руками стенкам колбы, емкость колбы и, следовательно, объем вмещаемой ею жидкости увеличивается. Перед заполнением колбу ставят на ровную, хорошо освещаемую поверхность стола.

Колбу заполняют жидкостью. Последние 1–2 мл жидкости прибавляют по каплям при помощи пипетки.

При добавлении последних капель жидкости глаза экспериментатора и метка колбы должны находиться на одном уровне, как указано на рис. 3.3. Вогнутый мениск поверхности жидкости своей нижней частью должен сливаться с линией метки, а выпуклый мениск должен сливаться с линией метки своей верхней частью.

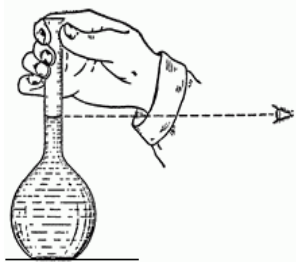


Рис. 3.3. Наблюдение за установлением мениска в мерной колбе

Капли жидкости, удерживаемые на внутренней поверхности шейки колбы выше метки, осторожно удаляют при помощи стеклянной палочки или свернутой трубочкой фильтровальной бумаги [14].

Ход работы. Определяют массу закрытой сухой мерной колбы на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Заполняют колбу дистиллированной водой (уровень колбы соответствует нижнему мениску воды). Взвешивают закрытую колбу с водой. Повторить операцию 3 раза.

Результаты определений внести в табл. 3.6.

Таблица 3.6. **Результат измерений проверки мерной колбы**

№	m пустой колбы, г, m_1	m колбы с водой m	Объем воды, $V = m/\rho$
			$V_{\text{среднее}} =$

Рассчитать поправку вместимости ΔV (см³):

$$\Delta V = V_{\text{среднее}} - V_0,$$

где V_0 – проверяемый объем колбы, см³ [9; 6].

4. Количественный химический анализ

Количественный анализ – раздел аналитической химии, задачей которого является определение количества элементов, ионов, функциональных групп, соединений или фаз в анализируемом объекте. Наряду с качественным анализом количественный анализ является одним из основных разделов аналитической химии.

В зависимости от объектов исследования различают неорганический и органический анализ, разделяемый, в свою очередь, на элементный, функциональный и молекулярный анализ.

Помимо специфичности и чувствительности важной характеристикой методов количественного анализа является точность, то есть значение относительной ошибки определения; точность и чувствительность в количественном анализе выражают в процентах.

К классическим химическим методам количественного анализа относится гравиметрический анализ, основанный на точном измерении массы определяемого вещества, а также объемный анализ. Последний включает титриметрический анализ – метод измерения объема раствора реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым веществом, и газовый объемный анализ – метод измерения объема анализируемых газообразных продуктов. В рамках курса аналитической химии подробно изучаются гравиметрический и титриметрический методы анализа.

4.1. Приготовление растворов

Поддавляющее большинство реакций, используемых в анализе, осуществляются в растворах. Поэтому правильность и достоверность результатов анализа зависит от правильности приготовления растворов.

Для количественного выражения состава раствора применяют следующие виды концентраций: массовая доля вещества в растворе или процентная концентрация $\omega(\%)$; молярная концентрация C_M (моль/дм³); эквивалентная или нормальная концентрация C_N (моль-экв/дм³). Состав раствора можно также выразить через его плотность ρ (г/см³).

4.1.1. Растворы с массовой концентрацией

Массовая доля вещества в растворе $\omega(\%)$ показывает, сколько процентов масса растворенного вещества составляет от массы раствора:

$$\omega(\%) = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\% . \quad (4.1)$$

Для приготовления определенной массы раствора с заданной массовой долей рассчитывают массу растворяемого вещества и воды. Затем берут навеску растворяемого вещества на техномических весах, отмеряют мерным цилиндром воду, помещают их в стакан и перемешивают стеклянной палочкой до получения однородного раствора.

4.1.2. Растворы с молярной концентрацией

Молярная концентрация C_M (моль/дм³) показывает количество молей растворенного вещества в 1 литре раствора.

$$C_M = \frac{n}{V(\text{раствора})} = \frac{m}{M \cdot V} , \quad (4.2)$$

где m – масса растворенного вещества, г;

M – его молярная масса, г/моль;

V – объем раствора, дм³.

Для приготовления определенного объема раствора заданной молярной концентрации рассчитывают только массу растворяемого вещества и взвешивают ее на аналитических весах. Навеску помещают в мерную колбу соответствующего объема, вливают в нее небольшой объем воды, в которой растворяют навеску. Затем в колбу доливают воду до метки, закрывают пробкой и перемешивают.

4.1.3. Растворы с нормальной концентрацией

Эквивалентная или нормальная концентрация C_N (моль-экв/дм³) показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора. n_3

$$C_N = \frac{n_3}{V(\text{раствора})} = \frac{m}{M_3 \cdot V} = \frac{m}{M \cdot f_3 \cdot V} , \quad (4.3)$$

где m – масса растворенного вещества, г;

M_3 – молярная масса эквивалента (эквивалентная масса), г/моль;

f_3 – фактор эквивалентности вещества;

V – объем раствора, дм^3 .

Готовят растворы заданной нормальной концентрации аналогично молярным, но при определении массы растворенного вещества для расчета используют не молярную массу вещества, а молярную массу его эквивалента.

4.1.4. Растворы с выражением концентрации титр

Титр раствора показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл или 1 см^3 (г/мл ; г/см^3).

$$T = \frac{m}{V}, \quad (4.4)$$

где m – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, см^3 .

Зная нормальность раствора и молярную массу эквивалента (эквивалентную массу) растворенного вещества, титр легко найти по формуле:

$$T = \frac{C_n \cdot M_{\text{э}}}{1000}. \quad (4.5)$$

Титриметрический фактор пересчета (титр по определяемому веществу) $T(T/X)$, г/см^3 – число, показывающее, какая масса определяемого вещества X в граммах взаимодействует (соответствует) с 1 см^3 титранта T :

$$T(T/X) = \frac{T(T) \cdot M(1/zX)}{M(1/zT)} = \frac{C(1/zT) \cdot M(1/zX)}{1000}, \quad (4.6)$$

где $T(T)$ – титр титранта, г/см^3 (г/см^3);

$M(1/z X)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль ;

$M(1/z T)$ – молярная масса эквивалента титранта, г/моль ;

$C(1/z T)$ – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/дм^3 (моль/дм^3).

4.1.5. Связь концентрации раствора с плотностью

Выражение состава раствора через его плотность ρ основано на том, что с изменением содержания растворенного вещества в данной массе или объеме раствора плотность также изменяется.

Способы выражения концентраций раствора и связь между ними представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. **Формулы пересчета концентрации растворов**

Определя- емая кон- центрация	Итоговая концентрация			
	$\omega, \%$	C_m	C_n	T
Массовая доля $\omega, \%$	$\frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100$	$\frac{C_m \cdot M}{10 \cdot \rho}$	$\frac{C_n \cdot M \cdot f}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T \cdot 100}{\rho}$
Молярная C_m , моль/л	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M}$	—	$C_n \cdot f$	$\frac{T \cdot 1000}{M}$
Молярная концен- трация эквива- лента C_n , моль экв./л	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M \cdot f}$	C_m / f	—	$\frac{T \cdot 1000}{M \cdot f}$
Титр T , г/мл	$\frac{\omega \cdot \rho}{100}$	$\frac{C_m \cdot M}{1000}$	$\frac{C_n \cdot M \cdot f}{1000}$	—
Примечание: ρ – плотность раствора, г/см ³ ; f – фактор эквивалентности вещества; M – молярная масса вещества, г/моль; m – масса вещества, г				

4.2. Решение типовых задач

Пример 1. Смешаны 100 грамм раствора с массовой долей некоторого вещества 20% и 50 грамм раствора с массовой долей этого вещества 32%. Вычислите массовую долю растворенного вещества после смешения.

Решение:

1. Найдем массу растворенного вещества в каждом из растворов:

$$20\% \text{ от } 100 \text{ г} \quad 32\% \text{ от } 50 \text{ г}$$

$$0,2 \cdot 100 = 20 \text{ (г)} \quad 0,32 \cdot 50 = 16 \text{ (г)}$$

2. Найдем массу растворенного вещества в смеси:

$$20 + 16 = 36 \text{ (г)}$$

3. Найдем массу раствора:

$$100 + 50 = 150 \text{ (г)}$$

4. Пусть концентрация полученного раствора составляет $x\%$, тогда масса растворенного вещества в смеси:

$$X\% \text{ от } 150 \text{ г}$$

$$0,01X \cdot 150 = 1,5X$$

5. Составим уравнение и решим его:

$$1,5 \cdot X = 36$$

$$X = 36 : 1,5 = 24$$

Ответ: 24%.

Пример 2. Выразите состав полученного раствора через молярную концентрацию растворенного вещества, если 5,6 дм³ SO₂, измеренного при н. у., растворили в 25 дм³ воды.

Решение. При растворении газа SO₂ в воде происходит его химическое взаимодействие с водой с образованием сернистой кислоты:



Определяем количество растворенной H₂SO₃ в растворе.

Молярный объем любого газа при нормальных условиях равен 22,4 дм³/моль. В соответствии с уравнением реакции из 1 моль SO₂ образуется

$$1 \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_3, \text{ тогда } n(\text{SO}_2) = n(\text{H}_2\text{SO}_3) = 5,6/22,4 = 0,25 \text{ моль.}$$

Ответ: 0,25 моль.

Пример 3. Рассчитайте молярную и нормальную концентрации 70%-ного раствора H₂SO₄ (ρ = 1,615 г/см³).

Решение. Пусть V(р-ра) = 1 дм³, тогда m(р-ра) = V(р-ра) · ρ = 1000 мл × 1,615 г/см³ = 1615 г.

$$m(\text{р.в.}) = \frac{\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m(\text{р-ра})}{100\%} = \frac{70\% \cdot 1615\text{г}}{100\%} = 1130,5 \text{ г}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{р.в.})}{M} = \frac{1130,5\text{г}}{98 \text{ г/моль}} = 11,53 \text{ моль}$$

$$C_M = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{р-ра})} = \frac{11,53}{1} = 11,53 \text{ моль/дм}^3$$

$$M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$$

$$n_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{р.в.})}{\mathcal{M}_m(\text{р.в.})} = \frac{1130,5 \text{ г}}{49 \text{ г/моль}} = 23,07 \text{ моль}$$

$$C_H = \frac{n_3(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{р-ра})} = \frac{23,07}{1} = 23,07 \text{ н.}$$

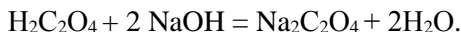
Ответ: C_H(H₂SO₄) = 23,07 н.

Пример 4. Навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,35 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . На титрование 25 см^3 полученного раствора пошло $11,17 \text{ см}^3$ NaOH . Определить титр раствора и его титр по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

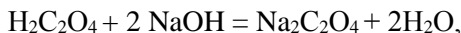
Решение. В соответствии с принципом эквивалентности число молей эквивалента титранта равно числу молей эквивалента определяемого компонента, тогда:

$$n(\text{NaOH}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}).$$

Поскольку 1 моль щавелевой кислоты содержит 2 иона водорода, вступающих в реакцию со щелочью



Поскольку 1 моль щавелевой кислоты содержит 2 иона водорода, вступающих в реакцию со щелочью



то $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2$.

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_n}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_k},$$

где V_k – объем мерной колбы, в которой растворена навеска щавелевой кислоты; V_n – объем аликвоты полученного раствора, отобранной пипеткой на титрование.

$$n(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000}.$$

Выражаем:

$$\begin{aligned} c(\text{NaOH}) &= \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 \cdot V_n}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot V_k} = \\ &= \frac{0,35 \cdot 25 \cdot 1000}{63,033 \cdot 100 \cdot 11,17} = 0,124 \text{ моль/дм}^3, \end{aligned}$$

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} = \frac{0,124 \cdot 39,997}{1000} = 0,005 \text{ г/см}^3,$$

$$T_{\text{NaOH/H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{NaOH})} = \frac{0,005 \cdot 45,017}{39,997} = 0,0056 \text{ г/см}^3.$$

Ответ: $T_{\text{NaOH}} = 0,005 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{NaOH/H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,0056 \text{ г/см}^3$.

Пример 5. Какой объем раствора с массовой долей серной кислоты 9,3% ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 0,35 M раствора H_2SO_4 объемом 40 см³?

Решение:

$$\begin{aligned} m_1(\text{р-ра}) \cdot \omega_1 &= V_2 \cdot C_2 \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4), \\ V_1 \cdot \rho_1 \cdot \omega_1 &= V_2 \cdot C_2 \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4). \end{aligned}$$

Подставляем значения известных величин:

$$V_1 \cdot 1050 \cdot 0,093 = 0,04 \cdot 0,35 \cdot 98.$$

Отсюда $V_1 = 0,01405 \text{ дм}^3$, или $14,05 \text{ см}^3$.

Ответ: $V_1 = 14,05 \text{ см}^3$.

4.3. Лабораторная работа № 3. Приготовление растворов заданной концентрации

1. Приготовление раствора с заданной массовой долей из навески соли

Цель: научиться готовить раствор с заданной концентрацией из навески соли. Овладеть методикой денсиметрии.

Задание:

- 1) приготовить раствор из навески соли,
- 2) измерить плотность приготовленного раствора ареометром,
- 3) в случае необходимости провести интерполяцию и экстраполяцию полученных данных.

Приборы, посуда и реактивы:

- мерная колба, 50 см³ и 1000 см³,
- аналитические весы,
- ареометр,
- пипетки.

Ход работы. Получив у преподавателя задание на выполнение опыта (табл. 4.2), рассчитайте, сколько соли и воды по-

требуется для приготовления раствора заданной концентрации общим объемом 50 см³.

Необходимое количество соли перенесите в мерную колбу. Небольшими порциями вливайте воду в колбу. Сначала вливают до 1/3 объема и перемешивают ее содержимое до полного растворения навески внесенного вещества. Затем добавляют дистиллированную воду на 0,5–1,0 см ниже метки, после чего доводят до метки. После доведения уровня жидкости до метки колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор, переворачивая колбу вверх-вниз до образования пузыря воздуха не менее 8–10 раз.

Полученный раствор перелейте в цилиндр (на 50 см³) и ареометром измерьте его плотность.

Оформление опыта в рабочей тетради:

- 1) название опыта,
- 2) исходные данные,
- 3) расчет массы соли,
- 4) значение плотности приготовленного раствора, $\rho_{\text{практ.}}$,
- 5) расчет погрешности эксперимента

$$\Delta = |\rho_{\text{практ.}} - \rho_{\text{теорет.}}| \text{ (абсолютная погрешность)}, \quad (4.7)$$

$$\delta = \frac{|\Delta|}{\rho_{\text{теорет.}}} \cdot 100\% \text{ (относительная погрешность)}, \quad (4.8)$$

б) нахождение массовой доли компонента раствора через экспериментальное значение плотности методом интерполяции или экстраполяции [14].

Используя величину плотности раствора – ρ и $\omega(\%)$, вычислите молярную, нормальную концентрации полученного раствора, а также его титр и мольную долю соли в растворе. Должны быть приведены полные расчеты: с названиями концентраций, формулами для расчета концентраций, значениями, используемыми для расчета величин и указанием единиц измерения (размерности). Полученные результаты представьте в виде табл. 4.3.

Таблица 4.2. **Варианты задания для приготовления растворов процентной концентрации**

№	Варианты индивидуальных заданий		
	Название соли	Массовая доля соли, %	Плотность раствора теоретич., г/см ³
1	Сульфат натрия	8	1,070
2	Хлорид калия	10	1,063
3	Хлорид натрия	10	1,070
4	Сульфат натрия	10	1,090
5	Хлорид калия	12	1,076
6	Хлорид натрия	12	1,085
7	Сульфат натрия	12	1,110
8	Хлорид калия	14	1,090
9	Хлорид натрия	14	1,100
10	Хлорид калия	16	1,104
11	Хлорид натрия	16	1,116

Таблица 4.3. **Результаты расчетов концентраций растворов**

Раствор				Концентрации				
$M_{\text{соли}}$, г	$M_{\text{воды}}$, г	$P_{\text{теор.}}$, г/см ³	ω , %	C_M , моль/дм ³	C_N , моль-экв/дм ³	T , г/см ³	C_m , моль/кг	$N_{\text{соли}}$

2. Приготовление разбавленного раствора из концентрированного

Минеральные кислоты и щелочи не являются стандартными (исходными) веществами, поэтому приготовить титрованный раствор из концентрированных растворов нельзя. На практике готовят раствор приблизительно заданной концентрации и устанавливают его нормальность и титр титриметрически. Для приготовления заданного объема раствора кислоты рассчитывают объем концентрированного раствора с известной плотностью и массовой долей. Рассчитанный объем отмеряют пипеткой и переносят в мерную склянку, в которую предварительно наливают небольшое количество воды. Затем доводят объем водой до метки и перемешивают.

Цель: научиться готовить раствор с заданной концентрацией из концентрированных растворов.

Ход работы. Получить у преподавателя вариант задания для приготовления раствора из табл. 4.4.

Таблица 4.4. **Варианты задания для приготовления растворов методом разбавления**

№ опыта	Варианты индивидуальных заданий				
	Название вещества	Очистого вещества (исх.), %	Плотность исх. раствора, г/см ³	Плотность разб. раствора, г/см ³	Очистого вещества (разб.), %
1	H ₂ SO ₄	96	1,8355	1,0317	5
2				1,0731	11
3	HCl	36	1,1789	1,0328	7
4				1,0574	12
5	HNO ₃	65	1,3913	1,0146	3
6				1,0312	6
7	H ₃ PO ₄	85	1,6890	1,0200	4
8				1,0476	9
9	NH ₄ OH	25	0,9070	0,9939	1
10				0,9853	3

Рассчитать объем концентрированного раствора кислоты или щелочи, необходимый для приготовления разбавленного раствора заданной концентрации, по следующему алгоритму:

- 1) рассчитать молярную концентрацию разбавленного раствора;
- 2) рассчитать количество вещества (ν), необходимого для приготовления заданного раствора;
- 3) рассчитать массу, соответствующую этому количеству;
- 4) используя массовую долю вещества в растворе $\omega(\%)$, найти массу концентрированного раствора;
- 5) рассчитать объем концентрированного раствора.

Необходимый объем концентрированного раствора отбирают пипеткой с помощью резиновой груши и переносят в мерную колбу на 50 см³ (заполненную на 1/3 часть объема дистиллированной водой) через воронку. Воронку ополаскивают дистиллированной водой, затем раствор доводят до метки. Колбу закрывают резиновой пробкой и перемешивают полученный раствор.

Полученный раствор перелейте в цилиндр (на 50 см³) и ареометром измерьте его плотность.

3. Приготовление растворов из фиксаналов

Фиксаналы (или стандарт-титры) представляют собой точно отвешенное количество реактива или его раствора, запаянного в стеклянную ампулу. Как правило, в каждой ампуле содержится 0,1 эквивалента вещества. При количественном перенесении содержимого подобной ампулы в мерную колбу на 1 дм³ и доведении объема раствора водой до метки при 20 °С получаются точно 0,1 н. раствора.

Фиксаналы рекомендуется применять во всех случаях, когда требуется быстро приготовить точный рабочий раствор, не прибегая к взвешиванию.

Приборы и реактивы: мерная колба на 1000 см³, воронка, боек, фиксанал.

Цель: научиться готовить раствор с заданной концентрацией из фиксанала.

Ход работы. Получить у преподавателя задание на выполнение опыта.

Вначале теплой водой смывают надпись на ампуле фиксанала и хорошо обтирают ее чистым полотенцем. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ вставляют воронку с вложенным в нее стеклянным бойком (обычно прилагается к каждой коробке фиксанала), острый конец которого должен быть обращен вверх (рис. 4.1). Ампуле с фиксаналом дают свободно падать так, чтобы тонкое дно ампулы разбилось при ударе об острый конец бойка. После этого другим стеклянным бойком пробивают боковое углубление ампулы и дают содержимому вытечь. Не меняя положения ампулы, в образовавшееся верхнее отверстие вставляют оттянутый в капилляр и изогнутый вверх конец трубки промывалки и сильной струей промывают ампулу изнутри. Затем струей воды хорошо промывают наружную поверхность ампулы и воронку с бойком. Удалив ампулу из воронки, доводят уровень жидкости в колбе до метки. Колбу плотно закрывают и тщательно перемешивают раствор [4].

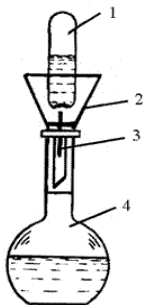


Рис. 4.1. Процесс приготовления растворов из фиксаналов:

1 – фиксанал; 2 – воронка; 3 – боек; 4 – мерная колба

4.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько (г) необходимо взять $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и воды для приготовления 100 г раствора хлорида кобальта с массовой долей 7%?

2. Растворимость Na_2CO_3 при температуре 20°C равна 21,8 г в 100 г. воды. Чему равна массовая доля вещества (%) в насыщенном растворе?

3. В воде растворили 9 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и довели объем раствора до 250 см^3 . Какое количество сульфата меди содержится в полученном растворе?

4. При растворении 5,38 г кристаллогидрата сульфата цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в 92 см^3 воды получен раствор с массовой долей сульфата цинка 0,0331. Установите состав кристаллогидрата (величину x).

5. Химическим анализом было установлено, что в кристаллогидрате, полученном кристаллизацией нитрата лития из раствора, содержится 11,12% лития. Какова формула этого кристаллогидрата?

6. Выразите состав раствора H_2SO_4 с массовой долей 60% и плотностью $1,498\text{ г/см}^3$ через молярную концентрацию.

7. Выразите состав полученного раствора CH_3COOH через молярную концентрацию, если к $0,4\text{ дм}^3$ исходного раствора уксусной кислоты плотностью $1,030\text{ г/см}^3$ добавили воду и получили $1,5\text{ дм}^3$ более разбавленного раствора.

8. Определите, какой объем раствора H_2SO_4 с массовой долей 50% и плотностью $1,395 \text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления 750 мл 0,49 M раствора плотностью $1,025 \text{ г/см}^3$.

9. В дистиллированной воде растворили 3,31 г кристаллической щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Вычислите молярную концентрацию щавелевой кислоты в полученном растворе, если его объем равен 150 см^3 .

10. Смешали 150 см^3 раствора с концентрацией HCl 0,2751 M ($\rho = 1,0032 \text{ г/см}^3$) и 700 см^3 раствора с концентрацией HCl 0,5529 моль/ дм^3 ($\rho = 1,0082 \text{ г/см}^3$). Вычислите молярную концентрацию HCl в полученном растворе.

11. В 1,5 л раствора содержится 8,55 г алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента алюмокалиевых квасцов в растворе для указанной выше реакции.

12. Рассчитайте массу навески декагидрата карбоната натрия, необходимую для приготовления 100,0 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,05 н.

13. В 180 г воды растворили 9,8 г H_2SO_4 . Определите нормальную концентрацию серной кислоты в растворе.

14. Какой объем раствора с молярной концентрацией H_3PO_4 , равной 0,1 M , можно приготовить из 75 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента H_3PO_4 , равной 0,75 н. ($f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$)?

15. Чему равен титр $T(\text{HCl}/\text{CaO})$, если на титрование 0,1144 грамм карбоната кальция (CaCO_3) затрачено 27,65 см^3 раствора соляной кислоты (HCl).

16. На титрование навески 0,1745 грамма химически чистого оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) в кислой среде пошло 24,10 см^3 раствора марганцовки (KMnO_4). Найти титр раствора перманганата калия (KMnO_4) по железу (Fe).

17. Из 245 г Na_3PO_4 приготовлено 250 см^3 раствора. Вычислите титр раствора.

18. Раствор гидрокарбоната натрия титруют раствором HCl с титром 0,003150 г/см^3 в присутствии метилового оранжевого. Вычислите титр раствора HCl по определяемому веществу (Na_2CO_3).

19. Какой объем хлороводорода (н.у.) и воды потребуется, чтобы приготовить 1 дм³ раствора ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$), в котором содержание хлороводорода в массовых долях равно 0,1 (или 10%)?

20. Вычислить молярную концентрацию раствора серной кислоты, если массовая доля H_2SO_4 в этом растворе 12%. Плотность раствора $1,08 \text{ г/см}^3$ при 20°C .

21. Какой объем воды необходимо прибавить к 200 мл раствора соляной кислоты с массовой долей чистого вещества 15% ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор с массовой долей 7%?

5. Равновесие в гомогенных системах

5.1. Константа диссоциации

Электролитическая диссоциация — процесс распада электролита на ионы при его растворении или плавлении.

Классическая теория электролитической диссоциации основана на предположении о неполной диссоциации растворенного вещества, характеризуемой степенью диссоциации α , т.е. долей распавшихся молекул электролита. Динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами описывается законом действующих масс [1].

Вещества, которые практически полностью диссоциируют на ионы, относят к сильным электролитам. $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ Вещества, диссоциирующие в растворах не полностью, называются слабыми электролитами. В растворах слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами:



Это равновесие количественно характеризуется константой равновесия, которая применительно к процессу диссоциации называется константой диссоциации:

$$K_{\text{рав}} = K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{рав}} [\text{CN}^-]_{\text{рав}}}{[\text{HCN}]_{\text{рав}}}. \quad (5.1)$$

Константа диссоциации электролита не зависит от концентрации раствора, но зависит от его температуры, а также от природы растворенного вещества и растворителя. Чем меньше значение константы, тем слабее электролит.

Количественной характеристикой силы электролитов является степень диссоциации (α) — отношение молярной концентрации продиссоциировавшего электролита к его общей молярной концентрации в растворе.

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{МА}}}, \quad (5.2)$$

где $C_{\text{дис}}$ — число молекул электролита, распавшихся на ионы, $C_{\text{МА}}$ — общее число молекул электролита в растворе.

Степень диссоциации выражается в долях единицы или в процентах.

Интервал значений – от 0 до 100%. $\alpha = 0\%$ относится к неэлектролитам (диссоциация отсутствует).

$0\% < \alpha < 100\%$ относится к слабым электролитам (диссоциация неполная).

$\alpha = 100\%$ относится к сильным электролитам (полная диссоциация).

Рассмотрим равновесные молярные концентрации исходного слабого электролита и образовавшихся катионов и анионов в состоянии химического равновесия:

Молярные концентрации веществ	MA	M^+	A^-
В начальный момент времени (τ_0)	c_0	0	0
К моменту достижения равновесия ($\tau_{\text{равн.}}$)	$[MA] = (1-\alpha)c_0$	$[M^+] = \alpha c_0$	$[A^-] = \alpha c_0$

Отсюда:

$$K_{\text{д}} = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{(1-\alpha) \cdot c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha}. \quad (5.3)$$

Данное выражение было впервые выведено немецким физикохимиком В. Оствальдом (закон разбавления Оствальда). Закон разбавления показывает, что степень диссоциации данного слабого электролита зависит от его концентрации и константы диссоциации.

Последняя в данном растворителе и для данного электролита зависит только от температуры.

При очень низкой степени диссоциации ($\alpha < 1\%$) принимают, что $(1-\alpha) \cong 1$. Тогда уравнение Оствальда упрощается до формулы:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 c_0.$$

Смещение равновесий в растворах слабых электролитов.

