



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Е.С. Махоткина
М.В. Шубина

КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2016

Рецензенты:

начальник лаборатории спектрального анализа
Центральной заводской лаборатории,
ООО «Механоремонтный комплекс»
Л.П. Стебелева

кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры стандартизации, сертификации технологии продуктов питания,
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»
Л.Г. Коляда

Махоткина Е.С., Шубина М.В.

Классические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / Елена Станиславовна Махоткина, Марианна Вячеславовна Шубина ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (0,94 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2016. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Учебное пособие составлено в соответствии с программами обучения в высших учебных заведениях по дисциплинам «Методы контроля и анализа веществ», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов технических, химических и педагогических направлений подготовки. Пособие содержит краткое изложение теоретических основ по следующим разделам курса: гравиметрический метод анализа и титриметрический анализ (объёмный). В каждом разделе приводятся краткие теоретические введения, примеры решения типовых задач, планы выполнения лабораторных работ на заданную тему, условия задач для самостоятельного решения.

Пособие предназначено для студентов направлений «Металлургия» (22.03.02), «Техносферная безопасность» (20.03.01), «Химическая технология» (18.03.01).

Содержание

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	6
1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	6
1.1. История и принцип метода.....	6
1.1.1. Фактор пересчета (аналитический множитель).....	7
1.1.2. Вычисление результата гравиметрического анализа.....	9
1.2. Лабораторная работа. Определение серы в растворимых сульфатах	9
1.3. Задачи для самостоятельного решения	12
2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	13
2.1. История и принцип метода.....	13
2.2. Метод кислотно-основного титрования.....	14
2.2.1. Общая характеристика метода	14
2.2.2. Индикаторы в методе кислотно-основного титрования	15
2.2.3. Кривые титрования. Вычисление рН при титровании.....	16
2.2.4. Расчет результатов анализа в разных способах проведения титрования	21
2.3. Лабораторная работа. Кислотно-основное титрование. Определение содержания соды и щелочи при их совместном присутствии	23
2.4. Задачи для самостоятельного решения. Кислотно-основное титрование	26
2.5. Метод окислительно-восстановительного титрования	32
2.5.1. Общая характеристика метода	32
2.5.2. Вычисления в реакциях окисления – восстановления. Расчет эквивалентной массы вещества	34
2.6. Лабораторная работа. Перманганатометрия	38
2.7. Задачи для самостоятельного решения. Окислительно-восстановительное титрование	41
3. РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ...	44
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	48

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Все опыты, связанные с применением или образованием ядовитых веществ, а также вредных паров и газов, проводите только в вытяжном шкафу, дверцы которого должны быть опущены на треть.
2. Запрещается проводить любые опыты с взрывчатыми и огнеопасными смесями.
3. Для предотвращения ожогов соблюдайте осторожность в обращении с огнем, нагретыми предметами и веществами, с едкими реактивами (кислотами и щелочами).
4. При нагревании жидкостей в пробирках держите их отверстием от себя.
5. Нагревая или наливая раствор, не наклоняйтесь над сосудом, так как возможен выброс или разбрызгивание жидкости.
6. При необходимости определить запах паров (выделяющегося газа) легким движением ладони направьте струю газа от горла сосуда к себе и осторожно вдохните.
7. Химические реакции выполняйте с такими количествами и концентрациями и в тех условиях, как это указано.
8. При разбавлении концентрированных кислот и щелочей небольшими порциями вливайте кислоту (или щелочь) в воду, непрерывно помешивая образующийся раствор.
9. При попадании концентрированного раствора кислоты на кожу промойте место ожога струёй воды в течение нескольких минут. После этого можно либо промыть обожженное место 2-3% раствором соды, либо вымыть с мылом.
10. При сильных ожогах после оказания первой помощи обратитесь к врачу.
11. При ожоге концентрированными растворами щелочей промойте обожженное место струёй воды до тех пор, пока кожа не будет казаться скользкой, после чего промойте 1% раствором уксусной кислоты и снова водой.
12. При термическом ожоге охладите пораженное место, для чего поместите его под струю холодной воды. После охлаждения смажьте мазью от ожогов.
13. При отравлении газообразными веществами (сероводородом, хлором, парами брома) выйдите (выведите пострадавшего) на свежий воздух, а затем обратитесь к врачу.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение дисциплин «Методы контроля и анализа веществ», «Аналитическая химия и ФХМА», «Химия» наряду с другими химическими и общенаучными дисциплинами создаёт фундамент материалистического мировоззрения и прочное основание для специальных знаний студентов.