В растворах слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и образовавшимися в результате диссоциации ионами. Это динамическое равновесие можно сместить одним из следующих способов:

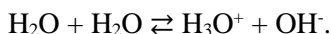
1) разбавление раствора способствует диссоциации, равновесие смещается в сторону образования дополнительного количества ионов;

2) увеличение концентрации одноименных ионов будет подавлять диссоциацию, равновесие сместится в сторону образования недиссоциированных молекул.

3) связывание одного из образующихся ионов будет усиливать диссоциацию.

5.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Наиболее важным из всех растворителей является вода. Вода, являясь слабым электролитом, в незначительной степени подвергается ионизации с образованием ионов гидроксония и гидроксила:



По закону действия масс константу равновесия процесса ионизации воды можно записать в виде:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Диссоциация воды очень незначительна, поэтому концентрацию ее можно считать практически неизменной и вывести в константу, тогда

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

т.е. произведение концентрации ионов воды есть величина постоянная при данной температуре. Ее называют ионным произведением воды и обозначают K_w .

Диссоциация воды возрастает с повышением температуры. Так при 99–100 °С ионное произведение воды равно $1 \cdot 10^{-12}$, а концентрации ионов гидроксония и гидроксила равна $1 \cdot 10^{-6}$.

Соотношение концентраций ионов гидроксония и гидроксила определяет кислотность среды:

- если $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ – среда кислая;
- если $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ – среда щелочная;
- если $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ – среда нейтральная.

Так как концентрации ионов гидроксония и гидроксила в нейтральном растворе равны $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ – величине очень маленькой, то кислотность раствора целесообразно характеризовать не концентрацией, а водородным или гидроксильным показателем (отрицательным логарифмом концентрации):

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ или } \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

В соответствии с этим, характер среды водных растворов можно определить следующими значениями pH:

- pH < 7 – среда кислая;
- pH = 7 – среда нейтральная;
- pH > 7 – среда щелочная.

Если прологарифмировать выражение для ионного произведения воды и умножить левую и правую части на –1, то можно получить выражение, связывающее pH и pOH раствора:

$$-\lg 1 \cdot 10^{-14} = -\lg [\text{H}^{+}] - \lg [\text{OH}^-], \quad (5.4)$$

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}. \quad (5.5)$$

Расчет pH слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований. Слабые кислоты и основания в водных растворах диссоциируют лишь частично, поэтому расчеты равновесных концентраций проводят, опираясь на закон действия масс. Расчет равновесных концентраций, pH, степени диссоциации для раствора слабой кислоты можно проводить, опираясь на формулы:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad (5.6)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HA}}} \quad (5.7)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}} \quad (5.8)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{HA}}}} 100\% \quad (5.9)$$

а для растворов слабых однокислотных оснований:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (5.10)$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_B} \quad (5.11)$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg C_B \quad (5.12)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_B}} 100\% . \quad (5.13)$$

5.3. Буферные растворы

Буферные растворы – это растворы с определенной концентрацией ионов H^+ , которая незначительно изменяется при разбавлении, концентрировании, а также при добавлении небольших количеств кислот и оснований, не превышающих некоторого предела.

Удерживать постоянным значение рН – особое свойство буферных растворов, которое называют буферное действие. Способность буферного раствора сохранять рН не безгранична. Буфер имеет определенную буферную емкость.

Буферная емкость – способность буферного раствора оказывать сопротивление действию кислот или щелочей, вводимых в раствор в одинаковых количествах и определенной концентрации. Если буферная емкость будет исчерпана, то при прибавлении кислоты или основания рН буферного раствора резко изменится. Буфер перестает быть буфером. Практически допускается изменение рН раствора на ± 1 .

Буферную емкость принято представлять в виде

$$\pi = \frac{\Delta C(\text{An}^-)}{\Delta \text{pH}} , \quad (5.14)$$

когда к буферному раствору прибавляется сильное основание, и в виде

$$\pi = -\frac{\Delta C(\text{HAn})}{\Delta \text{pH}} , \quad (5.15)$$

когда к буферному раствору прибавляется сильная кислота.

pH буферного раствора, содержащего слабую кислоту $C_{\text{кисл}}$ и сопряженное основание $C_{\text{соли}}$, может быть рассчитан по уравнению Гендерсона – Хассельбальха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл}}}, \quad (5.16)$$

где K_a – константа диссоциации слабой кислоты НА, в квадратных скобках указаны концентрации компонентов буферного раствора.

pH буферного раствора, содержащего слабое основание $C_{\text{осн}}$ и сопряженную кислоту $C_{\text{соли}}$,

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}. \quad (5.17)$$

5.4. Произведение растворимости

В системе, состоящей из осадка малорастворимого электролита и насыщенного раствора над ним, устанавливается динамическое равновесие: $\text{Me}_n \text{X}_m \leftrightarrow n \text{Me}^{m+} + m \text{X}^{n-}$.

Константа равновесия для данного случая имеет вид

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Me}^{m+}]^n \cdot [\text{X}^{n-}]^m}{[\text{Me}_n \text{X}_m]}. \quad (5.18)$$

Знаменатель этой дроби есть величина постоянная, поэтому произведение $K_{\text{равн}}[\text{Me}_n \text{X}_m]$ тоже является постоянной при данной температуре. Отсюда следует, что произведение $[\text{Me}^{m+}]^n \cdot [\text{X}^{n-}]^m$ представляет собой постоянную величину, называемую произведением растворимости и обозначаемую ПР. Например:

$$\begin{aligned} \text{ПР}(\text{AgCl}) &= [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]; \\ \text{ПР}(\text{Bi}_2\text{S}_3) &= [\text{Bi}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3. \end{aligned}$$

Таким образом, в насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре.

Если произведение концентраций ионов такого электролита в растворе превышает величину его ПР, то образуется осадок.

Если произведение концентраций ионов труднорастворимого электролита в растворе меньше его ПР, то осадок не образуется. В том случае, когда осадок был получен ранее, а концентрации составляющих его ионов в растворе каким-либо образом уменьшили, и значение ПР не достигается, происходит растворение осадка.

5.5. Решение типовых задач

Пример 1. Определить степень диссоциации α_d и концентрацию ионов OH^- (моль/дм³) в 0,03 М растворе NH_4OH при 298 К, если при указанной температуре $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Уравнение диссоциации электролита:



Концентрации ионов: $[\text{NH}_4^+] = c\alpha$; $[\text{OH}^-] = c\alpha$,
где c – исходная концентрация NH_4OH моль/л.

Следовательно:

$$K_d = \frac{c\alpha_d \cdot c\alpha_d}{c - c\alpha_d} = \frac{c\alpha_d^2}{1 - \alpha_d}.$$

Поскольку $\alpha \ll 1$, то $K_d \approx c\alpha^2$. Константа диссоциации

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

зависит от температуры и от природы растворителя, но не зависит от концентрации растворов NH_4OH . Закон разбавления Оствальда выражает зависимость α слабого электролита от концентрации.

$$\alpha_d \approx \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}}{c}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,03}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$$

или 2,4 %.

$\alpha_d \approx \frac{[\text{OH}^-]}{c}$, откуда $[\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,03 = 7,2 \cdot 10^{-4}$
моль/дм³.

Ответ: $\alpha_d = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Пример 2. Водный раствор HF содержит 2 г кислоты в 1 дм³ раствора. Степень диссоциации кислоты равна 8%. Чему равна константа диссоциации HF?

Решение. Запишем уравнение процесса диссоциации фтороводородной кислоты:



Запишем выражение для константы равновесия, т.е. для константы диссоциации

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}.$$

	HF	\rightleftharpoons H ⁺	F ⁻
Было	C	0	0
Прореагировало	αC		
Осталось	$C - \alpha C$	αC	αC

Подставим полученные в этой схеме значения равновесных концентраций в выражение для константы диссоциации, что приводит к уравнению Оствальда:

$$K_{\text{д}} = \frac{c\alpha_{\text{д}} \cdot c\alpha_{\text{д}}}{c - c\alpha_{\text{д}}} = \frac{c\alpha_{\text{д}}^2}{1 - \alpha_{\text{д}}}.$$

Для расчета значения $K_{\text{д}}$ нам необходимо рассчитать значение молярной концентрации фтороводородной кислоты. В 1 литре раствора содержится 2 г HF.

$$n(\text{HF}) = \frac{n(\text{HF})}{M(\text{HF})} = \frac{2}{20} = 0,1 \text{ моль}.$$

Следовательно, молярная концентрация фтороводородной кислоты $C_{\text{HF}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. Найдем значение $K_{\text{д}}(\text{HF})$:

$$K_{\text{д}}(\text{HF}) = \frac{0,082 \cdot 0,1}{10,08} = 6,5 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: $K_{\text{д}} = 6,5 \cdot 10^{-4}$.

Пример 3. Вычислите водородный показатель раствора гидроксида калия (KOH), содержащегося в растворе в концентрации $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

Решение. Запишем уравнение диссоциации гидроксида калия (KOH):



Следовательно, концентрация гидроксидных ионов в растворе гидроксида калия (KOH) равна $4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Ионное произведение воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) – произведение концентраций ионов водорода ($[\text{H}^+]$) и гидроксид-ионов ($[\text{OH}^-]$):

$$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Исходя из ионного произведения воды, найдем концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = K(\text{H}_2\text{O})/[\text{OH}^-] = 10^{-14}/4,2 \cdot 10^{-3} = 0,24 \cdot 10^{-11}.$$

Вычислим водородный показатель раствора гидроксида калия (KOH) по формуле:

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

Водородный показатель раствора (pH) численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода в этом растворе.

Получаем:

$$\text{pH} = -\lg 0,24 \cdot 10^{-11} = 11,62.$$

Ответ: pH = 11,62.

Пример 4. Найти pH раствора, полученного смешиванием 0,8 дм³ 0,010 М раствора HNO₃ и 0,2 дм³ 0,015 М раствора Ba(OH)₂.

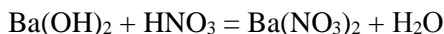
Решение:

$$V_{\text{смеси}} = V_{\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) + V_{\text{р-ра}}(\text{Ba}(\text{OH})_2),$$

$$V_{\text{смеси}} = 0,8 + 0,2 = 1 \text{ дм}^3.$$

А концентрации компонентов $0,008$ моль/дм³ HNO₃ и $0,003$ моль/дм³ Ba(OH)₂.

В результате протекания реакции в конечном растворе присутствует соль



с концентрацией 0,003 моль/дм³, и остается сильная кислота HNO₃ с концентрацией 0,002 моль/дм³.

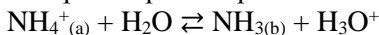
Так как Ba(NO₃)₂ не дает вклада в pH раствора, то pH = -0,002 M = 2,7.

Ответ: pH = 2,7.

Пример 5. Рассчитайте степень ионизации ионов аммония в водном растворе хлорида аммония с концентрацией 0,100 моль/дм³ и pH данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Решение. В водном растворе хлорида аммония, диссоциирующего согласно уравнению $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$, присутствуют катионы NH_4^+ – остаток слабого основания NH_3 , и анионы Cl^- – остаток сильной хлороводородной кислоты. Согласно протолитической теории, ионы аммония в водном растворе являются слабой кислотой.

1. Записываем уравнение ионизации иона аммония в водном растворе и выражение его константы кислотности:



$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{C_a(1 - \alpha_a)}{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{C_a\alpha_a}{1 - \alpha_a} = \frac{C_a\alpha_a^2}{1 - \alpha_a}.$$

2. Рассчитываем константу кислотности иона аммония:

$$K_a = K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

3. Оцениваем величину степени ионизации NH_4^+ .

$$\text{Так как } \frac{C_a}{K_a} = \frac{0,100}{5,68 \cdot 10^{-10}} = 1,76 \cdot 10^8 > 400, \text{ то } \alpha_a < 5\%, \text{ следова-}$$

$$\text{тельно, } 1 - \alpha_a \approx 1 \text{ и } K_a = \frac{C_a\alpha_a^2}{1 - \alpha_a} = C_a\alpha_a^2.$$

4. Рассчитываем α_a и равновесную концентрацию ионов оксония в растворе:

$$\alpha_a = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} = \sqrt{\frac{5,68 \cdot 10^{-10}}{0,100}} = 7,54 \cdot 10^{-5} \text{ или } 7,54 \cdot 10^{-3}\%,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a\alpha_a = 0,100 \cdot 7,54 \cdot 10^{-5} = 7,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

5. Вычисляем pH раствора:

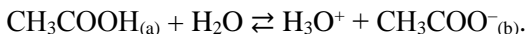
$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 7,54 \cdot 10^{-6} = 5,12.$$

Ответ: pH = 5,12.

Пример 6. Рассчитайте pH буферного раствора, полученного смешиванием 20,0 см³ 0,100 моль/дм³ уксусной кислоты и 30,0 см³ 0,100 моль/дм³ ацетата натрия. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

Решение. Раствор, содержащий слабую уксусную кислоту CH₃COOH и сопряженное основание CH₃COO⁻ (ацетат-ион из ацетата натрия), является ацетатным буферным раствором.

1. Записываем уравнение протолитического равновесия в буферной системе:



2. Рассчитываем молярные концентрации уксусной кислоты и ацетата натрия в смеси:

$$\begin{aligned} C_a = C \cdot (\text{CH}_3\text{COOH}) &= \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{CH}_3\text{COONa})} = \\ &= \frac{0,100 \cdot 20,0}{20,0 + 30,0} = 0,0400 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_b = C \cdot (\text{CH}_3\text{COONa}) &= \frac{C(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COONa})}{V(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{CH}_3\text{COONa})} = \\ &= \frac{0,100 \cdot 30,0}{20,0 + 30,0} = 0,0600 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

3. Рассчитываем равновесную концентрацию ионов оксония:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \frac{C_a}{C_b} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{0,0400}{0,0600} = \\ &= 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \end{aligned}$$

4. Вычисляем pH раствора:

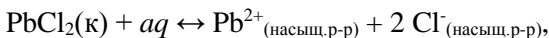
$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 1,17 \cdot 10^{-5} = 4,93.$$

Ответ: pH = 4,93.

Пример 7. Вычислить растворимость (моль/дм³) PbCl₂ в 0,1 M растворе KCl, если ПР (PbCl₂) = 1,6 · 10⁻⁵ при 298 K.

Решение. Суммарная концентрация хлорид-ионов составляет $[Cl^-] = (2P + 0,1)$ моль/дм³.

Хлорид-ионы образуются при диссоциации $PbCl_2$. В его насыщенном растворе:



а также за счет диссоциации неассоциированного электролита KCl в его 0,1 M растворе:



Запишем выражение для $PP(PbCl_2)$: $PP = P (2P + 0,1)^2$. Слагаемым $2P$ по сравнению со вторым слагаемым 0,1 можно пренебречь. Следовательно, $PP = P(0,1)^2$. Растворимость $PbCl_2$, равная концентрации ионов Pb^{2+} , составляет $P = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

В воде растворимость $PbCl_2$ равна $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (см. предыдущую задачу), в растворе KCl растворимость $PbCl_2$ уменьшилась и составила $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

5.6. Лабораторная работа № 4. Определение pH и буферной емкости ацетатной буферной системы

Цель: Приготовление ацетатных буферных систем различного состава и измерение их pH. Изучение влияния разбавления и добавления сильных кислот и щелочей на pH этих систем. Расчет буферной емкости ацетатной буферной системы.

Приборы, посуда и реактивы:

- штатив с бюретками,
- стаканы 50 см³,
- потенциометр (pH-метр или иономер) с электродной системой (измерительный электрод – стеклянный, электрод сравнения – хлорсеребряный),
- растворы CH_3COOH (0,1 M),
- раствор CH_3COONa (0,1 M),
- раствор HCl (0,1 M),
- раствор $NaOH$ (0,1 M),
- раствор $NaCl$, 3%.

Ход работы

1. Приготовить смеси растворов CH_3COOH и CH_3COONa в соответствии с табл. 5.1. Измерить pH этих смесей, записать результаты в строке pH₁.

Таблица 5.1. Состав буферных растворов и результатов анализа

№	V раствора см ³	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	CH_3COONa	15	15	15	27	27	3	3	—	—
2	CH_3COOH	15	15	15	3	3	27	27	—	—
3	NaCl, 3%	—	—	—	—	—	—	—	30	30
4	pH ₁									
5	вода	15	—	—	—	—	—	—	—	—
6	HCl	—	—	3	—	3	—	3	—	3
7	NaOH	—	3	—	3	—	3	—	3	—
8	pH ₂									
9	pH вычисл.									
10	буф. емкость									

2. В строке 8 табл. 5.1 записать результаты измерения pH₂ после разбавления буферных смесей, добавления к ним кислоты и щелочи.

3. Измерить pH физиологического раствора, результат записать в строке pH₁, после добавления кислоты или щелочи — в строке pH₂ табл. 5.1.

4. Рассчитать значения pH исходных буферных смесей по уравнению и сравнить с измеренными значениями:

5. Рассчитать значения буферной емкости изученных смесей.

6. Написать уравнения химических реакций, протекающих при разбавлении ацетатной буферной системы и при добавлении к ней сильной кислоты и щелочи.

5.7. Задачи для самостоятельного решения

1. Определить константу диссоциации уксусной кислоты, если степень диссоциации CH_3COOH в 0,005 M растворе равна 11,2%.

2. При какой концентрации раствора степень диссоциации азотистой кислоты HNO_2 будет равна 0,02?

3. Рассчитайте концентрацию ионов CH_3COO^- в растворе, 1 дм^3 которого содержит 1 моль CH_3COOH и 0,1 моль HCl , считая диссоциацию последнего полной.

4. Рассчитайте pH аммонийной буферной смеси, полученной смешиванием 10 см^3 0,05 *M* раствора NH_4OH и 5 см^3 0,05 *M* раствора HCl .

5. Вычислить и сравнить pH растворов: а) 0,1 *M* HCl и 0,1 *M* CH_3COOH ; б) содержащих по 5 г/дм^3 HCl и CH_3COOH .

6. Какой объем воды следует добавить к 500 см^3 0,01 *M* раствора HNO_3 для получения раствора с $\text{pH} = 3$.

7. Рассчитайте pH $5 \cdot 10^{-3}$ раствора бензойной кислоты в воде.

8. Рассчитайте степень ионизации ацетат-ионов в водном растворе ацетата натрия с концентрацией $0,100 \text{ моль/дм}^3$ и pH данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

9. Рассчитайте pH буферного раствора, полученного смешиванием равных объемов $0,200 \text{ моль/дм}^3$ гидрофосфата натрия и $0,300 \text{ моль/дм}^3$ ортофосфата натрия. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

10. В 500 см^3 воды растворен 1 г бензойной кислоты и 2 г бензоата натрия. Каково значение pH этого раствора?

11. Определите буферную емкость по отношению к гидроксиду натрия раствора, содержащего в 1 дм^3 0,1 моль CH_3COOH и 0,06 моль CH_3COONa .

12. Рассчитать произведение растворимости карбоната бария, если известно, что при 298 К в 100 см^3 его насыщенного раствора содержится $1,38 \cdot 10^{-3} \text{ г BaCO}_3$.

13. При 298 К произведение растворимости Ag_2CrO_4 равно $4,7 \cdot 10^{-12}$. Определить, сколько г Ag_2CrO_4 можно растворить в 100 л воды при этой температуре.

14. При 298 К растворимость PbS в 0,015 *M* водном растворе K_2S равна $4,1 \cdot 10^{-26} \text{ моль/дм}^3$. Определить ΔG_{298}° процесса растворения PbS .

15. Смешали 150 см^3 0,1 н. раствора FeCl_2 и 350 см^3 0,01 *M* раствора NaOH . Выпадет ли осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, если $\text{IP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-15}$. Принять, что объем полученного раствора равен 500 см^3 (осаждение гидроксида проводят в инертной атмосфере).

16. Рассчитайте степень ионизации ионов аммония в водном растворе нитрата аммония с концентрацией $0,200 \text{ моль/дм}^3$ и pH данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

17. Рассчитайте степень ионизации нитрит-ионов в водном растворе нитрита натрия с концентрацией $0,100 \text{ моль/дм}^3$ и pH данного раствора. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

18. Вычислить $[\text{H}^+]$ и pH в 1 н. растворе CH_3COOH .

19. Вычислить $[\text{H}^+]$ и pH в 0,01 н. растворе NH_4OH .

20. Вычислить $[\text{H}^+]$ и pH в 0,1 н. растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

21. pH раствора равен 2,63. Чему равны в нем концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^+]$?

22. pH раствора равен 12,45. Чему равны в нем концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^+]$?

23. Раствор содержит $0,056 \text{ моль/дм}^3$ NH_4OH и $0,1 \text{ моль/дм}^3$ NH_4Cl . Чему равен pH этого раствора и как он изменится при прибавлении к 1 дм^3 этого раствора: а) $0,001 \text{ моль NaOH}$; б) $0,001 \text{ моль HCl}$?

24. На сколько единиц изменится pH раствора, содержащего NaOH в концентрации $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ при прибавлении к 1 дм^3 его $0,001 \text{ моль}$: а) NaOH, б) HCl?

6. Гравиметрический метод анализа

Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества. В ходе анализа определяемое вещество или отгоняется в виде какого-либо соединения (метод отгонки), либо осаждается в виде малорастворимого соединения (метод осаждения) [4]. Методом отгонки определяют, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество в результате нагрева не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}} = \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Методы осаждения применяются более часто и их практическое значение несравненно выше. Осаждение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется осаждаемой формой (BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Соединение, в виде которого производят взвешивание, называется гравиметрической формой.



Гравиметрическая форма может отличаться по составу от осаждаемой. Гравиметрической форме осаждения предъявляются следующие основные требования:

1. Осадок должен быть малорастворим, т.е. осаждение должно быть достаточно полным на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ г (точность взвешивания).

2. Полученный осадок должен быть чистым и легко фильтроваться.

Решающее влияние на полноту осаждения и свойство осадка оказывают: концентрация (количество) осадителя, температура, концентрация посторонних примесей.

Концентрацию осадителя и полноту осаждения мы рассмотрели в предыдущем материале, касающемся равновесия раствор-твердая фаза, что же касается ПР, то это значение зависит от температуры. Процесс растворения малорастворимой соли, как правило, эндотермичен, т.е. $\Delta H > 0$ и, следовательно,

$$\frac{d \ln \text{ПР}}{dT} > 0 \text{ с ростом температуры растворимость растёт. Отсю-$$

да следует, что полнота осаждения низкая. Температура является благоприятным фактором. Однако, при низких значениях ПР влияние температуры оказывается практически несуществен-

ным. Таким образом, для полноты осаждения необходим избыток осадителя и нежелательны посторонние электролиты, влияющие на коэффициент активности. Образование незагрязненных крупнокристаллических осадков является необходимым условием получения точных результатов. Крупнокристаллические осадки получаются более чистыми, имеют менее развитую поверхность и поэтому сорбируют меньше примесей, легко фильтруются. Поэтому необходимо предусмотреть условия, при которых образуются крупнокристаллические осадки. На размер кристаллов оказывает влияние относительные скорости двух процессов – зародышеобразование и рост кристаллов. Скорость образования зародышей определяется величиной относительно пересыщения (ОП):

$$\text{ОП} = \frac{Q - S}{S},$$

где Q – концентрация осаждаемого иона; S – его растворимость.

Чем больше пересыщение, тем больше скорость зародышеобразования, тем мельче будут образовавшиеся кристаллы. Для уменьшения числа зародышей необходимо исследуемый раствор разбавить и подогреть при этом Q уменьшится, а S – растёт. Можно также ввести соли аммония или подкислить раствор.

Основными причинами, вызывающими загрязнение осадка является адгезия и окклюзия.

Для уменьшения загрязнения, за счет осаждения, часто применяют настаивание – «старение» осадка. При «старении» происходит рекристаллизация.

Наиболее радикальным средством является переосаждение (перекристаллизация).

Осадки на фильтре промывают небольшими количествами промывной жидкости. В качестве промывной жидкости используют соли аммония, растворы аммиака, азотной кислоты.

6.1. Расчеты в гравиметрическом анализе

6.1.1. Расчет массы навески

Масса навески вещества, достаточная для единичного определения в нем компонента X , гравиметрической формой которого является соединение X_aY_b , вычисляется по формуле:

$$m(\text{нав.}) = \frac{m(\Gamma\Phi) \cdot F(X / X_a Y_b)}{\omega_{\%}(X)} \cdot 100\%, \quad (6.1)$$

где $m(\text{нав.})$ – масса навески, г.;

$m(\Gamma\Phi)$ – масса гравиметрической формы, г;

$\omega_{\%}(X)$ – массовая доля X в анализируемом веществе, %;

$F(X / X_a Y_b) = \frac{a \cdot M(X)}{M(X_a Y_b)}$ – гравиметрический фактор.

6.1.2. Расчет объема осадителя

Количество вещества осадителя и соответственно объем его раствора рассчитывается по уравнению реакции осаждения определяемого компонента исходя из примерного его содержания в анализируемом растворе.

В гравиметрическом анализе осаждение считается практически полным, если в растворе остается не более $1 \cdot 10^{-4}$ г осаждаемых ионов, т.е. масса неосажденного компонента не превышает погрешности единичного взвешивания на аналитических весах. Так как растворимость осаждаемой формы понижается в присутствии избытка осадителя, то для достижения полноты осаждения определяемого иона осадитель всегда берется в количестве, превышающем рассчитанное по уравнению реакции. На практике применяют обычно 2–3-кратный избыток, если осадитель летучий, и 30–50% избыток, если осадитель нелетучий.

6.1.3. Расчет потерь вещества при промывании осадка

Для очистки осадков от адсорбированных на их поверхности примесей используют промывание. Кристаллические осадки с очень малой растворимостью промывают обычно дистиллированной водой. Кристаллические осадки с достаточно высокой растворимостью промывают разбавленными растворами электролитов, содержащих общие с осадками ионы. Аморфные осадки, для предотвращения их пептизации, промывают разбавленными растворами сильных электролитов, удаляемых при получении гравиметрической формы.

Независимо от того, как промывают осадок – на фильтре или декантацией, очистка его тем эффективнее, чем больше порций промывной жидкости использовано при одном и том же суммарном ее объеме.

При расчете объема промывной жидкости и потерь вещества при промывании принимается, что между осадком и промывной жидкостью устанавливается равновесие.

6.1.4. Расчет результатов гравиметрического анализа

Результаты гравиметрического анализа представляются чаще всего в виде массы или массовой доли определяемого компонента X в анализируемом веществе.

Если анализ выполнен по методу осаждения, то расчеты проводятся по следующим формулам:

$$m(X) = m(\Gamma\Phi) \cdot F(X / X_a Y_b) \text{ и}$$

$$\omega_{\%}(X) = \frac{m(X)}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \frac{m(\Gamma\Phi) \cdot F(X / X_a Y_b)}{m(\text{навески})} \cdot 100\% \quad (6.2)$$

Расчет массы и массовой доли летучего компонента X , определяемого косвенным методом отгонки, выполняется по формулам:

$$m(X) = m(\text{навески}) - m(\text{остатка}) \text{ и}$$

$$\omega_{\%}(X) = \frac{m(\text{навески}) - m(\text{остатка})}{m(\text{навески})} \cdot 100\%. \quad (6.3)$$

6.2. Решение типовых задач

Пример 1. Вычислить массовую долю в % Со в сплаве если из образца массой 0,21 г после осаждения Со α -нитрозо- β -нафтолом получили прокаленный осадок массой 0,1012 г Со₃O₄.