Предлагаемое учебное пособие составлено в соответствии с программами обучения в высших учебных заведениях по дисциплинам «Методы контроля и анализа веществ», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов технических, химических и педагогических направлений подготовки.

Пособие содержит краткое изложение теоретических основ по гравиметрическому и титриметрическому (объёмному) анализу, планы выполнения лабораторных работ на заданную тему и контрольные вопросы, позволяющие оценить степень усвоения материала.

Изучая теорию и овладевая практическими навыками количественного анализа, необходимо проводить разнообразные вычисления, относящиеся к химическому анализу. Поэтому каждый раздел пособия содержит примеры решения типовых задач и задания для самостоятельного решения.

Пособие составлено для студентов направлений «Металлургия» (22.03.02), «Стандартизация и метрология» (27.03.01), «Техносферная безопасность» (20.03.01), «Химическая технология» (18.03.01), «Педагогическое образование» (44.03.01). Оно может быть использовано студентами других технических направлений, т.к. содержит материал по основным разделам химического анализа.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

К классическим (химическим) методам анализа относят:

- гравиметрический (весовой) анализ;
- титриметрический (объемный) анализ - самый важный из всех химических методов;
- качественный анализ растворов с применением групповых реагентов и реакций обнаружения.

Классические методы в свое время сыграли основную роль при установлении состава природных веществ, с их помощью была установлена атомно-молекулярная структура веществ, открыты основные химические законы. Классические методы и сегодня широко используют в контрольно-аналитических лабораториях. К числу химических относят также кинетические, ферментативные и иммунохимические методы, газовольнометрический анализ и некоторые другие методы, имеющие ограниченное применение.

В количественном анализе химические методы основаны на применении химических реакций, в результате которых количество исследуемого элемента можно определить либо по количеству продукта реакции, либо по объёму затраченного на эту реакцию реактива. В зависимости от измеряемого параметра (масса, объём) химические методы делят на гравиметрические и титриметрические (объёмные).

1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1.1. История и принцип метода

Гравиметрия - классический метод количественного химического анализа, который используется с давних времен. До середины XX века его называли *весовым анализом*, поскольку метод основан на взвешивании. Аналитическим сигналом в этом методе является масса вещества; как правило - масса некоторого продукта химической реакции.

Р. Бойль в конце XVII века стал разделять исследуемые вещества до более не разложимых составных частей (он называл их элементами), а затем взвешивал их. По результатам взвешивания можно было рассчитать относительное содержание элемента в исходной пробе. Например, содержание золота или воды, которую Бойль тоже считал элементом. Но такой вариант весового анализа (*метод выделения*) возможен далеко не всегда. В конце XVIII века были разработаны другие варианты – *метод осаждения* (его создал шведский ученый Т.Бергман для анализа минералов) и *метод отгонки*, предложенный знаменитым французским химиком А. Лавуазье для анализа органических веществ. В обоих случаях искомый элемент выделяли и взвешивали не в свободном виде, а в виде некоторого соединения точно известного состава.

В начальный период развития химии гравиметрия была основным способом количественного анализа. Именно гравиметрическим методом химики получали экспериментальные данные, на основании которых на рубеже XVIII и XIX веков были созданы основные законы химии. В частности, закон сохранения суммарной массы веществ в ходе химических реакций (А.Лавуазье), закон эквивалентов (И.Рихтер), закон постоянства состава (Ж.Пруст) и другие. Результаты огромного множества анализов, выполненных гравиметрическим методом, позволили установить количественный состав и химические формулы всевозможных веществ, а также определить атомные массы большинства элементов (Й.Я.Берцелиус). Гравиметрию использовали и в качестве способа аналитического контроля в промышленности, хотя такому ее применению всегда мешала длительность и трудоемкость соответствующих методик анализа.