Решение:

$$F = \frac{3 \cdot 58,9}{3 \cdot 58,9 + 4 \cdot 16} = \frac{176,7}{240,7} = 0,734$$

$$X\text{Со} = Fm = 0,734 \cdot 0,1012 = 0,07439$$

$$\omega(\text{Со}) = 0,0739 / 0,21 \cdot 100\% = 35,7\%.$$

Ответ: $\omega(\text{Со}) = 35,7\%$.

Пример 2. Рассчитайте массу навески образца воздушно-сухого растительного лекарственного сырья для определения его влажности, если взвешивание проводить на техномических весах с точностью $\pm 0,1$ г, а определение желательно вы-

полнить с относительной погрешностью 1%. Анализируемое сырье содержит предположительно до 10% влаги.

Решение. Влажность растительного лекарственного сырья определяется обычно методом отгонки, т.е. по разности масс анализируемого образца до и после высушивания до постоянной массы при температуре 100–150 °С. Поскольку масса воды является наименьшей из масс, определяемых в ходе анализа, то относительная погрешность ее определения должна составлять 1%. Следовательно,

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\Delta m(\text{H}_2\text{O})}{E_r} \cdot 100\% = \frac{0,2}{1\%} \cdot 100\% = 20 \text{ г}.$$

Так как влажность анализируемого образца составляет 10%, то

$$m(\text{нав.}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\omega_{\%}(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% = \frac{20}{10\%} \cdot 100\% = 20 \text{ г}.$$

Ответ: $m(\text{нав.}) = 200 \text{ г}$.

Пример 3. Рассчитайте массу навески сплава, которую необходимо взять для гравиметрического определения цинка в виде пирофосфата цинка $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, если сплав содержит около 10% цинка, а оптимальная масса гравиметрической формы равна 0,4 г.

Решение. Вычислим гравиметрический фактор, а затем массу навески:

$$F(\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7) = \frac{2M(\text{Zn})}{M(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 65,37}{304,68} = 0,4291$$

$$\begin{aligned} m(\text{нав.}) &= \frac{m(\Gamma\Phi) \cdot F(\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7)}{\omega_{\%}(\text{Zn})} \cdot 100\% = \\ &= \frac{0,4 - 0,4291}{10\%} \cdot 100\% = 1,7 \approx 2 \text{ г}. \end{aligned}$$

Ответ: $m(\text{нав.}) = 1,7 \text{ г}$.

Пример 4. Образец алюмокалиевых квасцов содержит предположительно до 15% примесей, не осаждающихся ионами бария и хлорид-ионами. Какой должна быть навеска квасцов для определения сульфат-ионов в виде сульфата бария, если оптимальная масса гравиметрической формы составляет 0,3 г?

Решение. Вычисляем гравиметрический фактор:

$$F\left(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \frac{12\text{H}_2\text{O}}{\text{BaSO}_4}\right) = \frac{M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})}{2 M(\text{BaSO}_4)} = \frac{474,39}{2 \cdot 233,40} = 1,0162.$$

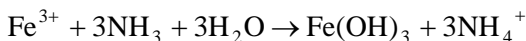
Рассчитываем массу навески квасцов с учетом того, что $\omega_{\%}(\text{квасцов}) = 85\%$:

$$\begin{aligned} m(\text{нав.}) &= \frac{m(\Gamma\Phi) \cdot F(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} / \text{BaSO}_4)}{\omega_{\%}(\text{квасцов})} \cdot 100\% = \\ &= \frac{0,3 \cdot 1,0162}{85\%} \cdot 100\% = 0,36 \approx 0,4 \text{ г.} \end{aligned}$$

Ответ: $m(\text{нав.}) = 0,36 \text{ г.}$

Пример 5. Образец железоаммонийных квасцов содержит приблизительно 20% примесей, не осаждаемых раствором аммиака. Рассчитайте объем 2,0 моль/дм³ раствора аммиака, необходимый для осаждения железа(III) из навески квасцов массой 0,8995 г, если осадитель взять в трехкратном избытке.

Решение. Исходя из уравнения реакции осаждения ионов железа (III) аммиаком



и с учетом того, что осадитель берется в трехкратном избытке, требуемое количество вещества аммиака равно:

$$n(\text{NH}_3)_{\text{практ.}} = 3n(\text{NH}_3)_{\text{теор.}} = 9n(\text{Fe}^{3+}).$$

Вычислим количество вещества ионов железа(III) в образце квасцов:

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}^{3+}) &= n(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{нав.}) \cdot \omega_{\%}(\text{квасцов})}{M(\text{квасцов})} = \\ &= \frac{0,8995 \cdot 0,80}{482,19} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

Следовательно,

$$n(\text{NH}_3)_{\text{практ.}} = 9n(\text{Fe}^{3+}) = 9 \cdot 0,00149 = 0,0134 \text{ моль,}$$

а объем 2,0 моль/л раствора аммиака равен:

$$V(\text{p-ра}) = \frac{n(\text{NH}_3)_{\text{практ.}}}{C(\text{NH}_3)} = \frac{0,0134}{2,0} = 0,00670 \text{ дм}^3 = 6,7 \text{ см}^3.$$

Ответ: $V(\text{p-ра}) = 6,7 \text{ см}^3$.

Пример 6. Осадок хромата бария массой 0,40 г промыт 100 см³ H₂O. Определите потери осадка в результате его растворения при промывании (в граммах и процентах).

Решение. Считая, что между осадком и промывной жидкостью устанавливается равновесие, определим молярную растворимость хромата бария в воде:

$$\begin{aligned} S(\text{BaCrO}_4) &= \sqrt{K_s^C(\text{BaCrO}_4)} = \\ &= \sqrt{1,18 \cdot 10^{-10}} = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ моль / дм}^3. \end{aligned}$$

Масса BaCrO₄ в 100 мл раствора, составляющая потери при промывании осадка, равна:

$$\begin{aligned} \Delta m(\text{BaCrO}_4) &= S(\text{BaCrO}_4) \cdot V(\text{p-ра}) \cdot M(\text{BaCrO}_4) = \\ &= 1,09 \cdot 10^{-5} \cdot 0,100 \cdot 253,33 = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\Delta m_{\%}(\text{BaCrO}_4) = \frac{\Delta m(\text{BaCrO}_4)}{m(\text{BaCrO}_4)} \cdot 100\% = \frac{2,76 \cdot 10^{-4}}{0,40} \cdot 100\% = 7,0 \cdot 10^{-2}\%.$$

Ответ: $\Delta m_{\%}(\text{BaCrO}_4) = 7,0 \cdot 10^{-2}\%$.

Пример 7. Рассчитайте потери (в граммах и процентах) при промывании 0,40 г осадка фторида кальция 200 см³ 0,010 моль/дм³ раствора фторида аммония.

Решение. Так как промывная жидкость содержит общий с осадком ион, то молярная растворимость фторида кальция в 0,010 моль/дм³ растворе фторида аммония равна:

$$\begin{aligned} S(\text{CaF}_2) &= \frac{K_s^0(\text{CaF}_2)}{[\text{F}^-]^2 f^2(\text{F}^-) f(\text{Ca}^{2+})} = \\ &= \frac{3,98 \cdot 10^{-11}}{(1,0 \cdot 10^{-2})^2 (0,890)^2 (0,630)} = 8,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л.} \end{aligned}$$

Потери фторида кальция, вследствие его растворимости в промывной жидкости, составляют:

$$\begin{aligned}\Delta m(\text{CaF}_2) &= S(\text{CaF}_2) \cdot V(p - p_a) \cdot M(\text{CaF}_2) = \\ &= 8,0 \cdot 10^{-7} \cdot 0,20 \cdot 78,08 = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ г.}\end{aligned}$$

$$\Delta m_{\%}(\text{CaF}_2) = \frac{\Delta m(\text{CaF}_2)}{m(\text{CaF}_2)} \cdot 100\% = \frac{1,2 \cdot 10^{-5}}{0,40} \cdot 100\% = 3,0 \cdot 10^{-3}\%.$$

Ответ: $\Delta m_{\%}(\text{CaF}_2) = 3,0 \cdot 10^{-3}\%$, $\Delta m_{\%}(\text{CaF}_2) = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$

Пример 8. Рассчитайте массовую долю свинца в препарате, если из навески массой 0,8354 г получено 0,5002 г хромата свинца.

Решение. Вычисляем гравиметрический фактор, а затем массовую долю свинца:

$$F(\text{Pb/PbCrO}_4) = \frac{M(\text{Pb})}{M(\text{PbCrO}_4)} = \frac{207,19}{323,18} = 0,6411,$$

$$\begin{aligned}\omega_{\%}(\text{Pb}) &= \frac{m(\text{PbCrO}_4) \cdot F(\text{Pb/PbCrO}_4)}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \\ &= \frac{0,5002 \cdot 0,6411}{0,8354} \cdot 100\% = 38,39\%.\end{aligned}$$

Ответ: $\omega_{\%}(\text{Pb}) = 38,39\%$.

Пример 9. При определении влажности препарата в бюкс массой 10,1420 г поместили навеску препарата массой 0,8215 г. После высушивания препарата до постоянной массы при 125 °С масса бюкса с остатком составила 10,7865 г. Рассчитайте массовую долю влаги в анализируемом препарате.

Решение. Определим вначале массу сухого остатка, а затем массовую долю влаги в образце $\omega_{\%}(\text{H}_2\text{O})$:

$$\begin{aligned}m(\text{остатка}) &= m_2(\text{бюкса с остатком}) - m(\text{бюкса}) = \\ &= 10,7865 - 10,1420 = 0,6445 \text{ г.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\omega_{\%}(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{m(\text{навески}) - m(\text{остатка})}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \\ &= \frac{0,8215 - 0,6445}{0,8215} \cdot 100\% = 21,54\%.\end{aligned}$$

Ответ: $\omega_{\%}(\text{H}_2\text{O}) = 21,54\%$.

6.3. Лабораторная работа № 5. Определение магния в хлориде магния

Цель работы: определить массу магния в пробе.

Приборы, посуда и реактивы:

- шкаф сушильный,
- печь муфельная,
- весы аналитические,
- весы технические,
- эксикатор,
- беззольный фильтр «Белая лента»,
- штатив лабораторный с кольцом,
- тигель,
- тигельные щипцы,
- стакан химический,
- пинцет,
- воронка обыкновенная,
- пробирки для проверки полноты осаждения,
- стеклянная палочка,
- шпатель,
- раствор хлорида магния 0,5 н,
- 25%-ный раствор двузамещенного фосфата натрия,
- раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,
- 0,5 н. раствор аммиака,
- 0,2%-ный спиртовой раствор метилового красного,
- 0,01 н. раствор нитрата серебра,
- раствор сульфата бария,
- раствор 2% нитрата аммония,
- лимонная кислота хч.

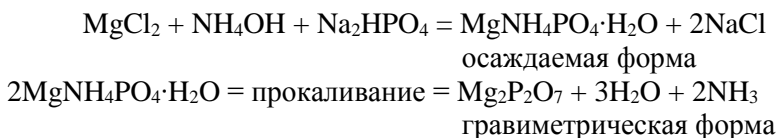
Ход работы. К 150 см³ анализируемого раствора, добавляют лимонной кислоты из расчета по 3 г кислоты на каждые 300 см³ анализируемого раствора и 10 см³ 25%-ного раствора двузамещенного фосфата натрия. Затем вводят в раствор несколько капель 0,2%-ного спиртового раствора метилового красного и приливают по каплям концентрированный аммиак до изменения окраски индикатора. Чтобы вызвать образование осадка, проводят стеклянной палочкой по внутренним стенкам

сосуда. Когда осадок появится, прибавляют 5 см³ 0,5 н раствора аммиака, перемешивают раствор и оставляют его на 1 час.

Осадок отфильтровывают и промывают 0,5 н. раствором аммиака до исчезновения хлорид-ионов в промывных водах. Для проверки полноты осаждения отбирают 5 см³ фильтрата, добавляют несколько капель азотной кислоты из капельницы, и добавляют 1 см³ раствора нитрата серебра. Если не образуется муть – осадок считается промытым, в противном случае – продолжить промывку.

Фильтр, не отделяя осадка, сжигают и осадок прокаливают сначала до удаления аммиака и паров воды при приоткрытой дверце, а потом прокаливают в муфельной печи, закрыв дверцу [6].

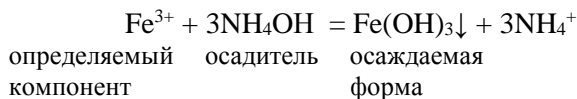
Оформление результатов. Записывают в журнал название работы и дату. Записывают массы тигля пустого, с осадком, после прокаливания. Записывают все произведенные расчеты.



6.4. Лабораторная работа № 6. Определение содержания железа (III) в растворе

Цель работы: определить массу соли Fe₂(SO₄)₃·9H₂O или железа(III) в пробе (г).

Под действием NH₄OH железо(III) осаждается в виде гидроксида:



Растворимость гидроксида железа Fe(OH)₃ очень мала (ПР = 3,2·10⁻³⁸), поэтому он количественно осаждается даже из слабокислых растворов. Малая растворимость приводит к тому, что относительное пересыщение раствора во время осаждения велико, благодаря чему выделившийся осадок аморфен и имеет очень большую поверхность. Для лучшей коагуляции осадка и уменьшения адсорбции примесей на его поверхности осаждение проводят при нагревании. С целью окисления примесных ионов Fe²⁺ до ионов Fe³⁺ и предотвращения гидролиза

Fe^{3+} в раствор добавляют HNO_3 . Во избежание пептизации осадок промывают раствором электролита-коагулятора NH_4NO_3 .

Полученный осадок прокаливают при температуре 900°C . При этом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) теряет воду и превращается в оксид, который потом взвешивают:



Длительного прокаливания следует избегать, чтобы не произошло частичное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , т.к. это приведет к погрешностям определения.

Оборудование и реактивы: аналитические весы, электрическая плитка, электропечь, химический стакан ($150\text{--}200\text{ см}^3$), стеклянная палочка с резиновым наконечником, конические колбы, пробирка, штатив с кольцом, воронка, мерный цилиндр, беззольный фильтр, 10%-ный раствор NH_4OH , 2%-ный раствор NH_4NO_3 , 2 н. раствор HNO_3 , 2 н. раствор BaCl_2 .

Ход работы

1. Анализируемый раствор получают в стакан у лаборантов. Номер стакана записывают в лабораторный журнал. В стакан помещают стеклянную палочку с резиновым наконечником (направлен вниз).

2. По палочке в стакан добавляют $2\text{--}3\text{ см}^3$ 2 н. HNO_3 (объем отмеряют цилиндром).

3. Раствор нагревают на плитке, не допуская кипения.

4. К горячему раствору по палочке добавляют 10%-ный раствор NH_4OH , перемешивая раствор после добавления каждой порции до появления бурого осадка и явного запаха аммиака.

5. К раствору с осадком добавляют $50\text{--}70\text{ см}^3$ горячей дистиллированной воды, дают осадку собраться на дне стакана. Проверяют полноту осаждения железа(III), добавляя несколько капель NH_4OH .

6. Через 5 минут приступают к фильтрованию раствора через беззольный фильтр методом декантации.

7. Осадок в стакане многократно промывают горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 . Раствор декантируют на фильтр. Осадок продолжают промывать горячим NH_4NO_3 до полного удаления из него SO_4^{2-} . Полноту удаления проверяют по качествен-

ной реакции на SO_4^{2-} с BaCl_2 в промывных водах. Промывку ведут до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} .

8. Осадок из стакана количественно переносят на фильтр. Оставшиеся на стенке стакана и палочке частицы осадка снимают четвертинкой беззольного фильтра, которую присоединяют к основному осадку.

9. Фильтр с осадком достают из воронки, загибают края фильтра (рис. 6.1) и помещают в фарфоровый тигель, предварительно записав его номер [4].

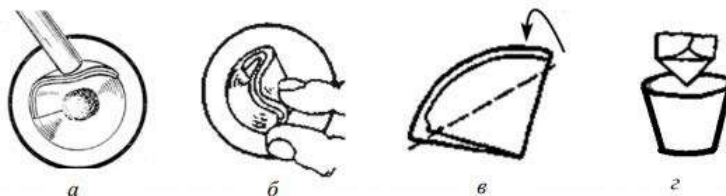


Рис. 6.1. Перенос фильтра с осадком в тигель:

а – отделение фильтра от края воронки; б – извлечение фильтра из воронки; в – складывание фильтра с осадком; г – перенос фильтра с осадком в тигель

10. Фильтр обугливают при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем тигель с осадком прокаливают 30 мин в электропечи при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

11. Тигель извлекают из электропечи и помещают в эксикатор. Как только тигель охладится до комнатной температуры, проводят первое взвешивание.

12. Тигель снова помещают в электропечь, прокаливают 30 мин, охлаждают и взвешивают.

13. Если разница результатов последнего и предпоследнего взвешивания больше $0,0002\text{ г}$, то повторяют п. 12 до достижения постоянной массы, если меньше, то переходят к п. 14.

14. По достижении постоянной массы осадок из тигля высыпают, протирают его стенки фильтровальной бумагой и взвешивают пустой тигель на тех же аналитических весах. По разности двух последних взвешиваний определяют массу гравиметрической формы Fe_2O_3 .

15. Рассчитывают массу Fe^{3+} или соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в пробе, г.

6.5. Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте массу навески сплава, которую необходимо взять для гравиметрического определения серебра в виде AgCl , если сплав содержит около 75% серебра, а оптимальная масса гравиметрической формы составляет 0,5 г.

2. Массовая доля железа в образце составляет приблизительно 25%. Рассчитайте массу навески образца для гравиметрического определения железа, если оптимальная масса гравиметрической формы оксида железа(III) равна 0,1 г.

3. Образец содержит приблизительно 1,8% серы. Рассчитайте массу навески данного образца для гравиметрического определения серы в нем в виде сульфата бария, если считать оптимальной массу гравиметрической формы равной 0,40 г.

4. Технический образец медного купороса содержит приблизительно 85% основного вещества и примеси, которые не осаждаются действием хлорида бария. Рассчитайте массу навески образца медного купороса для гравиметрического определения в нем сульфат-ионов в виде сульфата бария, если оптимальная масса гравиметрической формы составляет 0,4 г.

5. Образец железоаммонийных квасцов содержит приблизительно 5% примесей, которые не осаждаются совместно с гидратированным оксидом железа(III). Рассчитайте m навески для гравиметрического определения Fe^{3+} в виде Fe_2O_3 , принимая оптимальной массу гравиметрической формы равную 0,1 г.

6. Образец алюмокалиевых квасцов содержит 90% основного вещества. Рассчитайте объем 0,20 моль/дм³ раствора хлорида бария для осаждения бария сульфата из навески массой 0,3534 г, если осадитель брать с 30% избытком.

7. Образец содержит 50% бария хлорида. Рассчитайте объем 0,10 моль/дм³ раствора серной кислоты, необходимой для осаждения бария сульфата из навески образца массой 0,4243 г. Примите, что осадитель взят в полуторакратном избытке.

8. Образец известняка содержит около 90% основного вещества (карбоната кальция) и примеси, которые не осаждаются совместно с оксалатом кальция. Рассчитайте с точностью до целых миллилитра объем 0,25 моль/дм³ раствора оксалата аммония, необходимый для осаждения кальция из навески массой

0,4003 г. Объем осадителя рекомендуется взять в полутора-кратном избытке.

9. Рассчитайте объем 0,20 моль/дм³ раствора хлорида бария, необходимый для осаждения хромат-ионов из навески хромата калия массой 0,3942 г. Известно, что анализируемый образец содержит приблизительно 98% хромата калия. Осадитель желательно взять с 40% избытком.

10. Образец содержит приблизительно 97% нитрата серебра. Вычислите объем раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,15 моль/дм³, необходимый для осаждения ионов серебра из навески массой 0,3165 г, если осадитель брать в 1,3-кратном избытке.

11. Осадок фторида кальция массой 0,40 г промыт 100 см³ воды. Рассчитайте потери осадка в результате его растворения при промывании (в граммах и процентах).

12. Для промывания 0,41 г осадка магний-аммоний фосфата использовали 100 см³ воды. Рассчитайте потери осадка в результате его растворения при промывании (в граммах и процентах).

13. Осадок сульфата бария массой 0,42 г промыт 150 см³ воды. Рассчитайте потери осадка в результате его растворения при промывании (в граммах и процентах).

14. Осадок оксалата кальция массой 0,45 г промыт 250 см³ воды. Рассчитайте потери осадка в результате растворения осадка при промывании (в граммах и процентах).

15. Осадок хромата бария массой 0,35 г промыт 150 см³ воды. Рассчитайте потери осадка в результате растворения осадка при промывании (в граммах и процентах).

16. Рассчитайте массовую долю фторид-ионов в образце, если из навески массой 0,4893 г получено 0,4032 г кальция фторида.

17. Рассчитайте массовую долю оксида алюминия в образце, если из навески массой 0,9521 г получено 0,4486 г ортофосфата алюминия.

18. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в образце, если из навески массой 0,4002 г получено 0,3575 г хлорида серебра. Рассчитайте массовую долю цинка в препарате, если из навески массой 0,3241 г получено 0,1822 г Zn₂P₂O₇.

19. Рассчитайте массовую долю гигроскопической влаги и кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария по следующим данным анализа: масса пустого бюкса – 20,5863 г;

масса бюкса с навеской соли – 22,1255 г; масса бюкса с навеской после высушивания до постоянной массы при 100 °С – 22,0438 г, а при 125 °С – 21,8291 г.

20. Вычислить число молекул воды (x) в молекулах кристаллогидратов солей, указанных в таблице, если из навески кристаллогидрата массой m_1 (г) получили m_2 (г) гравиметрической формы.

№	Соль	m_1 (г)	Гравиметрическая форма	m_2 (г)
1	$\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,3245	BaSO_4	0,3100
2	$\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,5520	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,2492
3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,7000	Al_2O_3	0,1070
4	$\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,4800	BaSO_4	0,3985
5	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,8500	Cr_2O_3	0,1803
6	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,5020	Fe_2O_3	0,0831
7	$\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,3240	BaSO_4	0,3137
8	$\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,0000	CaO	0,2560
9	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,4000	BaSO_4	0,3262
10	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,3000	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$	0,2980

21. Вычислить объем раствора нитрата серебра с массовой долей 3,4% для осаждения хлорида из 200 см³ раствора раствора NaCl с молярной концентрацией 0,01.

22. Какой объем серной кислоты плотностью 1,1 г/см³ требуется для осаждения бария из раствора 0,4880 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

23. Сколько нужно раствора аммиака с массовой долей 4% для осаждения железа из навески 0,6076 г железоаммонийных квасцов?

24. Вычислить объем раствора оксалата аммония с массовой долей 2,5% для осаждения кальция из 200 см³ раствора с молярной концентрацией CaCl_2 0,05 M, чтобы при осаждении был создан избыток осадителя в 20%.

7. Кислотно-основное титрование

Титриметрический анализ – метод определения количества вещества путем точного измерения объема растворов веществ, вступающих между собой в реакцию. Реагент, используемый для титрования, называется титрантом.

Момент титрования, при котором количество прибавленного титранта становится химически эквивалентным количеству определяемого вещества, называется точкой эквивалентности.

Точка эквивалентности – теоретическое понятие. Для того чтобы практически определить момент, при котором все определяемое вещество вступило в реакцию с титрантом, следят за изменением свойства системы, связанного с протекающей при титровании реакцией.

Момент титрования, при котором изменение свойства системы указывает на достижение эквивалентности, называется конечной точкой титрования (точкой конца титрования).

Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

- быть строго стехиометричной,
- быстро протекать,
- протекать количественно, т.е. константа равновесия должна быть высокой,
- должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

Классификация титриметрических методов анализа представлена в табл. 7.1.

Таблица 7.1. Классификация титриметрических методов

Метод	Тип реакции	Титранты
Нейтрализация, или кислотно-основное титрование	Кислотно-основной $H^+ + OH^- = H_2O$	HCl, NaOH, Na ₂ CO ₃
Оксидиметрия или окислительно-восстановительное титрование	Окислительно-восстановительный $aOX_1 + bRed_2 = aRed_1 + eOX_2$	KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , Na ₂ S ₂ O ₃
Комплексонометрия	Комплексообразование $M + L = ML$	Трилон Б (ЭДТА)

Окончание табл. 7.1

Метод	Тип реакции	Титранты
Осаждение	Осаждение труднорастворимых солей: $M + X = MX\downarrow$	AgNO_3 , KSCN

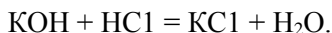
Раствор, концентрация активного вещества в котором известна с высокой точностью, называется стандартным раствором.

Стандартным веществом в титриметрии называется реагент, используемый для стандартизации раствора титранта. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя. Вторичный стандартный раствор получают следующим образом: готовят раствор с концентрацией, близкой к желаемой, и определяют (стандартизируют) его концентрацию по подходящему первичному стандартному раствору.

7.1. Способы проведения титрования

1. Прямое титрование – к раствору определяемого вещества (KOH) добавляют небольшими порциями титрант – HCl (рабочий раствор).



Определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. В этом случае закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$\nu(1/f \cdot \text{KOH}) = \nu(1/f \cdot \text{HCl}).$$

2. Обратное титрование – используют два титранта. Сначала к анализируемому раствору добавляют избыток одного титрованного раствора – титранта-1 (AgNO_3). Не прореагировавший титрант-1 оттитровывают другим стандартным раствором – титрантом-2 (NH_4SCN). Количество израсходованного титранта-1 на взаимодействие с определяемым веществом определяют по разнице между добавленным объемом (V_1) и объемом (V_2), пошедшим на титрование титранта-2.

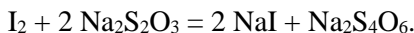
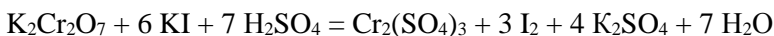




При использовании обратного титрования закон эквивалентов можно записать таким образом:

$$\begin{aligned} \nu(1/f \cdot \text{NaCl}) &= \nu(1/f \cdot \text{AgNO}_3) - \nu(1/f \cdot \text{NH}_4\text{SCN}) \\ \nu(1/f \cdot \text{NaCl}) &= C(1/f \cdot \text{AgNO}_3) \cdot V_1 - C(1/f \cdot \text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V_2, \text{ если титрантов равны } C(1/f \cdot \text{AgNO}_3) = C(1/f \cdot \text{NH}_4\text{SCN}), \text{ то:} \\ \nu(1/f \cdot \text{NaCl}) &= C(1/f \cdot \text{AgNO}_3) \cdot \Delta V \text{ где: } \Delta V = V_1 - V_2. \end{aligned}$$

3. Заместительное титрование применяют в тех случаях, когда прямое или обратное титрование вещества невозможно или вызывает затруднение, т.е. непосредственная реакция исследуемого вещества и реагента не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к реакциям, применяемым в титриметрии. К определяемому веществу добавляют какой-либо реагент, при взаимодействии с которым количественно выделяется продукт реакции. А затем продукт реакции титруют подходящим титрантом [13; 3].



Закон эквивалентов для заместительного титрования можно записать так:

$$\nu(1/z \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \nu(1/z \cdot \text{I}_2) = \nu(1/z \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Согласно закону эквивалентов, количество вещества эквивалента определяемого вещества и продукта реакции одинаковы. Поэтому расчет можно выполнять, считая, что никакой промежуточной реакции не было:

$$\nu(1/z \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \nu(1/z \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

7.2. Метод нейтрализации

Метод применяется для определения содержания различных кислот, оснований, кислых и гидролизующихся солей. В основе метода лежит реакция:



В процессе титрования непрерывно изменяется pH титруемого раствора, поэтому кривые титрования целесообразно строить в координатах pH-f (логарифмическая кривая).

Для кислотно-основного титрования линейные кривые не используются, поскольку $[H^+]$ меняется в очень широких пределах.

Отношение количества оттитрованного в данный момент вещества V_T к исходному количеству V_0 называется степенью оттитрованностью (f) или

$$f = \frac{V_T}{V_0}, \quad (7.1)$$

где V_T – объем титранта, добавленный к данному моменту титрования, $см^3$;

V_0 – исходный объем титруемого вещества, $см^3$.

Для фиксирования конца титрования используют визуальные (это титрование с индикатором цветным или флуоресцентным) и инструментальные методы (потенциометрическое, амперометрическое, фотометрическое).

7.2.1. Индикаторы метода кислотно-основного титрования

Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании – это слабые органические кислоты и основания. Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (метилоранж) индикаторы.

Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называют основными индикаторами (IndOH). Такие индикаторы диссоциируют по схеме



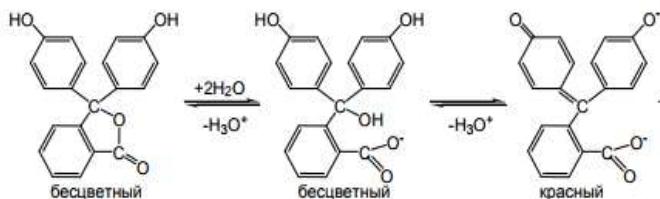
Индикаторы, обладающие свойством отдавать протоны, называют кислотными индикаторами (HInd).

Выбор индикатора для титрования производится по кривой титрования двумя способами:

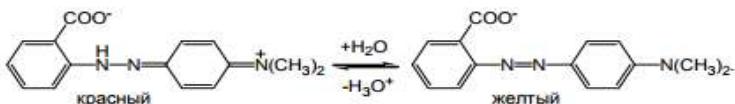
1. Для данного титрования пригоден тот индикатор, для которого интервал, т.е. область перехода ΔpH , попадает в область скачка на кривой титрования.

2. Для данного титрования, пригоден тот индикатор, для которого показатель титрования pT находится наиболее близко к pH эквивалентной точки титрования.

Одним из наиболее распространенных индикаторов является фенолфталеин. Он бесцветен в кислых средах и окрашен в щелочной среде. Структурные изменения фенолфталеина в растворе представлены на схеме:



Одним из широко применяемых двухцветных индикаторов является метиловый красный [2]. Он принадлежит к классу азокрасителей, большинство из которых меняет окраску из красной в желтую при увеличении щелочности среды. Структурные изменения, которые претерпевает метиловый красный в растворе, представлены ниже:



7.2.2. Кривые кислотно-основного титрования

Кривые кислотно-основного титрования выражают зависимость изменения рН среды от объема добавленного в процессе титрования титранта.

Для построения кривой титрования рассчитывают значения рН:

- до точки эквивалентности;
- в точке эквивалентности;
- после точки эквивалентности.

Кривые кислотно-основного титрования представлены на рис. 7.1–7.4.

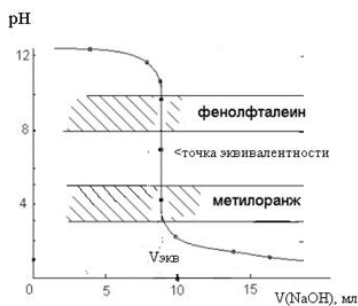


Рис. 7.1. Кривая титрования $10,0 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ M}$ NaOH раствором $0,1 \text{ M}$ HCl

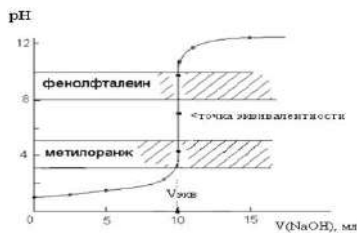


Рис. 7.2. Кривая титрования $10,0 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ M}$ HCl раствором $0,1 \text{ M}$ NaOH

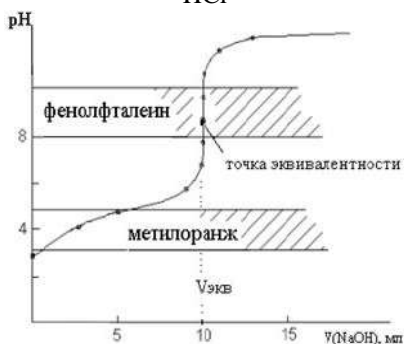


Рис. 7.3. Кривая титрования 10 см^3 $0,1 \text{ M}$ CH_3COOH раствором $0,1 \text{ M}$ NaOH

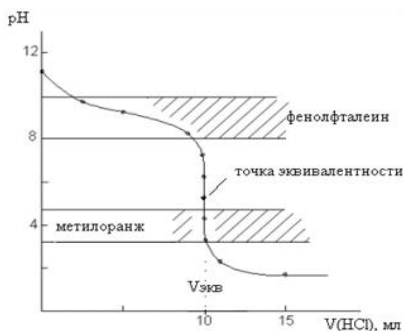


Рис. 7.4. Кривая титрования 10 см^3 $0,1 \text{ M}$ NH_4OH раствором $0,1 \text{ M}$ HCl

Уравнения для расчета кривых кислотно-основного представлены в табл. 7.2–7.5.

Таблица 7.2. Расчет кривой титрования сильного основания сильной кислотой

Оттитровано %	V титранта, см ³	V смеси, см ³	Состав р-ра	Расчетная формула	pH
0	0	10	NaOH	$[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ M}$ $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$	13,0
50	5	15	NaOH+NaCl	$[\text{OH}^-] = \frac{c(1/1\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - c(1/1\text{HCl})V(\text{HCl})}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})} =$ $= \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 5}{10 + 5} = 0,033 \text{ M}$ $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,033} = 3,03 \cdot 10^{-13} \text{ M}$	12,5
99,9	9,99	19,99	NaOH+NaCl	$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,99}{10 + 9,99} = 5,002 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5,002 \cdot 10^{-5}} = 2,00 \cdot 10^{-10} \text{ M}$	9,7

Окончание табл. 7.2

Оттитровано %	V титранта, см ³	V смеси, см ³	Состав р-ра	Расчетная формула	pH
100	10	20	NaCl	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = \sqrt{K_W} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ M}$	7
Избыток титранта 0,1%	10,01	20,01	NaCl+HCl	$[\text{H}^+] = \frac{c\left(\frac{1}{1} \text{HCl}\right) \cdot V(\text{HCl}) - c\left(\frac{1}{1} \text{NaOH}\right) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})}$ $[\text{H}^+] = \frac{0,1 \cdot 10,01 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,01} = 4,997 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	4,3

Таблица 7.3. Расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием

Оттитровано %	V добавл. титранта, см ³	V сме-си, см ³	Состав р-ра	Расчетная формула	pH
0	0	10	HCl	$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$	1
50	5	15	HCl + NaCl	$[\text{H}^+] = \frac{C_k \cdot V_k - C_o \cdot V_o}{V_k + V_o}$	1,52
100	10	20	NaCl	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ M}$	7
Избыток титранта 0,1%	10,01	20,01	NaCl + NaOH	$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg \left[\frac{C_{\frac{1}{f}} \cdot \text{NaOH} \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})} \right]$	9,67

Таблица 7.4. Расчет кривой титрования слабой кислоты сильным основанием

От- титро- вано %	V добавл. титранга, см ³	V сме- си, см ³	Состав р-ра	Расчетная формула	pH
0	0	10	CH ₃ COOH	$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c(1/1CH_3COOH)} =$ $= \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} M$	2,9
50	5	15	CH ₃ COOH+ +CH ₃ COONa	$[H^+] = \frac{K_a}{c(1/1NaOH) \cdot V(NaOH)} \times$ $\times \left\{ \begin{array}{l} c(1/1CH_3COOH) \cdot V(CH_3COOH) - \\ - c(1/1NaOH) \cdot V(NaOH) \end{array} \right\}$ $[H^+] = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} (0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 5)}{0,1 \cdot 5} = 1,74 \cdot 10^{-5} M$	4,8

Окончание табл. 7.4

Оттитровано %	V добавл. титранта, см ³	V смеси, см ³	Состав р-ра	Расчетная формула	pH
100	10	20	CH ₃ COONa	$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c(1/\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a \cdot (V(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{NaOH}))}} =$ $= \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1 \cdot 10}{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot (10 + 10)}} = 5,36 \cdot 10^{-6} M$ $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5,36 \cdot 10^{-6}} = 1,86 \cdot 10^{-9} M$	8,7
Избыток титранта 0,1%	10,01	20,01	CH ₃ COONa + NaOH	$[\text{OH}^-] = \frac{c(\frac{1}{\text{NaOH}})V(\text{NaOH}) - c(\frac{1}{\text{CH}_3\text{COOH}})V(\text{CH}_3\text{COOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{NaOH})} =$ $= \frac{0,1 \cdot 10,01 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,01} = 4,997 \cdot 10^{-5} M$ $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4,997 \cdot 10^{-5}} = 2,001 \cdot 10^{-10} M$	9,7

Таблица 7.5. Расчет кривой титрования слабого основания сильной кислотой

Оттитровано, %	V добавл. титранта, см ³	V смеси, см ³	Состав р-ра	Расчетная формула	pH
0	0	10	NH ₄ OH	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{осн}} - \lg c_{\text{осн}}) =$ $= 14 - \frac{1}{2}(4,76 - \lg 10^{-1}) = 11,12$	11,12
50	5	15	NH ₄ OH + NH ₄ Cl	$c_{\text{осн}} = \frac{c_{\text{осн}} \cdot V_{\text{осн}} - c_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{кисл}}}{V_{\text{осн}} + V_{\text{кисл}}}$ $c_{\text{соли}} = \frac{c_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{кисл}}}{V_{\text{осн}} + V_{\text{кисл}}}$ <p>Расчет pH буферной смеси ведут по формуле</p> $\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{соли}}}$	9,24
100	10	20	NH ₄ Cl	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{осн}} + \frac{1}{2}\lg c_{\text{соли}}$	5,27
Избыток титранта 0,1%	10,01	20,01	NH ₄ Cl + HCl	$\text{pH} = -\frac{1}{2}[\text{H}^+]_{\text{изб}}$	4,3

Задание 1. Рассчитать и построить кривую кислотно-основного титрования, оценить точность метода и подобрать индикатор для определения конечной точки титрования (табл. П1). Данные для расчетов по вариантам приведены в табл. 7.6.

Таблица 7.6. **Исходные данные для построения кривых кислотно-основного титрования**

№	Определяемое вещество	Константа ионизации	C_M опр. вещества	Титрант	C_M титранта
1	Соляная кислота	$\gg 1$	0,05	KOH	0,1
2	Азотистая кислота	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,1	NaOH	0,1
3	Акриловая кислота	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,2	NaOH	0,1
4	Бензойная кислота	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,1	KOH	0,05
5	Масляная кислота	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,05	NaOH	0,05
5	Муравьиная кислота	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,2	KOH	0,1
7	Азотная кислота	$\gg 1$	0,01	KOH	0,02
8	Салициловая кислота	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,1	NaOH	0,1
9	Бромоводородная кислота	$\gg 1$	0,5	NaOH	0,5
10	Иодная кислота	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,5	NaOH	0,1
11	Уксусная кислота	$1,74 \cdot 10^{-5}$	0,05	KOH	0,1
12	Гидроксид бария	$\gg 1$	0,5	HCl	0,5
13	Плавиковая кислота	$6,8 \cdot 10^{-4}$	0,1	KOH	0,1
14	Хлористая кислота	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,05	NaOH	0,1
15	Марганцовая кислота	$\gg 1$	0,2	KOH	0,1
16	Циановая кислота	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,1	KOH	0,1
17	Аммиак	$1,76 \cdot 10^{-5}$	0,05	HCl	0,1
18	Бутиламин	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,5	HCl	0,5
19	Гидразин	$9,8 \cdot 10^{-7}$	0,2	HCl	0,1
20	Изобутиламин	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,5	HCl	0,5

№	Определяемое вещество	Константа ионизации	C_M опр. вещества	Титрант	C_M титранта
21	Диметиламин	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	HCl	0,1
22	Диэтиламин	$9,6 \cdot 10^{-4}$	0,05	HCl	0,1
23	Метиламин	$5,25 \cdot 10^{-3}$	0,05	HCl	0,05
24	Пропиламин	$3,4 \cdot 10^{-4}$	0,5	HCl	0,5
25	Этиламин	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,1	HCl	0,1

7.3. Расчеты в титриметрическом анализе

7.3.1. Химический эквивалент

Расчет результатов титриметрического анализа основан на принципе эквивалентности, в соответствии с которым вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Если определяемое вещество A реагирует с раствором титранта B по уравнению



то эквивалентными массами веществ будут $\nu_A M(A)$ и $\nu_B M(B)$, где $M(A)$ и $M(B)$ – молярные массы веществ A и B , а ν_A и ν_B – стехиометрические коэффициенты.

Уравнению реакции можно придать вид



где $\nu_A > \nu_B$, что означает, что одна частица вещества A будет эквивалентна ν_B/ν_A частиц вещества B .

Отношение ν_B/ν_A обозначают символом f_3 и называют фактором эквивалентности вещества B

$$f_3(B) = \nu_B/\nu_A.$$

Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, равной или меньшей единицы.

Величину $\nu_B/\nu_A B$ или равную ей $f_3(B)B$ называют эквивалентом вещества B .

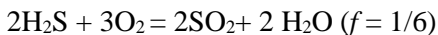
Например, в химической реакции



эквивалентом сероводорода будет одна молекула H_2S (реальная частица), а в реакции



эквивалентом того же вещества будет $\frac{1}{2}$ молекулы H_2S (условная частица). А для окислительно-восстановительной реакции



эквивалент сероводорода равен $1/6$ молекулы H_2S , поскольку $\text{S}^{2-} - 6\text{e} \rightarrow \text{S}^{4+}$.

Фактор эквивалентности $f(X)$ – число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода: $f(X)$ – безразмерная величина, меньше или равная единице.

Молярная масса эквивалента или эквивалентная масса – это масса одного моля эквивалента этого вещества, выражена в г/моль экв., и она равна:

$$\mathcal{E}(X) = f(X) \cdot M(X). \quad (7.2)$$

Факторы эквивалентности для сложных веществ определяются по формулам:

$f(\text{окислов}) = 1/(\text{число атомов элемента}) \cdot (\text{валентность элемента})$;

$f(\text{кислоты}) = 1/\text{основность кислоты}$;

$f(\text{основания}) = 1/\text{кислотность основания}$;

$f(\text{соли}) = 1/(\text{число атомов металла}) \cdot (\text{валентность металла})$;

Для простых веществ:

$f = 1/(\text{число атомов в молекуле}) \cdot (\text{валентность атома})$.

Пример: вычислить эквивалентные массы H_2SO_4 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

1) $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98 = 49$ г/моль,

2) $\mathcal{E}(\text{CaO}) = 1/2 \cdot 56 = 28$ г/моль,

3) $\mathcal{E}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2 \cdot 74 = 37$ г/моль,

4) $\mathcal{E}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/2 \cdot 3 \cdot 342 = 57$ г/моль.

Для определения эквивалента элемента необязательно исходить из его соединения с водородом. Эквивалентную массу можно вычислить по составу с любым другим, эквивалент которого известен. По закону эквивалентов: массы реагирующих веществ относятся между собой как эквивалентные массы этих веществ:

$$m_A/m_B = \mathcal{E}_A/\mathcal{E}_B \text{ или } m_A/\mathcal{E}_A = m_B/\mathcal{E}_B,$$

где $m_A/\mathcal{E}_A = N_1$ и $m_B/\mathcal{E}_B = N_2$ – это количество эквивалентов вещества A и вещества B . Можно записать: $N_1 = N_2$. Следовательно, возможна другая формулировка закона эквивалентов: вещества реагируют друг с другом в равных количествах эквивалентов.

При соединении элементов друг с другом и при замещении одних элементов другими в качестве постоянных принято считать эквивалентную массу кислорода равной 8 г/моль, а водорода 1 г/моль [7].

7.3.2. Расчет результатов анализа

Основное расчетное уравнение химического анализа

$$C_n(A) \cdot V(A) = C_n(B) \cdot V(B). \quad (7.3)$$

При известной нормальной концентрации раствора вещества A можно рассчитать его титр T_A , перейдя к массе m_A через эквивалентен \mathcal{E}_A .

1. Расчет содержания вещества методом прямого титрования. При анализе какого-либо вещества известны его навеска ($m_{\text{нав}}$), объем титранта $V(B)$, израсходованный на титрование растворенной навески (при анализе методом отдельной навески), и молярная концентрация эквивалента титранта $C_n(B)$.

При наличии таких данных массу вещества, $m(A)$, рассчитывают по формуле

$$m_A = \frac{(C_{n_B} V)_B \cdot M_{\mathcal{E}}(A)}{1000} \text{ (г)}. \quad (7.4)$$

Затем по массе определяют массовую долю вещества, $\omega(A)$, в навеске:

$$\omega\%_A = \frac{m(A)}{m_{\text{нав}}} \cdot 100.$$

2. Расчет содержания вещества методом обратного титрования:

1) расчет содержания вещества обратным титрованием по методу отдельных навесок, %

$$\%_A = \frac{(C_{n_B} V_B - C_{n_{B_1}} V_{B_1})}{1000} \cdot \frac{100}{m_{\text{нав}}} \cdot \mathcal{E}_A, \quad (7.5)$$

где B – стандартный раствор, взятый с избытком; B_1 – стандартный раствор, идущий на титрование раствора B ;

2) расчет содержания вещества обратным титрованием по методу пипетирования, %

$$\%_A = \frac{(C_{H_B} V_B - C_{H_{B1}} V_{B1})}{1000} \cdot \frac{100}{m_{\text{нав}}} \cdot \mathcal{E}_A \cdot \frac{V_K}{V_a}; \quad (7.6)$$

3) расчет содержания вещества методом обратного титрования по титру, %

$$\%_A = \frac{(T_B V_B - T_{B1} V_{B1})}{\mathcal{E}_B - \mathcal{E}_{B1}} \cdot \frac{100}{m_{\text{нав}}} \cdot \mathcal{E}_A \cdot \frac{V_K}{V_a}. \quad (7.7)$$

3. Расчет содержания вещества методом косвенного (по замещению) титрования. К анализируемому раствору, содержащему определенный компонент X , прибавляют реагент A в избытке (для обеспечения полноты протекания реакции) по сравнению со стехиометрическим количеством. При этом образуется вещество B – заместитель в количестве, эквивалентном прореагировавшему компоненту X :



избыток заместитель

Образовавшийся заместитель B оттитровывают стандартным раствором титранта T :



По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента $C(X)$, титр $T(X)$ и массу $m(X)$ определяемого компонента X в анализируемом растворе, исходя из закона эквивалентов:

$$n(X) = n(B) = n(T),$$

$$C(X) \cdot V(X) = C(T) \cdot V(T),$$

$$C(X) = C(T) \cdot V(T) / V(X), \quad T(X) = C(X) \cdot M(X) / 1000,$$

$$m(X) = c(X) \cdot M(X) \cdot V_k,$$

где $n(X)$, $n(T)$, $n(B)$ – количество титруемого вещества, титранта и заместителя,

$c(X)$, $c(T)$ – нормальная концентрация титруемого вещества и титранта,

$V(X)$, $V(T)$ – объемы соответственно титруемого вещества и титранта,

$M(X)$ – молярная масса титруемого вещества X ,

V_k – объем мерной колбы в литрах,

$T(X)$ – титр вещества X ,

$m(X)$ – масса титруемого вещества X .

Таким образом, расчеты результатов анализа в методе косвенного титрования аналогичны таковым при прямом титровании.

Если при анализе использован метод пипетирования, то вводится коэффициент разбавления – отношение объема мерной колбы V_k к объему аликвотной части раствора V_a , взятой для анализа:

$$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_{\Sigma}(A)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a}. \quad (7.8)$$

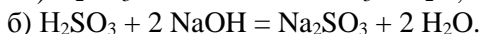
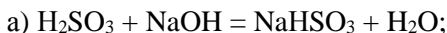
7.4. Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитайте фактор эквивалентности тетрабората натрия в реакции



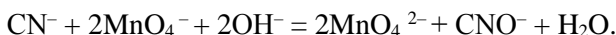
Решение. Одна молекула тетрабората натрия взаимодействует с двумя ионами водорода, следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2$.

Пример 2. Рассчитайте фактор эквивалентности H_2SO_3 в реакциях:

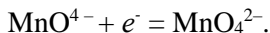


Решение. В реакции (а) только один ион водорода H_2SO_3 взаимодействует с NaOH , следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1$. В реакции (б) H_2SO_3 отдает два протона, отсюда $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1/2$.

Пример 3. Рассчитайте факторы эквивалентности ионов CN^- и MnO_4^- в реакции



Решение. Напишем полуреакции окисления CN^- и восстановления MnO_4^-



Следовательно, факторы эквивалентности равны $f_{\text{экв}}(\text{CN}^-) = 1/2$, а $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^{4-}) = 1$.

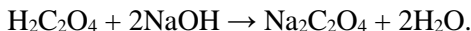
Пример 4. Навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 см³. На титрование аликвоты 20,00 см³ полученного раствора израсходовано 18,34 см³ NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH, его титр и условный титр этого раствора по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Решение. В соответствии с принципом эквивалентности число молей эквивалента титранта равно числу молей эквивалента определяемого вещества

$$n(\text{NaOH}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}),$$

где $n(\text{NaOH})$ – число молей эквивалента щелочи, затраченное на титрование аликвоты раствора щавелевой кислоты.

Запишем уравнение реакции, протекающей при титровании



Каждая молекула щавелевой кислоты содержит 2 иона водорода, поэтому $f_3(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2$. Из условия задачи следует, что

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{V_a}{V_k},$$

где V_k – объем мерной колбы, в которой растворена навеска щавелевой кислоты, см³; V_a – объем аликвоты полученного раствора, отобранного пипеткой на титрование, см³.

Если обозначить молярную концентрацию раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})$, то количество вещества эквивалента NaOH можно выразить как

$$n(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000}.$$

Объединяя полученные выражения, получаем

$$C(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 \cdot V_a}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot V_k},$$

$$C(\text{NaOH}) = \frac{0,6000 \cdot 1000 \cdot 20,00}{63,033 \cdot 18,43 \cdot 100} = 0,1038 \text{ моль/дм}^3$$

Титр $T(\text{NaOH})$ и титр по щавелевой кислоте $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ в г/см³ можно рассчитать по формулам

$$T(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} = \frac{0,1038 \cdot 39,997}{1000} = 0,004152 \text{ г/см}^3,$$

$$T\left(\frac{\text{NaOH}}{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}\right) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{NaOH})},$$

$$T\left(\frac{\text{NaOH}}{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}\right) = \frac{0,004152 \cdot 45,017}{39,997} = 0,004673 \text{ г/см}^3,$$

где $M(\text{NaOH})$ и $M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – молярные массы эквивалента NaOH и щавелевой кислоты соответственно.

Ответ: 0,1038 моль/см³; 0,004152 г/см³; 0,004673 г/см³.

Пример 5. Для определения содержания Na_2CO_3 в содовом плаве навеска его (1,1000 г) растворена в воде, и полученный раствор оттитрован (0,5012 н.) раствором H_2SO_4 с индикатором метиловым оранжевым. Чему равно содержание Na_2CO_3 , если на титрование было израсходовано 35,00 см³ кислоты?

Решение. Из условия задачи видно, что определение проведено методом прямого титрования. При титровании с метиловым оранжевым сода оттитровывается по реакции

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 &= \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \\ m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000} = \\ &= \frac{0,5012 \cdot 35,00 \cdot 53}{1000} = 0,9297 \text{ г} \end{aligned}$$

$$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f = 106 \cdot \frac{1}{2} = 53 \text{ г/моль экв.}$$

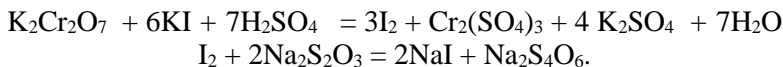
$$\text{Тогда } \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{a} \cdot 100 = \frac{0,9297}{1,100} \cdot 100 = 84,52 \, \%.$$

Ответ: $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 84,52\%$.

Пример 6. К 0,4900 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде добавили KI. Выделившийся иод оттитровали тиосульфатом натрия. На тит-

рование израсходовано $10,00 \text{ см}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить молярную концентрацию эквивалента тиосульфата натрия.

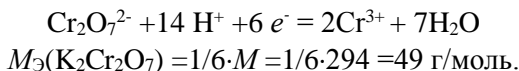
Решение. В данном случае используется заместительное титрование и метод отдельных навесок. При титровании протекают следующие реакции:



Для расчета используют формулу (2.2), из которой определяют значение молярной концентрации эквивалента тиосульфата натрия:

$$\begin{aligned} c_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{M_{\text{э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \\ &= \frac{0,4900 \cdot 1000}{49 \cdot 10,00} = 1,0 \text{ моль экв./дм}^3. \end{aligned}$$

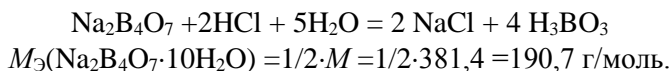
Молярную массу эквивалента и фактор эквивалентности находят из полуреакции



Ответ: $c_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,0 \text{ моль-экв/дм}^3$.

Пример 7. Для стандартизации раствора соляной кислоты навеску $1,9072 \text{ г}$ тетрабората натрия растворили в мерной колбе вместимостью $100,0 \text{ см}^3$. На титрование $10,0 \text{ см}^3$ полученного раствора израсходовано $9,90 \text{ см}^3 \text{ HCl}$. Вычислить молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты.

Решение. При титровании протекает следующая реакция:



Вычислим молярную концентрацию эквивалента HCl :

$$\begin{aligned} C_{\text{н}}(\text{HCl}) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{HCl})} \cdot \frac{V_{\text{а}}}{V_{\text{к}}} = \frac{1,9072 \cdot 1000 \cdot 10}{190,72 \cdot 9,9 \cdot 100} = \\ &= 0,1010 \text{ моль-экв/дм}^3. \end{aligned}$$

Ответ: $C_{\text{н}} = 0,1010 \text{ моль-экв/дм}^3$.

7.5. Лабораторная работа № 7. Приготовление и стандартизация раствора HCl

Цель: приготовление 0,1 н. раствора HCl путем разбавления более концентрированного раствора и установление точной концентрации приготовленного раствора (стандартизация).

Приборы, посуда и реактивы:

- штатив,
- бюретка, 25 см³,
- колба мерная 100 см³,
- колба коническая 100 см³,
- стакан химический 100 см³,
- пипетка градуированная,
- бюкс,
- шпатель,
- весы аналитические,
- Na₂B₄O₇ · 10H₂O, х.ч.,
- HCl конц,
- вода дистиллированная.

Готовят титрованный раствор HCl (обычно 0,1 M) разбавлением рассчитанного объема исходной концентрированной HCl, имеющейся в лаборатории. Концентрированная хлороводородная кислота представляет собой насыщенный раствор хлороводорода в воде, массовая доля которого в растворе вследствие его летучести меняется. В связи с этим приготовить растворы HCl точно заданной концентрации невозможно, поэтому титрованный раствор HCl – установленный раствор, т.е. после приготовления раствора кислоты приблизительной концентрации необходимо установить его точную концентрацию.

Готовят раствор приблизительной концентрации следующим образом:

1. С помощью ареометра измеряют плотность (ρ) концентрированной кислоты, из которой будут готовить разбавленный ее раствор.

2. По справочным таблицам находят соответствующую данной плотности массовую долю (ω , %) HCl в этом растворе.

3. Рассчитывают объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления заданного объема раствора кислоты определенной концентрации.

Объем исходного раствора концентрированной HCl рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{исх.}} = \frac{V \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}} \cdot 100}{1000 \cdot \omega \cdot \rho},$$

где V и C – объем и концентрация приготавливаемого раствора HCl;

ω – массовая доля HCl в исходном растворе, %;

ρ – плотность исходного раствора.

Раствор готовят следующим образом: отмерив рассчитанный объем исходного раствора кислоты мерным цилиндром (или градуированной пробиркой) соответствующей вместимости с точностью до 0,2 см³, переносят его в мерную колбу требуемого объема, заполненную примерно наполовину дистиллированной водой, доводят до метки водой, перемешивают и переливают в склянку, где будет храниться раствор. Так как у полученного раствора приблизительная концентрация, его можно готовить непосредственно в склянке, цилиндром прибавив требуемый объем воды.

Стандартизация раствора HCl по тетраборату натрия

Цель: провести стандартизацию раствора соляной кислоты.

Задачи:

- провести расчет объема концентрированной соляной кислоты раствора с концентрацией 0,1 M,
- приготовить раствор соляной кислоты,
- провести расчет массы навески для приготовления раствора тетрабората натрия,
- приготовить раствор тетрабората натрия.

В качестве первичных стандартов для установки точной концентрации раствора HCl могут служить безводный карбонат натрия Na₂CO₃, гидрокарбонат калия KHCO₃, иодат калия KIO₃, кристаллический тетраборат натрия Na₂B₄O₇·10H₂O и др. Наиболее устойчив тетраборат натрия.

Согласно реакции



эквивалент тетрабората натрия составляет $1/2 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($f_{\text{экв.}} = 1/2$).

Определить концентрацию раствора HCl можно как методом отдельных навесок, так и методом пипетирования (аликвотных проб).

Техника работы с бюреткой

1. Перед началом работы бюретку тщательно промывают дистиллированной водой, после чего ее вытирают снаружи полотенцем. Из хорошо вымытой бюретки жидкость должна стекать, не оставляя капель на внутренней поверхности. Кроме того, проверяют работу крана или резинового затвора (рис. 7.5). Вертикально устанавливают бюретку в штатив.

2. Дважды ополаскивают бюретку раствором титранта, заполняя ее выше нуля.

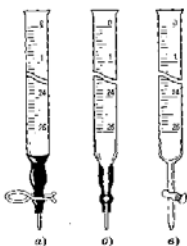


Рис. 7.5. Бюретки: а – с зажимом, б – со стеклянным шариком, в – с краном

3. Закрепляют вертикально в штативе бюретку и заполняют ее через верхнюю часть раствором титранта так, чтобы его уровень был выше нулевой отметки (рис. 7.6а).

4. Удаляют пузырьки воздуха из нижнего конца бюретки. Для этого отгибают его кверху или, открывая кран, выпускают жидкость до тех пор, пока весь воздух не будет удален (рис. 7.6б).

5. Устанавливают уровень жидкости в бюретке на нулевое деление (рис. 7.6в).

6. Для титрования опускают нижний конец бюретки в коническую колбу с анализируемым раствором так, чтобы он был направлен в центр колбы и почти весь находился в горле колбы по высоте (рис. 7.6г).

7. Проводят титрование, для чего, нажимая левой рукой на резиновую трубку сбоку от шарика (с помощью крана), сливают

жидкость из бюретки в колбу, вращая последнюю правой рукой. Сначала титрант, находящийся в бюретке, сливают тонкой струйкой. Когда окраска индикатора в месте падения капель титранта начнет изменяться, раствор приливают осторожно, по каплям, следя за тем, чтобы они попадали в раствор, а не оставались на стенках колбы. Титрование прекращают, когда наступает резкое изменение окраски индикатора от приливания одной капли титранта, и записывают объем израсходованного раствора [4; 1].

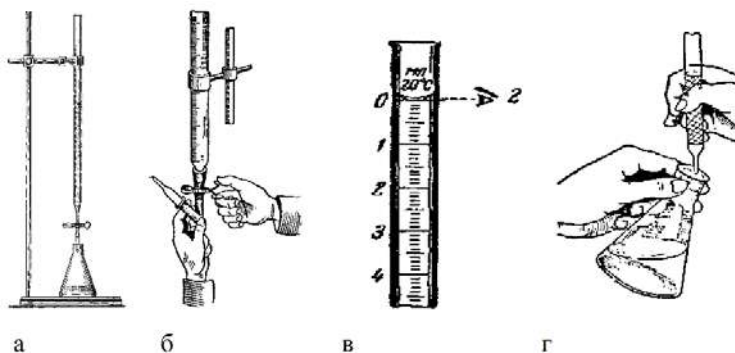


Рис. 7.6. Техника работы с бюреткой

8. По окончании работы титрант из бюретки сливают, а бюретку промывают дистиллированной водой и закрывают верхнее отверстие колпачком для защиты от пыли.

Ход работы. В мерной колбе вместимостью 100, 200 или 250 см³ готовят титрованный раствор тетрабората натрия по точной навеске, рассчитанной по формуле:

$$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = C_{1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{к}} / 1000.$$

Навеску, взятую на аналитических весах, помещают в мерную колбу через воронку, смывают вещество горячей водой в колбу из промывалки, после растворения охлаждают под струей проточной воды, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают полученный раствор.

Рассчитывают концентрацию полученного раствора по формуле:

$$C_{1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}{V_k \cdot M_{1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}.$$

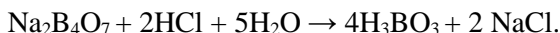
Для титрования отбирают пипеткой в коническую колбу аликвотную часть приготовленного раствора тетрабората натрия, прибавляют 1–2 капли индикатора метилового красного и титруют до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Титруют не менее 3 раз и по полученным результатам вычисляют среднее значение $V_{\text{CP. (HCl)}}$ – объема, пошедшего на титрование аликвотной части раствора тетрабората натрия [9].

Концентрацию раствора HCl вычисляют по формуле:

$$C_{\text{HCl}} = C_{1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{п}} / V_{\text{CP. (HCl)}}.$$

Обработка результатов анализа. Рассчитать объем концентрированного р-ра HCl ($\omega = 36\%$; $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), необходимый для приготовления 500 см^3 разбавленного р-ра HCl с $C_{\text{м}} = 0,1 \text{ М}$. (Данные массовой доли (ω) и плотности раствора (ρ) соляной кислоты взять по своему варианту у преподавателя). Результаты титрования занести в табл. 7.7.

Стандартизация раствора соляной кислоты по тетраборату натрия.



На основании закона эквивалентов:

$$n_{\text{экв. Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = n_{\text{экв. H}_3\text{BO}_3}$$

$$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = V(\text{HCl})_{\text{ср}} \cdot C_{\text{н}}(\text{HCl}).$$

Таблица 7.7. **Результаты титрования соляной кислоты тетраборатом натрия**

№	$V_{\text{аликвоты Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$	Индикатор	$V(\text{HCl}), \text{ см}^3$	$V_{\text{ср}}(\text{HCl}), \text{ см}^3$
1				
2				
3				

Определение нормальной концентрации соляной кислоты

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})_{\text{ср}}},$$

где $V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = V_{\text{пипетки}} = 10 \text{ см}^3$, $C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1 \text{ н}$, $V(\text{HCl})_{\text{ср}} =$ по результатам титрования.

Определение карбонатов и гидрокарбонатов в их смеси.

Гидрокарбонат натрия в своем составе может содержать карбонат натрия в качестве примесей. Анализ их смеси возможен, поскольку гидрокарбонат при титровании кислотой дает одну точку эквивалентности:



карбонат – две точки, взаимодействуя с кислотой в две стадии:



Смесь $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ можно оттитровать способом фиксирования двух эквивалентных точек [10].

Титруя аликвоту смеси с фенолфталеином ($pT = 9$), определяют объем кислоты, пошедшей на титрование $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$ (V_1). Продолжив титрование с метиловым оранжевым ($pT = 4$), отмечают объем кислоты, пошедшей на титрование общего количества $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ (V_2):

$$V_{(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 2V_1.$$

По разности объемов $V_2 - 2V_1$ определяют объем кислоты, израсходованной на титрование гидрокарбоната:

$$V_{(\text{HCl}/\text{NaHCO}_3)} = V_2 - 2V_1.$$

Ход работы. При анализе твердого образца в мерную колбу вместимостью 200 (250) см^3 отвешивают точную навеску анализируемой смеси, рассчитанную по формуле:

$$m_{\text{NaHCO}_3} = \frac{C_{\text{NaHCO}_3} \cdot V_k \cdot M_{\text{NaHCO}_3}}{1000},$$

с учетом того, что концентрация раствора должна быть близкой к концентрации титранта (0,1).

При анализе раствора, содержащего смесь $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, определенный объем его переносят в мерную колбу, доливают до метки и перемешивают. Далее анализ ведут так же, как и при анализе твердого образца.

Обработка результатов анализа. Определить массовую долю карбоната и гидрокарбоната натрия в их смеси ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$). Результаты титрования занести в табл. 7.8.



Таблица 7.8. Результаты титрования анализируемого раствора соляной кислотой

№	V аликвоты, см ³	Индикатор	V ₁ HCl, см ³	V _{1ср} HCl, см ³	Индикатор	V ₂ HCl, см ³	V _{2ср} HCl, см ³
1		ф-ф			М. О		
2		ф-ф			М. О		
3		ф-ф			М. О		

Расчет $\omega(\text{NaHCO}_3)$ – массовой доли гидрокарбоната натрия:

На основании закона эквивалентов по р-и (1) определяем нормальную концентрацию гидрокарбоната натрия ($C_n(\text{NaHCO}_3)$):

$$n_{\text{экв.}}(\text{NaHCO}_3) = n_{\text{экв.}}(\text{HCl})$$

$$C_n(\text{NaHCO}_3) = \frac{C_n(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}/\text{NaHCO}_3)}{V_n}$$

$$V(\text{HCl}/\text{NaHCO}_3) = V_2 - 2V_1$$

$V_n = V_{\text{аликвотной доли (пипетки)}} = 10 \text{ см}^3$ анализирующего раствора,
 $C_n(\text{HCl})$ – по результатам опыта № 1.

Расчет массы гидрокарбоната натрия в колбе:

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{C(\text{NaHCO}_3) \cdot V_k \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{1000},$$

где 1000 – коэффициент пересчета литров в см³,

$$V_{\text{колбы}} = 100 \text{ см}^3.$$

Расчет массовой доли NaHCO_3 в смеси:

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100\%,$$

Где $m_{\text{смеси}} = m_{\text{навески}}$.

Расчет массовой доли карбоната натрия в смеси [5]:

На основании закона эквивалентов по р-и (2) определяем нормальную концентрацию карбоната натрия ($C_n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$):

$$n_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_{\text{экв.}}(\text{HCl})$$

$$C_n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_n(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_n}$$

где $V(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2V_1$

$V_n = V_{\text{аликвотной доли}} = 10 \text{ см}^3$ анализируемого р-ра.

Рассчитываем массу карбоната натрия в колбе:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{100\%} \cdot V$$

где $M_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/Z \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$,

V_K – объем колбы, см^3 ,

$V_K = 100 \text{ см}^3$.

Рассчитываем массовую долю Na_2CO_3 в смеси:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{смеси}}} \cdot 100\% .$$

7.6. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента в реакции полной нейтрализации: а) HNO_3 , б) NaOH ; в) NH_3 ; г) H_2SO_4 ; д) KHSO_4 ; е) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; ж) Na_2CO_3 ; з) NaHCO_3 ; к) K_2O , л) N_2O_5 ; м) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; н) SO_2 ; о) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; п) H_3PO_4 ; р) H_2CO_3 .

2. Количество HBr для нейтрализации 4,33 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

3. Количество H_2SO_4 для нейтрализации 5,3 г Na_2CO_3 .

4. Количество $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для нейтрализации 3,65 г HNO_3 .

5. Количество HCl для нейтрализации 0,2 г CaO .

6. Количество NaOH для нейтрализации 6,3 г CH_3COOH .

7. Количество HNO_3 для нейтрализации 3,1 г Na_2O .

8. Количество HCl для нейтрализации 4,709 г K_2O .

9. Количество HNO_3 для нейтрализации 22,6 г $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$.

10. Количество KOH для нейтрализации 0,49 г H_2SO_4 .

11. Количество NaOH для нейтрализации 5,4 г N_2O_5 .

12. Вычислить массу моля эквивалента вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции и определить, сколько миллимолей содержится в 100 мг вещества:

- а) FeSO_4 ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$),
- б) HNO_3 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$),
- в) HNO_3 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$),
- г) H_2O_2 (в реакции с KJ),
- д) KMnO_4 (в кислой среде),
- е) KMnO_4 (в щелочной среде),
- ж) KMnO_4 (в нейтральной среде),
- з) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в кислой среде),
- и) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_8^{2-}$),
- к) CuCl_2 (при иодометрическом определении),
- л) J_2 ($\text{J}_2 \rightarrow 2\text{JO}^-$),
- м) J_2 ($\text{J}_2 \rightarrow 2\text{J}^-$),
- н) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CO}_2\uparrow$),
- о) SO_2 ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$),
- п) V_2O_5 ($\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{V}^{3+}$).

13. Навеску хлорида аммония обработали избытком щелочи. Выделившийся аммиак поглотил 50 см^3 $0,5120 \text{ M}$ HCl и раствор разбавили до 250 см^3 . На титрование 50 см^3 полученного раствора израсходовали $23,73 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ M}$ KOH ($K = 0,9740$). Вычислить массу NH_3 , которая содержалась в хлориде аммония.

14. Чему должен быть равен титр раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чтобы 1 см^3 его, израсходованный на титрование FeCl_2 , полученного из навески руды $0,2 \text{ г}$, соответствовал точно $0,5\%$ железа.

15. Для определения свободного P_2O_5 в суперфосфате, содержащуюся в водном растворе его H_3PO_4 титруют NaOH , причем образуется NaH_2PO_4 . Чему равен $T(\text{NaOH}/\text{P}_2\text{O}_5)$, если на $0,1035 \text{ г}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ расходуется $25,15 \text{ см}^3$ данного раствора NaOH ?

16. На титрование с фенолфталеином навески массой $0,4478 \text{ г}$, состоящей из Na_2CO_3 , NaHCO_3 и NaCl потребовалось $18,80 \text{ см}^3$ $0,1998 \text{ M}$ раствора HCl . При титровании с мо на ту же навеску израсходовали $40,00 \text{ см}^3$ раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 и NaHCO_3 в смеси (фф – фенолфталеин, мо – метилоранж).

17. Навеску сплава, содержащего свинец, массой $0,3526 \text{ г}$ растворили в азотной кислоте. Свинец осаждают в виде хромата, осадок отфильтровывают, отмывают от избытка хромата и рас-

творяют в соляной кислоте. В растворе хромат-ионы определяют иодометрически. На титрование выделившегося иода израсходовано $25,85 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ M}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать массовую долю свинца в сплаве ($M(\text{Pb}) = 207,19$).

18. Сколько миллилитров 10%-го раствора HCl (плотностью $1,047 \text{ г/см}^3$) нужно прибавить к 50 см^3 37,23%-го раствора плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$, чтобы получить 25%-ый раствор HCl ?

19. Сколько воды нужно прибавить к 1 дм^3 HNO_3 плотностью $1,405 \text{ г/см}^3$, чтобы получить HNO_3 плотностью $1,193 \text{ г/см}^3$?

20. Навеску серосодержащего органического вещества массой $0,1512 \text{ г}$ сожгли в токе O_2 , выделившийся SO_2 поглотили раствором H_2O_2 . На титрование образовавшейся H_2SO_4 израсходовали $21,25 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ M}$ раствора NaOH . Рассчитайте массовую долю (%) серы ($M_r = 32,06$) в исходном веществе.

21. Рассчитайте содержание NaCl (мг/см^3) в рассоле, если на титрование $30,00 \text{ см}^3$ рассола потребовалось $15,60 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ M}$ раствора AgNO_3 .

22. Навеску железной руды массой $0,2486 \text{ г}$ растворили в кислоте, железо восстановили до Fe(II) и затем оттитровали $20,25 \text{ см}^3$. Рассчитайте массовую долю (%) железа в руде.

23. Какую навеску Na_2CO_3 нужно взять для установки по ней титра $0,1 \text{ н.}$ раствора H_2SO_4 , если располагают мерной колбой емкостью 200 см^3 и титрование будут вести с метиловым оранжевым?

24. Вычислить нормальность и титр раствора H_2SO_4 , если на титрование навески $50,00 \text{ см}^3$ раствора Na_2CO_3 , полученного растворением навески его $0,5000 \text{ г}$ в мерной колбе емкостью 200 см^3 с метиловым оранжевым, расходуется $24,00 \text{ см}^3$ раствора H_2SO_4 .

25. Сколько процентов HNO_3 содержит концентрированная азотная кислота, если после растворения $9,7770 \text{ г}$ в мерной колбе емкостью 1 дм^3 на титрование $25,00 \text{ см}^3$ $0,1040 \text{ н.}$ раствора NaOH израсходовано $25,45 \text{ см}^3$ полученного раствора HNO_3 ?

26. Сколько граммов H_3PO_4 содержится в данном растворе, если на титрование его с фенолфталеином затрачено $25,50 \text{ см}^3$ $0,2000 \text{ н.}$ раствора NaOH ?

27. Сколько граммов H_3PO_4 содержится в данном растворе, если на титрование его с метиловым оранжевым израсходовано $25,50 \text{ см}^3$ $0,2000 \text{ н.}$ раствора NaOH ? При решении этой задачи найдите сначала $T(\text{NaOH}/\text{H}_3\text{PO}_4)$.

28. Чему равна карбонатная жесткость воды, если на титрование 100 см^3 ее израсходовано $5,00 \text{ см}^3$ $0,0900$ раствора HCl ?

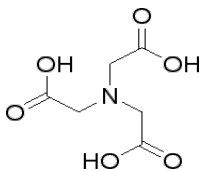
29. Сколько процентов железа содержится в железной проволоке, если после растворения $0,1400 \text{ г}$ ее в H_2SO_4 без доступа воздуха на титрование полученного раствора израсходовано $24,85 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ н.}$ раствора KMnO_4 ?

8. Комплексонометрическое титрование

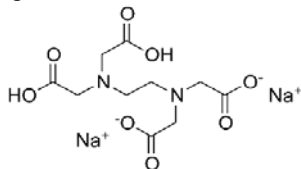
Комплексонометрия основана на реакциях между ионами металлов и аминополикарбоновыми кислотами и их производными (комплексонами), в результате которых образуются прочные внутрикомплексные соединения (комплексоанаты).

Применяемые комплексоны представлены на рис. 8.1.

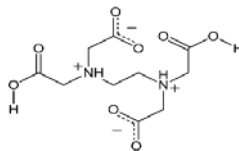
Комплексон I, нитрилтриуксусная кислота



Комплексон III, этилендиамин-тетрауксусной кислоты динатриевая соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$



Комплексон II этилендиамин-тетрауксусная кислота, ЭДТУК, H_4Y



Комплексон IV, диамин-циклогексан-тетрауксусная кислота

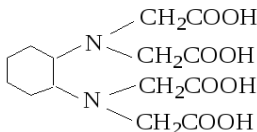


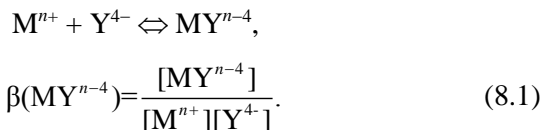
Рис. 8.1. Название и структурные формулы комплексонов

В практике анализа наиболее часто используют комплексон III (ЭДТА) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в связи с лучшей растворимостью его в воде. С катионами металлов ЭДТА образует комплексные соединения в соотношении 1:1. Комплексы многих металлов с ЭДТА образуются легко, обладают достаточной устойчивостью и в большинстве растворимы в воде. Все это позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения солей металлов.

Этилендиаминтетрауксусная кислота – слабая четырехосновная кислота (H_4Y), которая диссоциирует по четырем ступеням: $\text{pK}_1 = 2,07$; $\text{pK}_2 = 2,75$; $\text{pK}_3 = 6,24$; $\text{pK}_4 = 10,34$. Поэтому ЭДТА в кислой среде ($\text{pH } 4\text{--}5$) находится в виде H_2Y^{2-} , в сла-

бошелошной (рН 8–9) переходит в HY^{3-} , в сильнощелочной (рН > 12) находится в форме Y^{4-} .

Реакция комплексообразования проходит между полностью ионизированной формой Y^{4-} и ионами металла и характеризуется концентрационной константой образования (устойчивости) $\beta(\text{MY}^{n-4})$:



Концентрация Y^{4-} сильно понижается при повышении кислотности среды. Влияние рН среды учитывают с помощью коэффициента побочной реакции $\alpha(\text{Y})$ (мольной доли Y^{4-}), находящего из соотношения:

$$\alpha(\text{Y}) = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C(\text{Y})}, \quad (8.2)$$

где $C(\text{Y})$ – общая концентрация всех форм ЭДТА, не входящих в состав комплекса MY^{n-4} .

Подставив вместо $[\text{Y}^{4-}]$ выражение $C(\text{Y}) \cdot \alpha(\text{Y})$, можно получить значение условной константы устойчивости комплекса $\beta'(\text{MY}^{n-4})$, которое изменяется в зависимости от рН среды:

$$\beta'(\text{MY}^{n-4}) = \beta(\text{MY}^{n-4}) \cdot \alpha(\text{Y}) = \frac{[\text{MY}^{n-4}]}{[\text{M}^{n+}] \cdot C(\text{Y})}. \quad (8.3)$$

Значения $\alpha(\text{Y})$, рассчитанные для ЭДТА при различных значениях рН, приведены в табл. 8.1, константы устойчивости комплексов ионов металлов с ЭДТА – в табл. 8.2.

Поскольку на проведение комплексонометрического титрования сильное влияние оказывает рН среды, процесс титрования ведут в присутствии буферных растворов. Буферные смеси связывают выделяющиеся при титровании H_3O^+ -ионы, смещая тем самым равновесие реакции в сторону образования комплекса.

Таблица 8.1. Коэффициент побочной реакции $\alpha(Y)$

pH	$\alpha(Y)$	$p\alpha(Y)$	pH	$\alpha(Y)$	$p\alpha(Y)$
1	$5,7 \cdot 10^{-18}$	17,2	8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,3
2	$2,9 \cdot 10^{-14}$	13,4	9	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3
3	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7	10	$3,3 \cdot 10^{-1}$	0,46
4	$3,0 \cdot 10^{-9}$	8,5	11	$8,3 \cdot 10^{-1}$	0,07
5	$3,0 \cdot 10^{-7}$	6,5	12	$9,8 \cdot 10^{-1}$	0,03
6	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7	13	1,0	0
7	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,3	14	1,0	0

Чтобы реакция комплексообразования прошла с достаточной полнотой (99,99%) и могла быть использована в количественном анализе, условная константа устойчивости комплекса должна быть больше 10^8 . В этом случае остаточные концентрации $[Mn^{+}]$ и $C(Y)$ в момент эквивалентности не превышают 0,01% от исходной концентрации.

Таблица 8.2. Константы устойчивости этилендиаминтетраацетатных комплексов $I_c = 0,1$

Комплексный ион	β	$\lg \beta$	Комплексный ион	B	$\lg \beta$
AgY^{3-}	$2,09 \cdot 10^7$	7,32	FeY^{2-}	$2,14 \cdot 10^{14}$	14,33
AlY^{-}	$1,35 \cdot 10^{16}$	16,13	FeY^{-}	$1,26 \cdot 10^{25}$	25,10
BaY^{2-}	$6,03 \cdot 10^7$	7,78	HgY^{2-}	$6,31 \cdot 10^{21}$	21,80
CaY^{2-}	$3,72 \cdot 10^{10}$	10,57	MgY^{2-}	$4,90 \cdot 10^8$	8,69
CdY^{2-}	$3,89 \cdot 10^{16}$	16,59	MnY^{2-}	$1,10 \cdot 10^{14}$	14,04
CoY^{2-}	$1,62 \cdot 10^{16}$	16,21	NiY^{2-}	$4,17 \cdot 10^{18}$	18,62
CoY^{-}	$1,00 \cdot 10^{36}$	36,00	PbY^{2-}	$1,10 \cdot 10^{18}$	18,04
CrY^{-}	$1,00 \cdot 10^{24}$	24,00	SrY^{2-}	$4,27 \cdot 10^8$	8,63
CuY^{2-}	$6,31 \cdot 10^{18}$	18,80	ZnY^{2-}	$3,16 \cdot 10^{16}$	16,50

8.1. Индикаторы комплексонометрии

Конечную точку титрования фиксируют с помощью металлоиндикаторов.

Металлоиндикаторы – соединения, образующие с определяемыми ионами металла окрашенные комплексные соединения. Металлоиндикаторы могут быть бесцветными и окрашенными. Первые образуют с ионами металлов слабоокрашенные комплексы (салициловая и сульфосалициловая кислоты, тиоци-

анаты); вторые имеют собственную интенсивную окраску, а с ионами металлов дают комплексы, окрашенные в другой цвет (металлохромные индикаторы).

Металлохромные индикаторы представляют собой полидентатные лиганды и с ионами металлов образуют хелаты в отношении 1:1 [13].

При введении индикатора в раствор определяемого иона сначала образуется комплексное соединение $MInd$, раствор приобретает определенную окраску; затем при титровании этого раствора раствором ЭДТА происходит образование более устойчивого комплексного соединения MY^{n-4} , а индикатор освобождается и придает раствору свою окраску.

Область шкалы, в которой работает каждый индикатор, зависит от его индивидуальных свойств и кислотности раствора, интервал перехода окраски индикатора на шкале pM определяется условной константой образования комплекса $MInd$.

В качестве металлохромного индикатора часто используют эриохром черный Т. При pH 7–11 наблюдается переход окраски раствора из красной в синюю. Другой металлохромный индикатор – мурексид – аммониевая соль пурпурной кислоты. В сильнощелочной среде ($pH \geq 12$) при титровании с этим индикатором происходит изменение окраски раствора с красной на сине-фиолетовую.

Для комплексиметрических определений необходимо выбирать такие индикаторы, чтобы их интервал перехода находился в пределах скачка титрования, иначе возможно возникновение больших погрешностей при титровании.

8.2. Кривые комплексонометрического титрования

Кривые титрования строят в координатах отрицательный логарифм равновесной концентрации иона металла ($pM = -\lg[M^{n+}]$) – объем титранта (или степень оттитрованности).

До начала титрования равновесная концентрация иона металла равна его исходной концентрации, до точки эквивалентности определяется концентрацией неоттитрованного металла. В точке эквивалентности для расчета pM используют условную константу устойчивости, т.к. в этот момент в растворе нет ни избытка металла, ни титранта. После точки эквивалентности pM

рассчитывают из константы устойчивости комплекса с учетом введения избытка титранта.

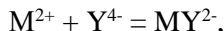
Величина скачка на кривых титрования зависит от устойчивости образующегося хелата: скачок тем больше, чем выше значение β .

Кривые титрования можно также строить в координатах $pM-f$, где f – степень оттитрованности раствора.

Рассмотрим построение кривой титрования на примере комплексонометрического титрования катионов металлов, (титруемое вещество X) стандартным раствором ЭДТА (титрант T) в сильно щелочной среде, когда молярная доля ионов Y^{4-} равна $\alpha = 1$, т.е. весь незакомплексованный ЭДТА находится в форме анионов Y^{4-} .

Пусть требуется рассчитать и построить кривые комплексонометрического титрования $V(X) = 100 \text{ см}^3 = 0,1 \text{ дм}^3$ с концентрацией $C(X) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ водных щелочных растворов CaCl_2 и ZnCl_2 раствором ЭДТА с молярной концентрацией $C(T) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ при $pH = 12$ (рис. 8.2).

При титровании протекает реакция образования комплексонов MY^{2-} :



где $M^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ или Zn^{2+} .

Концентрационная константа устойчивости комплексов β равна:

$$\beta = [MY^{2-}]/[M^{2+}][Y^{4-}].$$

В данном случае концентрационная константа устойчивости комплексов β совпадает с их условной концентрационной константой устойчивости β' , поскольку $\alpha = 1$:

$$\beta = \alpha\beta' = \beta'.$$

1. Расчет $pM = -\lg[M^{2+}]$ исходного раствора. В исходном анализируемом растворе до начала титрования:

$$pM = -\lg[M^{2+}] = -\lg C(X).$$

2. До точки эквивалентности. В процессе титрования катионы M^{2+} связываются в прочный комплекс, их концентрация в растворе уменьшается:

$$[M^{2+}] = \frac{C(X)V(X) - C(T)V(T)}{V(X) + V(T)},$$

$$pM = -\lg[M^{2+}].$$

3. Расчет pM в точке эквивалентности. В ТЭ все катионы M^{2+} оттитрованы с образованием комплекса MY^{2-} . Небольшая часть комплекса диссоциирует по схеме:



$$\text{Тогда } pM = [pC(X) + \lg\beta]/2$$

$$pM = -\lg \frac{C(X)V(X) - C(T)V(T)}{V(X) + V(T)}.$$

4. Расчет pM после ТЭ: в растворе присутствует избыток анионов $[Y^{4-}]$

$$pM = pc(X) + \lg\beta + \lg[Y^{4-}]$$

$$pM = -\lg c(X) + \lg\beta + \lg[Y^{4-}].$$

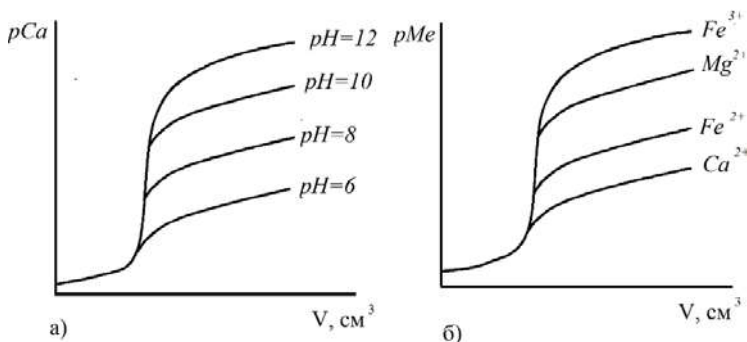


Рис. 8.2. Кривые титрования в комплексонометрии катиона металла ($pMe = -\lg CMe$): а) солей кальция при разных pH ; б) смеси катионов металлов при $pH = 6$

8.3. Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоната кальция CaY^{2-} при pH 7 (ионная сила 0,1), если константа устойчивости CaY^{2-} при ионной силе 0,1 равна $5 \cdot 10^{10}$.

Решение. При расчете условной константы устойчивости комплекса при pH 7 необходимо учесть протекание конкурирующей кислотно-основной реакции с участием Y^{4-} . Для этого рассчитаем $\alpha_{Y^{4-}}$ при pH 7:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3 K_1 + [H^+]^2 K_1 K_2 + [H^+] K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 K_3 K_4},$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – константы кислотности этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Условная константа устойчивости CaY^{2-} связана с константой устойчивости при ионной силе 0,1 следующим образом:

$$\beta' = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]c_Y} = 5 \cdot 10^{10} \cdot \alpha_{Y^{4-}}.$$

Отсюда условная константа устойчивости комплексоната кальция при pH 7.00 равна:

$$\beta' = 5 \cdot 10^{10} \cdot 4,3 \cdot 10^{-4} = 2,15 \cdot 10^7.$$

Ответ: $\beta' = 2,15 \cdot 10^7$.

Пример 2. Рассчитать и построить кривую титрования 100,0 см³ 0,1 М раствора хлорида магния 0,1 М раствором ЭДТА при pH 8 и ионной силе 0,1 М. Конкурирующими реакциями пренебречь.

Решение. Рассчитаем условную константу устойчивости комплексоната магния при pH 8 и ионной силе 0,1 ($\beta_{MgY} = 4,9 \cdot 10^8$). Величины мольных долей $\alpha_{Y^{4-}}$ при различных pH приведены в приложении. При pH 6 $\alpha_{Y^{4-}} = 2,2 \cdot 10^{-5}$. Следовательно:

$$pH = 6 \quad \beta'_{MgY^{4-}} = 1,1 \cdot 10^4 \quad \lg \beta'_{MgY^{4-}} = 4,0.$$

До начала титрования $pMg = -\lg c_0 = 1,0$.

До точки эквивалентности

$$[Mg^{2+}] = c_0 \frac{V_0 - V_T}{V_0 + V_T} = 0,100 \frac{100,0 - V_T}{100,0 + V_T}.$$

В точке эквивалентности

$$pMg = \frac{1}{2} (pc_0 + \lg \beta'_{MgY}) = \frac{1}{2} (1,0 + \lg \beta'_{MgY}).$$

За точкой эквивалентности

$$pMg = pc_0 + \lg \beta'_{MgY} + \lg c_Y = 1,0 + \lg \beta'_{MgY} + \lg c_Y,$$

где $c_Y = c_0 \frac{V_T - V_0}{V_T + V_0}.$

При 100% избытке титранта $pMg = (\lg \beta'_{MgY}).$

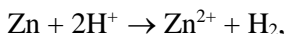
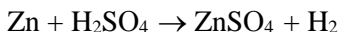
Результаты расчетов приведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3. Расчеты для построения кривой комплексометрического титрования

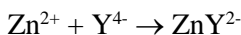
V титранта, см ³	Состав раствора, %			pMg
	Mg ²⁺	Y	MgY	при pH = 6
0	100			1,0
50	50		50	1,5
90	10		90	2,3
99	1		99	3,3
100			100	3,7
110		10	100	5,1
150		50	100	5,7
200		100	100	6,4

Пример 3. Навеску металлического цинка массой 0,3215 г растворили в серной кислоте, а затем полученный раствор оттитровали 18,25 см³ раствора ЭДТА. Вычислите молярную концентрацию ЭДТА и $T(\text{ЭДТА}/\text{Cd}^{2+})$.

Решение. При растворении цинка в кислоте образуются ионы Zn^{2+} :



которые оттитровываются ЭДТА:

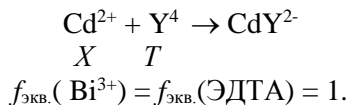


$$f_{\text{экв.}}(\text{Zn}) = f_{\text{экв.}}(\text{Zn}^{2+}) = f_{\text{экв.}}(\text{ЭДТА}) = 1.$$

Титрование заместительное, используется метод отдельных навесок, поэтому

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn}) \cdot V(\text{ЭДТА})} = \frac{0,3215}{65,38 \cdot 18,25 \cdot 10^{-3}} = 0,2694 \text{ моль/дм}^3.$$

Для вычисления титра по определяемому веществу записываем уравнение реакции титрования, определяем факторы эквивалентности и затем проводим расчет:



$$T(\text{ЭДТА} / \text{Cd}^{2+}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Cd}^{2+})}{10^3} =$$

$$= \frac{0,2694 \cdot 112,41}{10^3} = 3,028 \cdot 10^{-2} \text{ г} / \text{см}^3.$$

Ответ: $C(\text{ЭДТА}) = 0,2694 \text{ моль/дм}^3$; $T(\text{ЭДТА}/\text{Cd}^{2+}) = 3,028 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$.

8.4. Лабораторная работа № 8. Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} при совместном присутствии

Комплексонометрическое определение жесткости основано на образовании прочного комплексного соединения ионов кальция и магния с ЭДТА.

Приборы, посуда и реактивы:

- конические колбы 250 см^3 ,
- химические стаканы,
- бюретка 25 см^3 ,
- пипетки Мора на 100 см^3 ,
- воронки,
- груши резиновые,
- фильтры,
- 0,05 н. раствор трилона Б,
- аммиачный буферный раствор, $\text{pH} = 10$,
- 2 н. раствор гидроксида натрия,
- 2 н. раствор соляной кислоты,
- дистиллированная вода.

Приготовление растворов

1. Этилендиаминтетраацетат натрия (трилон Б, комплексон III), 0,05 н. раствор. В дистиллированной воде растворяют 9,3 г дигидрата трилона Б и доводят объем до 1 см^3 . Титр уста-

навливают по 0,05 н раствору сульфата магния. Для этого 10 см³ раствора сульфата магния вносят в колбу для титрования, прибавляют 5 см³ буферного раствора и 20–30 мг сухого индикатора эриохрома черного Т. Титруют при сильном перемешивании раствором трилона Б до изменения окраски на синюю с зеленоватым оттенком.

2. Аммиачный буферный раствор. В дистиллированной воде растворяют 10 г хлорида аммония, добавляют 50 см³ 25% аммиака и доводят до 500 см³ дистиллированной водой.

3. Сульфат магния, 0,05 н. раствор. В мерной колбе на 100 мл растворяют в дистиллированной воде 0,6162 г $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и доводят водой до метки.

4. Индикаторы, сухие смеси: а) растирают в ступке 0,5 г мурексида и 100 г хлорида натрия; б) растирают в ступке 0,25 г эриохрома черного Т и 50 г хлорида натрия [7].

Ход работы. Сначала проводят определение кальция. Для этого в коническую колбу на 250 см³ вносят 100 см³ водопроводной воды, добавляют 2 см³ 2 н. раствора гидроксида натрия и 10–15 мг сухой смеси индикатора мурексида. Медленно титруют раствором трилона Б при помешивании до перехода окраски из красной до лиловой. Определяют объем трилона Б, пошедший на титрование. Определение проводят три раза и рассчитывают средний объем трилона Б. Результаты титрования записать в табл. 8.4.

Таблица 8.4. **Результаты комплексонометрического титрования**

№	V (H ₂ O), см ³	V (трилона Б), см ³	V _{сред} (трилона Б), см ³	C _н (трилона Б), моль/дм ³
1				
2				
3				

Концентрацию ионов кальция (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{20,04 \cdot C_n \cdot K \cdot V_T \cdot 1000}{V},$$

где 20,04 – молярная масса эквивалента кальция;
C_н – нормальная концентрация трилона Б;

K – поправочный коэффициент к титру раствора трилона Б;

V_T – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, см³;

V – объем пробы, взятой для титрования, см³.

Для получения результатов в мг-экв/дм³ расчет проводят по формуле:

$$A = \frac{C_n \cdot K \cdot V_T \cdot 1000}{V}.$$

Для определения магния пробу нейтрализуют 2 см³ 2 н. раствора соляной кислоты. Разложение мурексида ускоряется нагреванием или добавлением капли бромной воды. Затем прибавляют 5 см³ аммиачного буферного раствора, 0,1 г индикатора эриохрома черного Т и титруют до перехода винно-красной окраски в синюю. По результатам титрования трех проб определяют среднее значение объема трилона Б, пошедшего на титрование. Концентрацию ионов магния (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$B = \frac{12,16 \cdot C_n \cdot K \cdot V_T \cdot 1000}{V},$$

где 12,16 – молярная масса эквивалента магния;

C_n – нормальная концентрация трилона Б;

K – поправочный коэффициент к титру раствора трилона Б;

V_T – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, см³;

V – объем пробы, взятой для титрования, см³.

Для получения результатов в мг-экв/дм³ расчет проводят по формуле:

$$B = \frac{C_n \cdot K \cdot V_T \cdot 1000}{V}.$$

Общую жесткость рассчитывают по формуле:

$$Ж = A + B,$$

где A – содержание кальция в мг-экв/дм³;

B – содержание магния в мг-экв/дм³.

По результатам анализа делают вывод о степени жесткости исследуемой воды и соответствии величины жесткости требованиям СанПиН [11].

8.5. Задачи для самостоятельного решения

1. Построить кривую титрования 20 см^3 $0,02 \text{ M}$ раствора Ni^{2+} $0,01 \text{ M}$ раствором ЭДТА в присутствии $0,1000 \text{ M}$ NH_3 и $0,0176 \text{ M}$ NH_4Cl для создания $\text{pH} = 9$. Константы устойчивости аммиачных комплексов Ni^{2+} равны: $\beta_1 = 6,2 \cdot 10^2$; $\beta_2 = 1,1 \cdot 10^5$; $\beta_3 = 5,7 \cdot 10^6$; $\beta_4 = 8,9 \cdot 10^7$; $\beta_5 = 5,0 \cdot 10^8$; $\beta_6 = 5,3 \cdot 10^8$. Константа устойчивости комплекса NiY^{2-} $\beta = 4,2 \cdot 10^{18}$.

2. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса Zn^{2+} с ЭДТА в присутствии аммиачного буфера при $\text{pH} 7$. $C(\text{NH}_3) = 0,050 \text{ моль/дм}^3$.

3. Можно ли определить содержание ионов Fe^{3+} в растворе методом комплексонометрического титрования раствором ЭДТА при $\text{pH} 4$?

4. Можно ли оттитровать соли Cd^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} раствором ЭДТА при $\text{pH} 2$? При $\text{pH} 7$?

5. При каком pH титрование солей Pb^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} раствором ЭДТА проходит достаточно полно? Протеканием побочных реакций комплексообразования пренебречь.

6. Рассчитайте условные константы устойчивости комплекса Cd^{2+} с ЭДТА при pH а) $2,0$; б) $6,0$; в) $9,0$ (аммиачный буфер, $C(\text{NH}_3) = 0,050 \text{ моль/дм}^3$).

7. Рассчитайте условные константы устойчивости комплекса Co^{2+} с ЭДТА при pH : а) $3,0$; б) $5,0$; в) $8,0$ (аммиачный буфер, $C(\text{NH}_3) = 0,025 \text{ моль/дм}^3$).

8. Вычислите молярную концентрацию трилона Б в растворе и титр по Cu^{2+} , если на титрование $20,00 \text{ см}^3$ этого раствора расходуется $21,15 \text{ см}^3$ раствора сульфата цинка, $C(\text{PbSO}_4) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$.

9. $0,2815 \text{ г}$ металлического цинка растворили в серной кислоте, а затем полученный раствор оттитровали $18,45 \text{ см}^3$ раствора ЭДТА. Вычислите титр ЭДТА ($M = 336,21 \text{ г/моль}$) и $T(\text{ЭДТА}/\text{Bi}^{3+})$.

10. Вычислите молярную концентрацию трилона Б в растворе и титр по Cd^{2+} , если на титрование $15,00 \text{ см}^3$ этого раствора расходуется $13,75 \text{ см}^3$ раствора сульфата магния, $C(1/2\text{MgSO}_4) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$.

11. Навеску металлического цинка массой $0,5247 \text{ г}$ растворили в 40 см^3 серной кислоты, и раствор довели водой до $200,0 \text{ см}^3$.

На титрование $25,00 \text{ см}^3$ полученного раствора израсходовано $19,65 \text{ см}^3$ раствора ЭДТА. Вычислите титр титранта по Pb^{2+} .

12. На титрование $25,00 \text{ см}^3$ раствора хлорида натрия пошло $17,11 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ н.}$ раствора нитрата ртути (II) ($f_{\text{экв}} = 1/2$). Рассчитать нормальность и титр раствора хлорида натрия.

13. $15,00 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ раствора сульфата цинка ($K = 0,994$) поместили в мерную колбу вместимостью $200,0 \text{ см}^3$ и довели раствор до метки дистиллированной водой. На титрование 10 см^3 полученного раствора израсходовали $10,40 \text{ см}^3$ раствора ЭДТА. Рассчитать нормальную концентрацию ЭДТА.

14. Рассчитать концентрацию Mg^{2+} в водопроводной воде (ммоль/дм^3), если на титрование 50 см^3 воды при $\text{pH} = 7$ в присутствии эриохрома черного Т израсходовали $9,60 \text{ см}^3$ $0,0100 \text{ моль/дм}^3$ раствора ЭДТА.

15. Рассчитать массу оксида железа (III), содержащего около 11% оксида никеля, которую необходимо взять для анализа, если после растворения на титрование ионов Ni^{2+} израсходовали $15,40 \text{ см}^3$ $0,0450 \text{ моль/дм}^3$ раствора ЭДТА.

16. Рассчитать массу образца, содержащего 14% свинца, которую необходимо взять для анализа, чтобы на титрование пошло не более $15,00 \text{ см}^3$ $0,0850 \text{ моль/дм}^3$ раствора ЭДТА.

17. Определить величину скачка на кривой титрования $0,0150 \text{ моль/дм}^3$ раствора FeSO_4 $0,0450 \text{ моль/дм}^3$ раствором ЭДТА при $\text{pH} 7,0$ с погрешностью $\pm 0,1\%$.

18. Найти нормальность, $T(\text{ЭДТА})$ и $T(\text{ЭДТА})/\text{CaO}$ рабочего раствора ЭДТА, если на титрование Zn^{2+} , полученного растворением в кислоте металлического Zn массой $0,0215 \text{ г}$, израсходовали $14,75 \text{ мл}$ раствора ЭДТА.

19. Для анализа образца, содержащего Cr^{3+} , навеску массой $1,815 \text{ г}$ растворили и добавили $3,00 \text{ см}^3$ $0,0098 \text{ моль/дм}^3$ раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровали $2,17 \text{ см}^3$ $0,0122 \text{ моль/дм}^3$ раствора Zn^{2+} . Найти массовую долю (%) хлорида хрома в препарате.

9. Осадительное титрование

Осадительное титрование – метод, основанный на образовании малорастворимых соединений при взаимодействии титруемого вещества и титранта.

Требования к реакциям и определяемым веществам:

1) определяемое вещество должно быть хорошо растворимо в воде и должно образовывать ионы, которые были бы активными в реакциях осаждения;

2) получаемый в реакции осадок должен быть практически нерастворимым ($IP < 10^{-8}$, $S < 10^{-5}$);

3) результаты титрования не должны искажаться явлениями адсорбции (соосаждение);

4) выпадение осадка должно происходить достаточно быстро (т.е. не должны образовываться пересыщенные растворы).

5) должна быть возможность фиксации точки эквивалентности.

Классификация методов осадительного титрования в зависимости от используемых титрантов и применяемых индикаторов приведены в табл. 9.1.

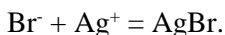
Таблица 9.1. Примеры осадительного титрования

Определяемый компонент	Титрант	Индикатор
Br^- , I^- , SCN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,	AgNO_3	K_2CrO_4
Br^- , I^- , Cl^- , SeO_3^{2-}	AgNO_3	Fe^{3+}
Zn^{2+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	адсорбционный
SO_4^{2-}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	адсорбционный
Ag^+	NH_4SNC	Fe^{3+}
Cl^- , Br^-	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	адсорбционный

9.1. Способы фиксирования точки эквивалентности в методе осадительного титрования

9.1.1. Безиндикаторные методы

1. Метод равного помутнения. Если титровать раствор NaBr раствором AgNO_3 то происходит реакция:



Осадок выпадает до тех пор, пока в растворе есть избыток Br^- . Поэтому если отбирать в конце титрования небольшие порции титруемого раствора в пробирки и добавлять к ним одну каплю разбавленного раствора AgNO_3 , можно увидеть, есть ли помутнение раствора. Если есть, титрование ведут дальше. Осадок же AgBr коагулирует, собирается на дне сосуда в виде крупных творожных частиц.

2. Титрование до точки просветления. Данный метод может быть применен в том случае, если малорастворимое соединение в процессе титрования находится в коллоидном состоянии. Так, например, при титровании I^- раствором Ag^+ до точки эквивалентности раствор мутный, а в точке эквивалентности, когда все ионы I^- оттитрованы, происходит коагуляция частиц и осаждение их в виде крупных творожных хлопьев. Раствор при этом совершенно осветляется. Этот момент называется точкой просветления.

9.1.2. Методы с применением индикаторов

В осадительном титровании применяют три типа индикаторов: осадительные, металлохромные (комплексобразующие) и адсорбционные.

Осадительные индикаторы образуют с титрантом цветные осадки, при появлении которых титрование заканчивают. Например, применение K_2CrO_4 в качестве индикатора основано на способности CrO_4^{2-} образовывать с Ag^+ осадок Ag_2CrO_4 красно-коричневого цвета. Этот осадок начинает выпадать после того, как все ионы хлора будут связаны в осадок в виде AgCl . Причина заключается в различии величины растворимости хлорида (10^{-10}) и хромата (10^{-5}) серебра. Первым осаждается AgCl и только после того, как все ионы хлора будут связаны в осадок AgCl , первая избыточная капля Ag^+ дает красно-коричневое окрашивание раствора – это появляется Ag_2CrO_4 . Другой метод основан на применении в качестве индикатора соли железа $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при титровании растворов Ag^+ раствором аммония NH_4SCN .

Металлохромные индикаторы дают с титрантом цветной комплекс, образующийся около точки эквивалентности. Устойчивость этого комплекса должна быть меньше, чем устойчивость осадка, получающегося при осадительном титровании

так как в противном случае комплекс будет образовываться раньше осадка.

Адсорбционные индикаторы представляют собой органические соединения, являющиеся слабыми кислотами, диссоциирующими согласно уравнению

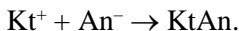


Молекулярная и ионные формы имеют разную окраску. Анионы этих индикаторов, адсорбируясь на поверхности положительно заряженных коллоидных частиц, выпадающих в процессе титрования осадков, вызывают изменение цвета поверхности этих осадков. Если изменение цвета происходит вблизи точки эквивалентности, то можно использовать такие адсорбционные индикаторы для установления конца титрования.

9.2. Кривые осадительного титрования

В осадительном титровании кривая титрования – это график зависимости отрицательного логарифма равновесной концентрации титруемого вещества (иона) от объема титранта (или степени оттитрованности).

Расчет кривых осадительного титрования. Рассмотрим случай, когда An^- и Kt^+ входят в состав сильных электролитов и в реакции осадительного титрования образуют малорастворимый электролит KtAn :



Рассчитать и построить кривую титрования (рис. 9.1) 100 см³ 0,1 М раствора KCl. Титрант – раствор AgNO₃ 0,1 М.

1. Расчет pCl для исходного анализируемого раствора. Очевидно, что для исходного анализируемого раствора:

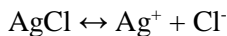
$$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-] = -\lg 0,1 = 1.$$

2. Расчет pCl до точки эквивалентности. После начала прибавления титранта и до ТЭ концентрация хлорид-ионов в титруемом растворе уменьшается. Без учета растворимости осадка можно записать:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{c(X) \cdot V(X) - c(T) \cdot V(T)}{V(X) + V(T)}$$

$$pCl = -\lg \frac{c(X)V(X) - c(T)V(T)}{V(X) + V(T)}.$$

3. Расчет pCl в точке эквивалентности. В ТЭ теоретически все хлорид-ионы оттитрованы; образовалось эквивалентное количество хлорида серебра, который, хотя и незначительно, все же растворяется:



осадок раствор

$$pCl = -\lg[Cl^-] = -\lg K_s(AgCl)/2 = pK_s(AgCl)/2 = 9,75/2 = 4,875.$$

4. Расчет pCl после точки эквивалентности. После ТЭ дальнейшее прибавление титранта – раствора нитрата серебра – приводит к уменьшению растворимости осадка $AgCl$ за счет влияния избытка вводимых одноименных ионов – катионов серебра Ag^+ , входящих в состав осадка и титранта. Равновесная концентрация хлорид-ионов вследствие этого уменьшается. Значение pCl можно рассчитать, зная произведение растворимости хлорида серебра и равновесную концентрацию катионов серебра:

$$K_s(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

$$pK_s(AgCl) = pAg + pCl$$

$$pCl = pK_s(AgCl) - pAg = 9,75 - pAg.$$

Равновесная концентрация катионов серебра и, следовательно, pAg определяются избытком прибавленного титранта (если пренебречь растворимостью осадка):

$$[Ag^+] = \frac{c(X) \cdot V(X) - c(T) \cdot V(T)}{V(X) + V(T)}.$$

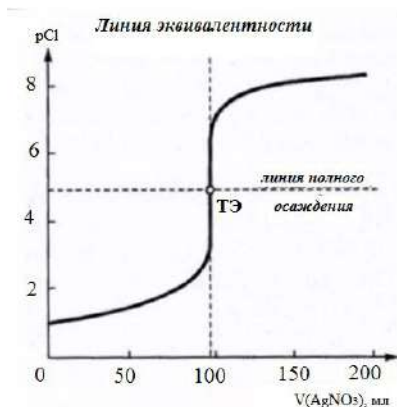
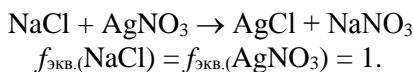


Рис. 9.1. Кривая осадительного титрования

9.3. Решение типовых задач

Пример 1. Навеску химически чистого хлорида натрия массой 0,1327 г оттитровали 15,90 см³ раствора нитрата серебра. Вычислите молярную концентрацию титранта и титриметрический фактор пересчета по Cl⁻.

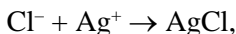
Решение. Уравнение реакции титрования:



Используется прямое титрование, метод отдельных навесок, поэтому

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V(\text{AgNO}_3)} = \frac{0,1327}{58,443 \cdot 15,90 \cdot 10^{-3}} = 0,1428 \text{ моль/дм}^3.$$

Реакция нитрата серебра с хлорид-ионами проходит по уравнению:



поэтому $f_{\text{экв.}}(\text{Cl}^-) = 1$ и

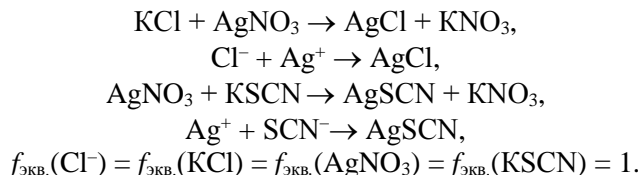
$$T(\text{AgNO}_3 / \text{Cl}^-) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Cl}^-)}{10^3} =$$

$$= \frac{0,1428 \cdot 35,5}{10^3} = 5,069 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3.$$

Ответ: $C(\text{AgNO}_3) = 0,1428 \text{ моль/дм}^3$; $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-) = 5,069 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

Пример 2. Навеску пробы, содержащей хлорид и нитрат калия, массой 2,4976 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 см³. К 15,00 см³ полученного раствора добавили 25,00 см³ раствора нитрата серебра с титром 0,01925 г/см³. После отделения осадка фильтрат был оттитрован 14,54 см³ раствора тиоцианата калия, $C(\text{KSCN}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$. Вычислите массовую долю хлорид-ионов в пробе.

Решение. С нитратом серебра реагирует только хлорид калия, следовательно, уравнения реакций титрования имеют вид:



Используется обратное титрование, метод пипетирования, поэтому формула для расчета массы хлорид-ионов в пробе:

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - C(\text{KSCN}) \cdot V(\text{KSCN})}{V_{\text{пип}}} \times$$

$$\times V_k \cdot M(\text{Cl}^-).$$

Для первого титранта, AgNO_3 , известен титр, рассчитаем $C(\text{AgNO}_3)$:

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot 10^3}{M(\text{AgNO}_3)} = \frac{0,01925 \cdot 10^3}{169,87} = 0,1133 \text{ моль/дм}^3$$

Рассчитываем массу и массовую долю хлорид-ионов в пробе:

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{0,1133 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} - 0,1000 \cdot 14,54 \cdot 10^{-3}}{15,00 \cdot 10^{-3}} \times \\ \times 200,0 \cdot 10^{-3} \cdot 35,45 = 0,651 \text{ г} \\ \omega\%(\text{Cl}^-) = \frac{m(\text{Cl}^-)}{m^*} \cdot 100\% = \frac{0,6516}{2,4976} \cdot 100\% = 26,09\% .$$

Ответ: $\omega = 26,09\%$.

Пример 3. Установлено, что на титрование $15,00 \text{ см}^3$ раствора AgNO_3 требуется $17,00 \text{ см}^3$ раствора NH_4SCN . К навеске соли хлорида натрия массой $0,1331 \text{ г}$ добавили $35,00 \text{ см}^3$ нитрата серебра, а на титрование избытка ионов Ag^+ затрачено $5,10 \text{ см}^3$ NH_4SCN . Рассчитайте концентрацию растворов AgNO_3 , NH_4SCN и титр нитрата серебра по хлору.

Решение. В данном случае применяется прием обратного титрования (титрование остатка). По условию задачи можем записать следующее соотношение:

$$\nu(1/z \cdot \text{AgNO}_3) = \nu(1/z \cdot \text{NaCl}) + \nu(1/z \cdot \text{NH}_4\text{SCN}) .$$

Из закона эквивалентов находим:

$$\frac{V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NH}_4\text{SCN})} = \frac{C(\text{NH}_4\text{SCN})}{C(\text{AgNO}_3)} = \frac{15,00}{17,00} = 0,882 .$$

Обозначим:

$$C(\text{AgNO}_3) = x \quad C(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,882x$$

$$\nu(1/z \cdot \text{NaCl}) = \nu(1/z \cdot \text{AgNO}_3) - \nu(1/z \cdot \text{NH}_4\text{SCN})$$

$$\frac{0,1331}{58,45} \cdot 10^3 = 35,00 \cdot x - 5,1 \cdot 0,882 \cdot x = 30,50x$$

$$x = C(\text{AgNO}_3) = 0,0746 \text{ моль/дм}^3$$

$$C(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,882 \cdot 0,0746 = 0,0658 \text{ моль/дм}^3$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}) = \frac{C(1/z \cdot \text{AgNO}_3) \cdot M(1/z \cdot \text{Cl})}{1000} = \\ = \frac{0,0746 \cdot 35,45}{1000} = 0,00264 \text{ г/см}^3$$

Ответ: $C(\text{AgNO}_3) = 0,0746 \text{ моль/дм}^3$, $C(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,0658 \text{ моль/дм}^3$, $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}) = 0,00264 \text{ г/см}^3$.

9.4. Лабораторная работа № 9. Определение содержания хлоридов методом осадительного титрования

Метод основан на осаждении ионов Cl^- в нейтральной или слабощелочной среде азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия в качестве индикатора. После осаждения хлорида серебра в точке эквивалентности образуется хромовокислое серебро, при этом желтая окраска раствора переходит в оранжево-желтую.

Приборы, посуда и реактивы:

- колбы конические вместимостью 250 см^3 ,
- капельница,
- пробирки колориметрические с отметкой на 5 см^3 ,
- воронки стеклянные,
- фильтры беззольные «Белая лента».
- серебро азотнокислое,
- натрий хлористый,
- калий хромовокислый,
- аммиак водный, 25%-ный раствор,
- вода дистиллированная.

Приготовление титрованного раствора азотнокислого серебра. $2,40 \text{ г}$ химически чистого AgNO_3 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм^3 . 1 см^3 раствора эквивалентен $0,5 \text{ мг Cl}^-$. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Приготовление 10%-ного раствора. 10 г AgNO_3 растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды и добавляют 1–2 капли HNO_3 .

Приготовление титрованного раствора хлористого натрия. $0,8245 \text{ г NaCl}$ х.ч., высушенного при 105°C , растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм^3 . 1 см^3 раствора содержит $0,5 \text{ мг Cl}^-$.

Приготовление 5%-ного раствора хромовокислого калия. $50 \text{ г K}_2\text{CrO}_4$ растворяют в небольшом объеме дистиллиро-

ванной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

Установка поправочного коэффициента к раствору азотнокислого серебра. В коническую колбу вносят пипеткой 10 см³ раствора хлористого натрия и 90 см³ дистиллированной воды, добавляют 1 см³ раствора K₂CrO₄ и титруют раствором AgNO₃ серебра до перехода лимонно-желтой окраски мутного раствора в оранжево-желтую, не исчезающую в течение 15–20 с. Полученный результат считают ориентировочным. К оттитрованной пробе прибавляют 1–2 капли раствора хлористого натрия до получения желтой окраски. Эта проба является контрольной при повторном, более точном определении. Для этого отбирают новую порцию раствора хлористого натрия и титруют азотнокислым серебром до получения незначительной разницы оттенков слабо-оранжевого в титруемом растворе и желтого в контрольной пробе. Поправочный коэффициент (*K*) вычисляют по формуле:

$$K = \frac{10}{v},$$

где *v* – количество азотнокислого серебра, израсходованное на титрование, см³ [8].

Ход работы

Качественное определение. В пробирку наливают 5 см³ воды и добавляют три капли 10%-ного раствора азотнокислого серебра. Примерное содержание хлор-иона определяют по осадку или мути в соответствии с требованиями табл. 9.2.

Таблица 9.2. Качественное определение содержания Cl⁻ в воде

Характеристика осадка или мути	Содержание Cl ⁻ , мг/дм ³
1. Опалесценция или слабая муть	1–10
2. Сильная муть	10–50
3. Образуются хлопья, осаждаются не сразу	50–100
4. Белый объемный осадок	Более 100

Количественное определение. В зависимости от результатов качественного определения отбирают 100 см³ испытуемой воды или меньший ее объем (10–50 см³) и доводят до 100 см³ дистиллированной водой. Без разбавления определяют хлори-

ды в концентрации до 100 мг/дм³. рН титруемой пробы должен быть в пределах 6–10. Отмеренный объем воды вносят в две конические колбы и прибавляют по 1 см³ раствора К₂СгО₄. Одну пробу титруют раствором АgNO₃ до появления слабого оранжевого оттенка, вторую пробу используют в качестве контрольной. При значительном содержании хлоридов образуется осадок АgCl, мешающий определению. В этом случае к оттитрованной первой пробе приливают 2–3 капли титрованного раствора NaCl до исчезновения оранжевого оттенка, затем титруют вторую пробу, пользуясь первой, как контрольной пробой.

Обработка результатов. Содержание хлорид-иона (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{v \cdot K \cdot g \cdot 1000}{V},$$

где v – количество азотнокислого серебра, израсходованное на титрование, см³;

K – поправочный коэффициент к титру раствора нитрата серебра;

g – количество хлор-иона, соответствующее 1 см³ раствора азотнокислого серебра, мг;

V – объем пробы, взятый для определения, см³.

Расхождения между результатами повторных определений при содержании Cl⁻ от 20 до 200 мг/дм³ – 2 мг/дм³; при более высоком содержании – 2 отн. % [12].

9.5. Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать кривую титрования 100 см³ 0,1 М раствора бромида натрия 0,1 М раствором нитрата серебра.

2. Рассчитать и построить кривую титрования 100 мл 0,1 М раствора KCl. Титрант – раствор АgNO₃ 0,1 М.

3. 0,5020 г анализируемого вещества, содержащего бром, растворили в воде и прибавили 50,00 см³ 0,1101 М раствора АgNO₃. Избыток АgNO₃ оттитровали 10,40 см³ раствора NH₄CNS концентрации 0,1158 моль/дм³. Рассчитать процентное содержание брома в анализируемом веществе.

4. К анализируемому веществу, содержащему хлор, прибавили 30,00 см³ раствора АgNO₃ с $C(\text{AgNO}_3) = 0,1092$ моль/дм³, избыток которого оттитровали из микробюретки 0,60 см³ рас-

твора NH_4CNS ; $C(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0,1105$ моль/дм³. Навеска анализируемого вещества 0,2154 г. Определить массовую долю хлора в навеске.

5. Определить массовую долю серебра в сплаве, если после растворения его навески массой 0,5000 г в азотной кислоте на титрование полученного раствора израсходовано 24,90 см³ раствора NH_4CNS с $C(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0,1600$ моль/дм³.

6. Какой объем рассола, содержащего 60 г/дм³ хлорида натрия, следует взять для приготовления 200,0 см³ раствора, чтобы на титрование 25,00 см³ его расходовалось 20,00 см³ 0,05000 н. раствора нитрата ртути(I)?

7. Навеску препарата бромид натрия массой 0,1003 г оттитровали по методу Мора. Вычислить массовую долю NaBr в препарате, если на титрование израсходовано 19,24 см³ раствора нитрата серебра, $C(\text{AgNO}_3) = 0,05025$ моль/дм³.

8. На титрование 10,00 см³ раствора хлорида натрия по методу Мора затрачено 15,48 см³ раствора нитрата серебра, $T(\text{AgNO}_3) = 0,01702$ моль/см³. Вычислите титр хлорида натрия.

9. 15,00 см³ раствора хлорида калия перенесли в мерную колбу на 200,0 см³ и довели раствор до метки водой. На титрование 20,00 см³ полученного раствора по методу Мора пошло 19,58 см³ раствора нитрата серебра, $T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = 5,878 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Вычислите титр хлорида калия в анализируемом растворе.

10. Навеску препарата, содержащего иодид калия, массой 3,650 г растворили в воде и оттитровали нитратом серебра по методу Фаянса. Вычислите массовую долю иодида калия в препарате, если на титрование израсходовано 22,15 см³ титранта, $C(\text{AgNO}_3) = 0,1000$ моль/см³ ($K = 0,9949$).

11. Навеску препарата, содержащего нитрат серебра, массой 10,40 г растворили в воде и оттитровали тиоцианатом калия. Вычислите массовую долю нитрата серебра в препарате, если на титрование затрачено 12,24 см³ титранта с концентрацией 0,1000 моль/см³.

12. Навеску образца, содержащего бромид калия и индифферентные примеси, массой 0,4566 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 см³. К 15,00 см³ полученного раствора добавили 20,00 см³ раствора нитрата серебра, $C(\text{AgNO}_3) = 0,05036$ моль/дм³. Не вступившие в реакцию ионы серебра были оттитрованы 10,98 см³ раствора тиоцианата аммо-

ния с концентрацией $0,05046$ моль/дм³. Вычислите массовую долю бромида калия в образце.

13. Определите массовую долю серебра в сплаве, если после растворения навески сплава массой $0,3000$ г в азотной кислоте на титрование полученного раствора израсходовано $23,80$ см³ раствора KSCN, $C(\text{KSCN}) = 0,1000$ моль/дм³.

14. На основании $K_s^0(\text{AgCl})$ вычислили, что в конечной точке титрования $p\text{Ag}$ равен $5,0$. Пользуясь выражением $K_s^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, можно рассчитать, при какой концентрации хромата калия начинает осаждаться хромат серебра при $p\text{Ag} = 5,0$.

15. При определении ионов Cl^- методом осаждения навеска $0,9985$ г пробы анализируемого образца переведена в раствор в мерной колбе вместимостью $200,0$ см³. К аликвотной части $15,0$ см³ этого раствора прибавлен раствор нитрата серебра с $T(\text{AgNO}_3/\text{Ca}) = 0,001755$ г/см³ в объеме $22,0$ см³. Избыток его оттитрован $4,90$ см³ рабочего раствора KSCN. На титрование $20,0$ см³ раствора нитрата серебра идёт $21,30$ см³ раствора KSCN. Рассчитайте содержание ионов Cl^- (г, %) в анализируемом образце.

16. Сколько см³ K_2CrO_4 необходимо добавить при титровании NaCl раствором AgNO_3 по методу Мора, чтобы осадок образовался в точке эквивалентности, если $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 1,0$ моль/дм³, $V(\text{NaCl}) = 25,00$ см³, $c(\text{NaCl}) = 0,0500$ моль/дм³.

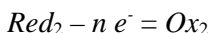
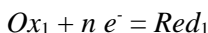
17. Какой объем $0,0300$ моль/дм³ раствора нитрата серебра нужно прилить к $75,00$ см³ $0,0150$ моль/дм³ раствора хлорида калия, чтобы $p\text{Cl}$ было равно: а) 3; б) 5?

18. Образец содержит BaCl_2 и индифферентные примеси. Какую навеску образца следует взять, чтобы объем $0,0950$ моль/дм³ раствора AgNO_3 , израсходованный на титрование, был равен массовой доле (%) BaCl_2 в образце?

19. Навеску смеси, содержащей NaCl и NaNO_3 массой $0,79190$ г, растворили в мерной колбе вместимостью $250,0$ см³. На титрование $25,00$ см³ раствора израсходовали $17,40$ см³ раствора нитрата серебра с $T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = 0,002156$ г/см³. Вычислите массовую долю (%) компонентов смеси.

10. Окислительно-восстановительное титрование

В окислительно-восстановительном титровании используют реакции, протекающие с изменением степени окисления реагирующих веществ – окислительно-восстановительные реакции. Как и кислотно-основные, окислительно-восстановительные реакции представляют важнейший вид обменных реакций. Окислением называют процесс отдачи электронов, восстановлением – процесс присоединения электронов. При этом донор электронов является восстановителем, акцептор электронов – окислитель. Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций. Одна реакция отражает превращение окислителя, а вторая – восстановителя.



10.1. Классификация редокс-методов

10.1.1. Классификация по характеру титранта

В этом случае методы ОВ-титрования подразделяют на две группы:

оксидиметрия – методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя;

редуктометрия – методы определения окислителей с применением титранта-восстановителя.

10.1.2. Классификация по природе реагента

Наиболее часто применяются следующие методы:

Метод	Титрант	Реакция
перманганатометрия	KMnO ₄	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
иодометрия	KI	$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$
дихроматометрия	K ₂ Cr ₂ O ₇	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
броматометрия	KBrO ₃	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Br^- + 3H_2O$

Кроме перечисленных методов в лабораторной практике используются и такие методы, как цериметрия (Ce⁴⁺), титанометрия и другие.

Из большого числа окислительно-восстановительных реакций для химического анализа используют только те реакции, которые протекают до конца.

Для любой окислительно-восстановительной реакции справедливо термодинамическое соотношение: $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$. Химическая реакция протекает, если $\Delta G < 0$, то $\Delta E > 0$.

$$\lg K = \frac{n \cdot \Delta E}{0,059}.$$

Указанные реакции:

- проходят быстро и стехиометрично;
- образуют продукты определенного химического состава (формулы);
- позволяют точно фиксировать точку эквивалентности;
- не вступают в реакцию с побочными продуктами, присутствующими в исследуемом растворе.

10.2. Индикаторы метода окислительно-восстановительного титрования

Чаще всего в качестве индикаторов для окислительно-восстановительного титрования применяют органические соединения, которые проявляют окислительно-восстановительные свойства, и металлоорганические, в которых по достижении определенного потенциала меняется степень окисления металла. В обоих случаях изменения в структуре сопровождаются изменением окраски соединения.

По механизму действия все индикаторы в методе окисления – восстановления можно разделить на четыре основные группы.

1. Специфические индикаторы – вещества, вступающие в специфическую реакцию с окисленной или восстановленной формой окислительно-восстановительной пары, участвующей в титровании. Например, раствор крахмала окрашивается в синий цвет при появлении в системе иода, роданид-ионы реагируют на появление в реакционной системе ионов Fe^{3+} .

2. Редокс-индикаторы – окислительно-восстановительные пары, имеющие разную окраску в окисленной и восстановлен-

ной форме. Окраска этой группы индикаторов изменяется при достижении определенного значения потенциала системы [12].

Интервал перехода редокс-индикаторов (pT) описывается уравнением

$$pT = E^0 \pm \frac{0,059}{z}. \quad (10.1)$$

3. Комплексные соединения некоторых металлов, способных к реакциям окисления – восстановления. Наиболее часто для аналитических целей используют комплексные соединения железа с некоторыми органическими веществами, содержащими группировку атомов.

4. Органические красители, которые окисляются необратимо. Переход окраски у данных индикаторов связан с глубоким изменением строения их молекул. Наиболее часто для данной цели используют метиловый оранжевый, индигокармин.

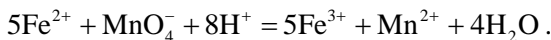
10.3. Кривые окислительно-восстановительного титрования

Процессы окислительно-восстановительного титрования можно представить графически в виде кривых титрования, изображающих изменение окислительно-восстановительного потенциала титруемого раствора по мере приливания к нему стандартного раствора окислителя или восстановителя (титранта). При титровании изменяется соотношение окисленной и восстановленной форм определяемого вещества и титранта, поэтому потенциалы редокс-пар рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Восст}]}. \quad (10.2)$$

Расчет кривой окислительно-восстановительного титрования. Рассчитаем кривую титрования 100 см³ раствора FeSO₄ с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ раствором KMnO₄ такой же концентрации.

Уравнение реакции:



Константа равновесия этой реакции равна

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}) \cdot n}{0,059} = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 62, \text{ отсюда } K = 10^{62}.$$

Большое числовое значение константы равновесия показывает, что равновесие реакции практически целиком сдвинуто вправо. После добавления первых же капель титранта в растворе образуются две окислительно-восстановительные пары: $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, потенциал каждой из которых можно вычислить по уравнению Нернста:

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 + 0,012 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]},$$

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,0059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

В данном случае раствор восстановителя титруется раствором окислителя, т.е. титрование относится к методу оксиметрии, расчет кривой титрования проводим по схеме, приведенной в табл. 10.1.

Таблица 10.1. Расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием

V добавл. титранта, см ³	V смеси, см ³	Расчетная формула	E , мВ
0	100	$E = E^0 + \frac{0,059}{q} \lg \frac{\tau}{1 - \tau} =$ $= 0,77 + 0,0059 \lg \frac{\tau}{1 - \tau}$	0,65

Окончание табл. 10.1

V добавл. титранта, см^3	V смеси, см^3	Расчетная формула	E , мВ
50	150	$E = E^0 + \frac{0,059}{q} \lg \frac{\tau}{1-\tau} =$ $= 0,77 + 0,059 \lg \frac{\tau}{1-\tau}$	0,77
90	190		0,83
99	199		0,89
99,9	199,9		0,95
100	200	$E = \frac{p \cdot E_{\text{ок}} + q \cdot E_{\text{восст}}}{p + q} =$ $= \frac{5 \cdot 1,51 + 1 \cdot 0,77}{5 + 1}$	1,39
100,1	200,01	$E = E_{\text{ок}}^0 + \frac{0,059}{p} \lg \frac{1-\tau}{\tau} =$ $= 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1-\tau}{\tau}$	1,47
101	201		1,49
150	250		1,51

10.4. Решение типовых задач

Пример 1. Используя справочные данные, определить возможность протекания реакций в стандартных условиях:

- 1) $2\text{KCl} + \text{I}_2 = 2\text{KI} + \text{Cl}_2$,
- 2) $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$,
- 3) $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Для того, чтобы реакция текла в прямом направлении, должно соблюдаться следующее условие: значение электродного потенциала окислителя должно быть больше значения электродного потенциала восстановителя,

$$E(\text{Ox}) > E(\text{Red}).$$

Для стандартных условий, $E^0(\text{Ox}) > E^0(\text{Red})$.

По справочнику определим соответствующие значения и сравним их.

1. Окислитель: $E^0(\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-) = +0,536 \text{ В}$.

Восстановитель: $E^0(\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$.

$E^0(\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-) < E^0(\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-)$, значит иод не может окислить хлор.

Реакция невозможна.

2. Окислитель: $E^0(\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}) = +0,337 \text{ В}$.

Восстановитель: $E^0(\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$.

$E^0(\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}) > E^0(\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe})$, реакция пойдет в прямом направлении.

3. Окислитель: $E^0(\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = +0,8 \text{ В}$.

Восстановитель: $E^0(\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}) = +0,337 \text{ В}$.

$E^0(\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) > E^0(\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu})$, реакция пойдет в прямом направлении.

Ответ: реакция пойдет в прямом направлении.

Пример 2. Рассчитать потенциал платинового электрода относительно стандартного водородного электрода, помещенного в раствор, который содержит 13,4 г. KMnO_4 и 2,19 г. MnSO_4 в 0,25 дм^3 раствора, при $\text{pH} = 1$.

Решение. Определим молярные концентрации компонентов раствора.

$$[\text{MnO}_4^-] = m/M \cdot V = 13,4/158 \cdot 0,25 = 0,34 \text{ М},$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = m/M \cdot V = 2,19/151 \cdot 0,25 = 0,06 \text{ М},$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 0,1 \text{ М}.$$

По уравнению Нернста определим потенциал.

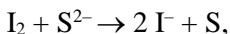
$$E = E^0 + \frac{0,059 \cdot \lg [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059 \cdot \lg (0,34 \cdot 0,1^8)}{5 \cdot 0,06} = 1,595 \text{ В}.$$

Потенциал стандартного водородного электрода равен нулю, откуда потенциал платинового электрода составит 1,595 В.

Ответ: $E = 1,595 \text{ В}$.

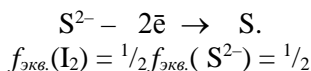
Пример 3. Вычислите массу навески кристаллического иода для приготовления 1,500 дм^3 раствора с $T(\text{I}_2/\text{S}^{2-}) = 0,003 \text{ г/см}^3$.

Решение. При титровании протекает реакция:



которой соответствуют полуреакции:





Рассчитываем молярную концентрацию эквивалента иода:

$$C(\frac{1}{2}\text{I}_2) = \frac{t(\text{I}_2/\text{S}^{2-}) \cdot 10^3}{M(\frac{1}{2}\text{S}^{2-})} = \frac{0,003 \cdot 10^3}{16,03} = 0,1871 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Рассчитываем массу навески иода:

$$m(\text{I}_2) = C(\frac{1}{2}\text{I}_2) \cdot M(\frac{1}{2}\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) = 0,1871 \cdot 126,90 \cdot 1,500 = 35,61 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{I}_2) = 35,61 \text{ г.}$

Пример 4. Вычислить массу оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) необходимого для стандартизации 0,1 н. раствора перманганата калия (KMnO_4) по методу отдельных навесок. Рассчитать относительную ошибку взвешивания вычисленной навески оксалата натрия.

Решение. Вычисляем массу оксалата натрия. Если предположить, что на титрование $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 20 см³ 0,1 н. раствора KMnO_4 :

$$1) C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 20 \cdot 0,1 = 2 \text{ ммоль } \text{KMnO}_4 = \\ = \text{моль } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$2) M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 20 \cdot 0,1 \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134 \text{ см}^3 = 0,13 \text{ г.}$$

Вычисляем относительную ошибку (δ) взвешиваем 0,13 г оксалата натрия, если абсолютная ошибка взвешивания на аналитических весах $\pm 0,0001 \text{ г.}$

$$\delta = 0,0001 \cdot 100 / 0,13 = 0,07\%.$$

Определим относительную ошибку измерения объема по бюретке.

Объем бюретки 25 см³, цена деления бюретки 0,1 мл. Абсолютная ошибка измерения объема равна $\pm 0,02 \text{ см}^3$. Тогда:

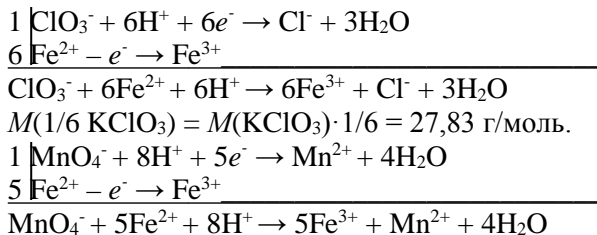
$$\delta = (0,02 \cdot 100) / 20 = 0,1\%.$$

Следовательно, ошибка взвешивания навески оксалата натрия (0,13 г) находится в пределах ошибки метода. Для стандартизации 0,1 н раствора перманганата калия навеску оксалата натрия 0,13 г можно брать на аналитических весах $\pm 0,0001 \text{ г.}$

Ответ: $\delta = 0,07\%.$

Пример 5. К 1,50 см³ раствора KClO₃ прибавлено 20,00 см³ 0,1150 н. раствора FeSO₄, избыток которого оттитровали 4,50 см³ 0,1200 н. раствора KMnO₄. Рассчитать массовую долю KClO₃ в растворе, если плотность раствора равна 1,017 г/см³.

Решение. Составим уравнения окислительно-восстановительных реакций:



По закону эквивалентов:

$$\begin{aligned}
 n(\text{FeSO}_4) &= n(1/6 \text{ KClO}_3) + n(1/5 \text{ KMnO}_4), \\
 n(1/6 \text{ KClO}_3) &= n(\text{FeSO}_4) - n(1/5 \text{ KMnO}_4) \\
 n(1/6 \text{ KClO}_3) &= 20,00 \cdot 0,1150 - 0,1200 \cdot 4,50 = 1,76 \text{ ммоль} \\
 m(\text{KClO}_3) &= 1,76 \cdot 27,83/1000 = 0,049 \text{ г} \\
 m_{\text{р-ра}}(\text{KClO}_3) &= 1,50 \cdot 1,017 = 1,526 \text{ г} \\
 \omega(\text{KClO}_3) &= (0,049/1,526) \cdot 100\% = 3,21\%. \\
 \text{Ответ: } \omega(\text{KClO}_3) &= 3,21\%.
 \end{aligned}$$

Пример 6. Найти константу равновесия реакции между Sn²⁺ и Fe²⁺. E₁⁰(Fe³⁺/Fe²⁺) = +0,77 В, E₂⁰(Sn⁴⁺/Sn²⁺) = +0,15 В.

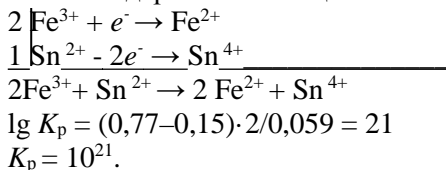
Решение:

$$\lg K = (n \cdot \Delta E) / 0,059,$$

где n – число электронов, передаваемых в ходе окислительно-восстановительной реакции;

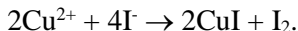
E_1^0 – стандартный потенциал окислителя;

E_2^0 – стандартный потенциал восстановителя;



10.5. Лабораторная работа № 10. Иодометрическое определение меди в солях

Ионы меди(II), окисляя иодид до свободного иода, восстанавливаются до меди (I) и осаждаются в виде CuI:



Для сдвига равновесия вправо требуется избыток KI, служащего не только восстановителем меди (II), но и осадителем (I). Во избежание гидролиза соли меди, препятствующего быстрому и полному окислению иодид-иона, анализ необходимо проводить в кислой среде при $\text{pH} < 4$. Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата.

Иодометрическому определению меди мешают железо, мышьяк и сурьма. Влияние железа устраняют связыванием в комплекс F^- или $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Поскольку комплексные соединения этих ионов с Fe^{3+} более устойчивы, чем с Fe^{2+} , то потенциал этой системы падает до значения, при котором окисление I^- становится уже невозможным.

As (III) и Sb (III) окисляются свободным иодом. Реакция протекает количественно при $\text{pH} 3,5$, хотя равновесие устанавливается медленно. Поэтому в процессе растворения пробы мешающее влияние мышьяка и сурьмы устраняют переводением в состояние окисления +5. Окисление иодид-ионов мышьяком и сурьмой в степени окисления +5 происходит только в сильно кислой среде. При $\text{pH} > 3$ влияние этих элементов можно устранить.

Цель работы

1. Освоение методики иодометрического определения окислителей титрованием способом замещения на примере определения содержания меди.

2. Изучение влияния дополнительных обменных химических взаимодействий на потенциал рассматриваемой окислительно-восстановительной системы.

Приборы, посуда и реактивы:

- колбы конические 250 см³,
- капельница,
- пробирки 5 см³,
- воронки стеклянные,
- фильтры беззольные «Белая лента»,
- серебро азотнокислое,

- натрий хлористый,
- квасцы алюмокалиевые,
- калий хромовокислый,
- аммиак водный, 25 %-ный,
- вода дистиллированная.

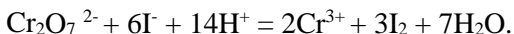
Ход работы

Стандартизация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $c_n = 0,1$ н. Рабочий раствор тиосульфата натрия готовится путем растворения навески (предварительно проводится расчет) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дистиллированной водой в мерной колбе на 1 дм³. К раствору также добавляют небольшое количество (0,1 г на литр раствора) карбоната натрия.

Приготовление стандартного раствора бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $c = 0,1$ н. Стандартный раствор бихромата калия с концентрацией $C(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1000$ моль/дм³ в лаборатории готовится либо по точной навеске, либо из «стандарт-титра».

Определение концентрации рабочего раствора тиосульфата. Стандартизацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ проводят методом обратного титрования: к раствору тиосульфата добавляют избыток иодида калия, который затем оттитровывают стандартным раствором бихромата калия в присутствии серной кислоты:



Непосредственно перед проведением титрования бюретку ополаскивают рабочим раствором тиосульфата и затем заполняют этим же раствором. В колбу для титрования вносят 10 см³ раствора KI (10%) и 20 см³ 1 моль/дм³ раствора серной кислоты. При появлении желтого окрашивания в колбу добавляют 1 каплю рабочего раствора тиосульфата. Затем в колбу добавляют 10 см³ стандартного раствора бихромата, закрывают ее стеклом и на 5 мин ставят в затемненное место. После этого добавляют в колбу около 50 см³ дистиллированной воды и титруют рабочим раствором тиосульфата. Титрование проводят до соломенно-желтой окраски, а затем в раствор вносят 20 капель раствора крахмала. После этого раствор приобретает синюю окраску. Его титруют раствором тиосульфата до исчезновения этой окраски. Титрование повторяют 3 раза.

Расчет концентрации раствора тиосульфата проводят по формуле:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0,1 \cdot 10,00}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \text{ моль/дм}^3,$$

где $\bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – среднее значение объема титранта.

10.6. Лабораторная работа № 11. Определение перманганатной окисляемости воды

Цель работы: определение перманганатной окисляемости исследуемой воды методом окислительно-восстановительного титрования.

Приборы, посуда и реактивы:

- перманганат калия KMnO_4 ,
- щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,
- серная кислота H_2SO_4 , 4 моль-экв/дм³,
- колбы конические на 100 см³,
- колба коническая 250 см³,
- палочка стеклянная,
- плитка электрическая,
- вода дистиллированная,
- бюретка 25 см³,
- колбы мерные 1 дм³,
- колбы мерные 100 см³,
- термометр электронный.

Приготовление стандартного раствора $\text{Sn}(\text{KMnO}_4)$ = 0,01 н. Навеску KMnO_4 0,33–0,35 г переносят в мерную колбу на 1 дм³, растворяют в воде и доводят объем раствора до метки. Раствор хранят в темной бутылки.

Приготовление стандартного раствора $\text{Sn}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ = 0,01 н. Готовят из навески $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, х.ч. Щавелевая кислота в растворе постепенно разлагается и долго храниться не может. Для получения более устойчивого раствора рекомендуется использовать в качестве растворителя разбавленную 1:15 серную кислоту.

Ход работы

Установление нормальности раствора перманганата калия. В коническую колбу помещают 20 см³ 0,01 н. раствора щавелевой кислоты, приливают 5 см³ 4 н. раствора H₂SO₄ и нагревают до 80–90 °С. Затем медленно титруют раствором KMnO₄, подложив под колбу лист белой бумаги для лучшего наблюдения изменения окраски.

Отсчеты в бюретке с раствором перманганата производят по верхнему краю мениска (то же самое при установлении «нуля»). Титрование проводят при интенсивном перемешивании. К концу титрования колбу при необходимости подогревают и продолжают титрование до появления устойчивого (в течении не менее 30 сек.) бледно-розового окрашивания. Определение повторяют 2–3 раза и рассчитывают нормальность раствора перманганата:

$$C_n(\text{KMnO}_4) = \frac{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot C_n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)}; \text{ моль-экв/дм}^3.$$

где $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – объем раствора щавелевой кислоты, см³,
 $C_n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – нормальность раствора щавелевой кислоты, моль-экв/дм³,
 $V(\text{KMnO}_4)$ – объем раствора перманганата калия, пошедший на титрование, см³.

Определение окисляемости пробы воды. В коническую колбу на 250 см³ помещают несколько стеклянных шариков или капилляров для равномерного кипения и вносят пипеткой 20–25 см³ анализируемой воды, приливают 10 см³ 4 н. серной кислоты и 20 см³ раствора перманганата калия. Колбу закрывают воронкой, нагревают до кипения и кипятят 10 мин. К горячему раствору прибавляют 20 см³ 0,01 н. раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченную смесь титруют при 80–90 °С 0,01 н. раствором перманганата калия до появления устойчивого светло-розового окрашивания. Если раствор при кипячении обесцветится или побуреет, определение повторяют, предварительно разбавив пробу или используя больший объем раствора KMnO₄ для окисления. Определение повторяют и тогда, когда перманганата расходуется более 60% добавленного количества, т.е. расход на титрование превышает 12 см³. При титровании разбавленных

проб не должно быть израсходовано меньше 20% добавленного количества перманганата калия, т.е. меньше 4 см³ [12].

Окисляемость в мг О₂/дм³ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{[(V_1 + V_2) \cdot C_n(\text{KMnO}_4) - V_3 \cdot C_n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 8 \cdot 1000}{V_4},$$

где V_1 – объем раствора KMnO_4 , прибавленный до кипячения, см³;

V_2 – объем раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование, см³;

V_3 – объем добавленного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, см³;

V_4 – объем пробы воды, взятый на анализ, см³;

$C_n(\text{KMnO}_4)$ – нормальность раствора перманганата калия, моль-экв/дм³;

$C_n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – нормальность раствора щавелевой кислоты, моль-экв/дм³;

8 – эквивалент кислорода, г.

10.7. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите массу навески дихромата калия для приготовления 500,0 см³ раствора с $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1250$ моль/дм³, $f = 1/6$.

2. Вычислите массу навески кристаллического иода для приготовления 150,0 см³ раствора с концентрацией $C(\text{I}_2) = 0,0250$ моль/л, $f = 1/2$.

3. Вычислите массу навески I_2 для приготовления 150,0 см³ раствора с титром по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $6,710 \cdot 10^{-3}$ г/см³.

4. Вычислите массу навески дихромата калия для приготовления 0,500 л раствора, 1 см³ которого соответствует 4,960 мг Fe^{2+} .

5. В растворе объемом 175,0 см³ растворено 1,3367 г кристаллического иода. Рассчитайте титриметрический фактор пересчета иода по $\text{Pb}(\text{II})$.

6. Навеску дихромата калия массой 0,3679 г растворили в воде и получили 200,0 см³ раствора. Вычислите титр $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по $\text{Fe}(\text{II})$.

7. Найти окислительно-восстановительный потенциал в процессе титрования Fe^{2+} раствором KMnO_4 при следующих

условиях: взято 20 см^3 $0,1 \text{ M}$ раствора соли Fe^{2+} , добавлено: а) 19 см^3 , б) 20 см^3 , в) 21 см^3 $0,1 \text{ н}$ раствора KMnO_4 . $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/дм}^3$.

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В.}$$

8. К раствору соли Sr^{2+} добавили избыток щавелевой кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровали, обработали разбавленной H_2SO_4 и оттитровали $11,94 \text{ мл}$ раствора $C(\text{KMnO}_4) = 0,0255 \text{ моль/дм}^3$. Вычислите массу ионов Sr^{2+} в растворе.

9. Навеску кристаллогидрата BaCl_2 массой $0,2839 \text{ г}$ растворили в мерной колбе вместимостью $200,0 \text{ см}^3$. К $20,00 \text{ см}^3$ добавили избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Выделившийся осадок промыли, растворили в хлорной кислоте и обработали избытком иодида калия. Выделившийся иод оттитровали раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,0495 \text{ моль/дм}^3$. Определите состав кристаллогидрата, если на титрование затрачено $15,15 \text{ см}^3$ титранта.

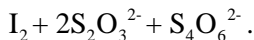
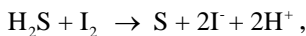
10. К $10,0 \text{ см}^3$ сернокислого раствора сульфата железа, $C(\text{FeSO}_4) = 0,0500 \text{ моль/дм}^3$, прибавили в процессе титрования а) $9,00 \text{ см}^3$; б) $10,00 \text{ см}^3$; в) $15,00 \text{ см}^3$ сернокислого раствора перманганата калия, $C(\text{KMnO}_4) = 0,0500 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал полученных систем, если концентрация ионов водорода в обоих растворах равна $0,50 \text{ моль/л}$.

11. К $30,00 \text{ см}^3$ раствора FeSO_4 с концентрацией $C(\text{FeSO}_4) = 0,0500 \text{ моль/дм}^3$ при титровании добавили а) $25,00 \text{ см}^3$; б) $30,00 \text{ см}^3$; в) $35,00 \text{ см}^3$ раствора дихромата калия, $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0500 \text{ моль/дм}^3$. Концентрация ионов $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в обоих растворах $2,0 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал полученных систем.

12. Вычислить потенциал цинкового электрода в растворе, содержащем $0,510 \text{ г}$ хлорида цинка и $0,701 \text{ г}$ кристаллогидрата сульфата цинка в объеме 1000 см^3 , относительно каломельного электрода при 25° C .

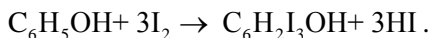
13. На титрование навески чистого гидрооксалата $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ требуется $23,10 \text{ см}^3$ $0,0990 \text{ моль/дм}^3$ NaOH . Какой объем $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ раствора перманганата калия требуется на титрование такой же навески?

14. При определении серы в стали протекают следующие реакции:



Найти массу серы в образце стали, если на титрование раствора сероводорода затрачено $15,00 \text{ см}^3$ $0,0025 \text{ моль/дм}^3$ раствора I_2 , а на титрование избытка иода раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ израсходовано $2,85 \text{ см}^3$ $0,0015 \text{ моль/дм}^3$.

15. Для определения чистоты технического фенола его навеску $0,0960 \text{ г}$ растворили в $150,0 \text{ см}^3$ раствора щелочи. К $15,00 \text{ см}^3$ полученного раствора прилили $25,00 \text{ см}^3$ $0,1030 \text{ моль/дм}^3$ раствора I_2 :



На титрование остатка I_2 затратили $14,30 \text{ см}^3$ $0,0975 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте массовую долю (%) фенола в техническом образце.

Библиографический список

1. Бабко, А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, Н.В. Пятницкий. — перераб. и доп. изд. — Москва : Мир, 1968.

2. Бровкина, И. Лабораторный практикум по общей химии: учебное пособие / И. Бровкина [и др.]. — изд. 2-е, перер. и доп. — Москва : Высшая школа., 1976.

3. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Корчагина, Т.Д. Орлова. — Москва : Дрофа, 2003.

4. Воскресенский, П.И. Техника лабораторных работ / П.И. Воскресенский. — изд. 10-е — Москва : Химия, 1973.

5. ГОСТ 25794.1-83. Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования.

6. ГОСТ 29169-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

7. ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости.

8. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.

9. ГОСТ 8.234-2013 ГСИ. Меры вместимости стеклянные. Методика поверки.

10. ГОСТ Р 52963-2008. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.

11. ГОСТ Р 55684-2013 (ИСО 8467:1993) Вода питьевая. Метод определения перманганатной окисляемости.

12. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Кн. 1. Теоретические основы. Качественный анализ: учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов / А.П. Крешков. — изд. 3-е перераб. — Москва : Химия, 1970.

13. Основы аналитической химии. В 2 кн.: под ред. Ю.А. Золотова. — Москва : Высшая школа, 2002.

14. Романкова, П.Р. Общие основы химической технологии / П.Р. Романкова М.И. Курочкина. — Ленинград : Химия, 1977.

Приложение

Таблица П1. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Формула электролита	K_i	K_d	pK_d
Кислоты			
CH_3COOH	K_1	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
HCOOH	K_1	$1,78 \cdot 10^{-4}$	3,75
HCN	K_1	$5,01 \cdot 10^{-10}$	9,30
HNO_2	K_1	$6,90 \cdot 10^{-4}$	3,16
HF	K_1	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
H_2CO_3	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
H_2SO_3	K_1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
Основания			
AgOH	K_1	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,18
NH_4OH	K_1	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75

Таблица П2. Термодинамические значения произведения растворимости некоторых труднорастворимых электролитов при 25 °С

Формула электролита	ПР°	Формула электролита	ПР°	Формула электролита	ПР°
AgBr	$5,3010^{-13}$	BaSO_4	$1,10 \cdot 10^{-10}$	Hg_2Cl_2	$1,32 \cdot 10^{-18}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CaC_2O_4	$2,29 \cdot 10^{-9}$	Hg_2SO_4	$6,76 \cdot 10^{-7}$
Ag_2CO_3	$8,13 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,00 \cdot 10^{-26}$	PbCrO_4	$1,18 \cdot 10^{-14}$
Ag_2CrO_4	$1,10 \cdot 10^{-12}$	CaSO_4	$9,12 \cdot 10^{-6}$	PbSO_4	$1,60 \cdot 10^{-8}$
Ag_2S	$6,31 \cdot 10^{-50}$	CdCO_3	$5,20 \cdot 10^{-12}$		

Таблица ПЗ. Стандартные электродные потенциалы по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода при 25 °С

Электродный процесс	E° , В	Электродный процесс	E° , В
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,48	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	+0,25
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,27
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,68	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+$	+0,28
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,36	$\text{Co}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Co}$	+0,33
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- \rightarrow \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,31	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,34
$\text{Zn}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Zn}^+$	-2,30	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-1,57	$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,40	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,23	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,62
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{газ})$	0,06	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$	+0,80
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{CuCl} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,14	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33

Таблица П4. Константы устойчивости комплексных ионов
(данные приведены для температур 25–30 °С)

$$M + mL \rightleftharpoons ML_m \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}; \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2}; \quad \beta_m = \frac{[ML_m]}{[M] \cdot [L]^m}$$

Ком- плексо- образо- ватель	Комплексо- вый ион	β_1	β_2	β_3	β_4
Bi^{3+}	$[\text{Bi}(\text{OH})_4]^-$	$2,52 \cdot 10^{12}$	$6,31 \cdot 10^{15}$		$1,59 \cdot 10^{35}$
Cd^{2+}	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,24 \cdot 10^2$	$2,95 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^5$	$3,63 \cdot 10^6$
	$[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^4$	$2,14 \cdot 10^8$	$1,05 \cdot 10^9$	$3,98 \cdot 10^8$
Co^{2+}	$[\text{Co}(\text{OH})_3]^-$	$2,51 \cdot 10^4$	$3,98 \cdot 10^4$	$3,16 \cdot 10^{10}$	
Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$9,77 \cdot 10^3$	$2,14 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^{10}$	$1,07 \cdot 10^{12}$
	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^7$	$4,79 \cdot 10^{13}$	$1,0 \cdot 10^{17}$	$3,16 \cdot 10^{18}$
Fe^{2+}	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,63 \cdot 10^5$	$5,89 \cdot 10^9$	$4,68 \cdot 10^9$	$3,63 \cdot 10^8$
Fe^{3+}	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{3-}$	$7,41 \cdot 10^{11}$	$1,48 \cdot 10^{21}$	$4,68 \cdot 10^{30}$	
Ni^{2+}	$[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$	$9,33 \cdot 10^4$	$3,55 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^{11}$	
Pb^{2+}	$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$7,94 \cdot 10^6$	$6,31 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^{11}$	
Zn^{2+}	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,51 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$5,50 \cdot 10^6$	$2,51 \cdot 10^9$
	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,51 \cdot 10^4$	$2,00 \cdot 10^{11}$	$1,38 \cdot 10^{13}$	$4,57 \cdot 10^{14}$

Таблица П5. Константы устойчивости
этилендиаминтетраацетатных комплексов $I_c = 0,1$

Компл. ион	β	$\lg\beta$	Компл. ион	β	$\lg\beta$
AgY^{3-}	$2,09 \cdot 10^7$	7,32	FeY^{2-}	$2,14 \cdot 10^{14}$	14,33
AlY^-	$1,35 \cdot 10^{16}$	16,13	FeY^-	$1,26 \cdot 10^{25}$	25,10
BaY^{2-}	$6,03 \cdot 10^7$	7,78	HgY^{2-}	$6,31 \cdot 10^{21}$	21,80
CaY^{2-}	$3,72 \cdot 10^{10}$	10,57	MgY^{2-}	$4,90 \cdot 10^8$	8,69
CdY^{2-}	$3,89 \cdot 10^{16}$	16,59	MnY^{2-}	$1,10 \cdot 10^{14}$	14,04
CoY^{2-}	$1,62 \cdot 10^{16}$	16,21	NiY^{2-}	$4,17 \cdot 10^{18}$	18,62
CoY^-	$1,00 \cdot 10^{36}$	36,00	PbY^{2-}	$1,10 \cdot 10^{18}$	18,04
CrY^-	$1,00 \cdot 10^{24}$	24,00	SrY^{2-}	$4,27 \cdot 10^8$	8,63
CuY^{2-}	$6,31 \cdot 10^{18}$	18,80	ZnY^{2-}	$3,16 \cdot 10^{16}$	16,50

Таблица П6. Коэффициент конкурирующей (побочной)
реакции $\alpha(Y)$

pH	$\alpha(Y)$	$p\alpha(Y)$	pH	$\alpha(Y)$	$p\alpha(Y)$
1	$5,7 \cdot 10^{-18}$	17,2	8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,3
2	$2,9 \cdot 10^{-14}$	13,4	9	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3
3	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7	10	$3,3 \cdot 10^{-1}$	0,46
4	$3,0 \cdot 10^{-9}$	8,5	11	$8,3 \cdot 10^{-1}$	0,07
5	$3,0 \cdot 10^{-7}$	6,5	12	$9,8 \cdot 10^{-1}$	0,03
6	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7	13	1,0	0
7	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,3	14	1,0	0

Таблица П 7. **Интервалы перехода индикаторов**

Индикатор	Интервал перехода рН	Зна- чение рТ	Окраска		рК _{инд.}
			в кислой среде, молекуляр- ная форма	в щелочной среде, ионная форма	
Тимоловый голубой (1-й переход)	1,2–2,8	2	Красный	Желтый	1,7
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	4	Красный	Желтый	3,7
Метиловый красный	4,4–6,2	5	Красный	Желтый	5,1
Лакмус	5,0–8,0	7	Красный	Синий	–
Феноловый красный	6,4–8,0	7	Желтый	Красный	8,0
Тимоловый голубой (2-й переход)	8,0–9,6	8	Желтый	Голубой	9,2
Фенолфтале- ин	8,0–10,0	9	Бесцвет- ный	Красный	9,2
Тимолфтале- ин	9,4–10,6	10	Бесцвет- ный	Синий	9,7
Ализарино- вый желтый	10,0– 12,0	11	Желтый	Сирене- вый	10,7

Таблица П8. Состав смешанных индикаторов для кислотно-основного титрования и их интервалы перехода

Состав	pT	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
0,1 г метилового оранжевого + 0,25 г индигокармина в 100 мл воды:	4,1	Фиолетовая	Зеленая
1 часть 0,2%-ного водного р-ра метилового оранжевого / 1 часть 0,2%-ного р-ра флуоресцеина в этаноле	4,5–4,8	Красная	Зеленая флуоресценция
1 часть 0,2%-ного р-ра метиленового красного / 1 часть 0,1%-ного р-ра метиленового голубого в этаноле	5,4	Красновато-фиолетовая	Зеленая
1 часть 0,1%-ного р-ра фенолового красного в этаноле / 2 части 0,02%-ного водного р-ра метиленового голубого	7,3	Зеленая	Фиолетовая

Содержание

1. Содержание программы по химическим методам анализа	3
1.1. Содержание лекций	3
1.2. Темы практических занятий	4
1.3. Программы коллоквиумов	4
1.4. Темы лабораторных работ	6
1.5. Рекомендованная литература	6
2. Мытье и сушка лабораторной посуды	7
2.1. Мытье химической посуды	7
2.2. Сушка лабораторной посуды	8
2.3. Лабораторная работа № 1. Правила мытья химической посуды	8
3. Мерная посуда	11
3.1. Поверка мерной посуды	11
3.2. Пипетки	12
3.3. Лабораторная работа № 2. Поверка мерной посуды	15
4. Количественный химический анализ	20
4.1. Приготовление растворов	20
4.1.1. Растворы с массовой концентрацией	21
4.1.2. Растворы с молярной концентрацией	21
4.1.3. Растворы с нормальной концентрацией	21
4.1.4. Растворы с выражением концентрации титр	22
4.1.5. Связь концентрации раствора с плотностью	22
4.2. Решение типовых задач	23
4.3. Лабораторная работа № 3. Приготовление растворов заданной концентрации	26
4.4. Задачи для самостоятельного решения	31
5. Равновесие в гомогенных системах	34
5.1. Константа диссоциации	34
5.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель	36
5.3. Буферные растворы	38
5.4. Произведение растворимости	39
5.5. Решение типовых задач	40
5.6. Лабораторная работа № 4. Определение pH и буферной емкости ацетатной буферной системы	45
5.7. Задачи для самостоятельного решения	46
6. Гравиметрический метод анализа	49
6.1. Расчеты в гравиметрическом анализе	50
6.1.1. Расчет массы навески	50

6.1.2. Расчет объема осадителя	51
6.1.3. Расчет потерь вещества при промывании осадка	51
6.1.4. Расчет результатов гравиметрического анализа	52
6.2. Решение типовых задач	52
6.3. Лабораторная работа № 5. Определение магния в хлориде магния	57
6.4. Лабораторная работа № 6. Определение содержания железа (III) в растворе	58
6.5. Задачи для самостоятельного решения	61
7. Кислотно-основное титрование	64
7.1. Способы проведения титрования	65
7.2. Метод нейтрализации	66
7.2.1. Индикаторы метода кислотно-основного титрования	67
7.2.2. Кривые кислотно-основного титрования	68
7.3. Расчеты в титриметрическом анализе	77
7.3.1. Химический эквивалент	77
7.3.2. Расчет результатов анализа	79
7.4. Решение типовых задач	81
7.5. Лабораторная работа № 7. Приготовление и стандартизация раствора HCl	85
7.6. Задачи для самостоятельного решения	92
8. Комплексонометрическое титрование	96
8.1. Индикаторы комплексонометрии	98
8.2. Кривые комплексонометрического титрования	99
8.3. Решение типовых задач	101
8.4. Лабораторная работа № 8. Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} при совместном присутствии	104
8.5. Задачи для самостоятельного решения	107
9. Осадительное титрование	109
9.1. Способы фиксирования точки эквивалентности в методе осадительного титрования	109
9.1.1. Безиндикаторные методы	109
9.1.2. Методы с применением индикаторов	110
9.2. Кривые осадительного титрования	111
9.3. Решение типовых задач	113
9.4. Лабораторная работа № 9. Определение содержания хлоридов методом осадительного титрования	116
9.5. Задачи для самостоятельного решения	118
10. Окислительно-восстановительное титрование	121
10.1. Классификация редокс-методов	121
10.1.1. Классификация по характеру титранта	121

10.1.2. Классификация по природе реагента	121
10.2. Индикаторы метода окислительно-восстановительного титрования	122
10.3. Кривые окислительно-восстановительного титрования.....	123
10.4. Решение типовых задач	125
10.5. Лабораторная работа № 10. Иодометрическое определение меди в солях	129
10.6. Лабораторная работа № 11. Определение перманганатной окисляемости воды	131
10.7. Задачи для самостоятельного решения	133
Библиографический список	136
Приложение	137

Учебное издание

Мухина Ирина Владимировна
Моржухина Светлана Владимировна

Химические методы анализа.
Титриметрия и гравиметрия

ПРАКТИКУМ

Редактор Ю. С. Кошелева
Технический редактор Ю. С. Кошелева
Компьютерная верстка Ю. С. Кошелева
Корректор Ю. С. Кошелева

Подписано в печать 21.05.2019. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 8,42.
Тираж 23 экз. Заказ № 16.

ГБОУ ВО МО «Университет «Дубна»
141980, г. Дубна Московской обл., ул. Университетская, 19