Еще в первой половине XIX века развитие теоретических основ и техники гравиметрического анализа привело к значительному повышению его точности. Этому также способствовало совершенствование аналитических весов. Абсолютная погрешность

взвешивания снизилась до 0,0001 г, а в отдельных случаях – еще на 1-2 порядка. В настоящее время гравиметрия является одним из самых точных (правильных и воспроизводимых) методов количественного анализа. Нередко относительная погрешность результата анализа не больше 0,01 %. Предотвратить систематические погрешности помогает хорошо развитая теория метода.

Гравиметрия - универсальный метод, пригодный и для элементного, и для молекулярного, и для фазового анализа. Но практическое применение этого метода в настоящее время сократилось. Теперь так проводят анализы, если необходима высокая точность результатов, а длительность и трудоемкость методик не имеют принципиального значения. Гравиметрию используют для точного определения основных компонентов и важнейших примесей (содержание которых > 0,1 %) в минералах, почвах, органических веществах, нефтепродуктах, химических реактивах и других объектах. Гравиметрическим методом выполняют особо ответственные анализы (арбитраж, определение драгоценных металлов), определяют состав стандартных образцов химического состава, стандартизируют исходные растворы для других, менее точных методов (титриметрия, фотометрия) или в ходе научных исследований.

Существуют три основных варианта гравиметрии: методы выделения, методы отгонки и методы осаждения. Последняя группа методов имеет наибольшую практическую значимость.

Гравиметрический анализ - метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений.

Гравиметрический анализ применяют для определения очень многих металлов, неметаллов, составных частей сплавов, руд, силикатов, органических веществ и т.д.

Достоинства метода: высокая точность (0,1- 0,2 %), отсутствие эталонов. Недостатки: длительность анализа, невысокая селективность (необходимость предварительного разделения).

При гравиметрическом определении чаще всего используется *метод осаждения*. В ходе анализа проводят следующие операции:

- 1) отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу;
- 2) взятие навески;
- 3) растворение навески;
- 4) осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения);
- 5) фильтрование;
- 6) промывание осадка (с пробой на полноту промывания);
- 7) высушивание и прокаливание осадка;
- 8) взвешивание в виде соединения строго определенного состава (гравиметрическая форма);
- 9) вычисление результатов анализа.

Успешное выполнение определения требует владения теоретическими основами метода и техникой отдельных операций.

1.1.1. Фактор пересчета (аналитический множитель)

В практике химических лабораторий обычно пользуются методиками, в которых приведены готовые формулы для расчета результатов анализа. В эти формулы входит постоянный множитель, называемый *фактором пересчета F*, который служит для вычисления содержания какого-либо компонента в анализируемой пробе, если известна масса гравиметрической формы этого компонента.

Гравиметрической (весовой) формой называют соединение, которое взвешивают для получения окончательного результата анализа. Например, осадок гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в результате прокаливании полностью переходит в оксид железа (III) Fe_2O_3 . Последний и называют гравиметрической формой, и именно ее взвешивают в конце анализа.



в образце в растворе осаждаемая гравиметрическая
форма форма

В общем случае фактор пересчета F вычисляют формуле:

$$F = \frac{x \cdot M(A)}{y \cdot M(B)},$$

где $M(A)$ и $M(B)$ – молярные массы определяемого компонента A и его гравиметрической формы B ; x и y – целые числа, на которые умножают молярные массы, чтобы число молей общего элемента в числителе и знаменателе было одинаковым.

Например, при определении содержания железа в массе осадка Fe_2O_3 , фактор пересчета определяется следующим образом:

$$F = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,847}{159,6922} = 0,6995.$$

В данном случае $x=2$, $y=1$, поскольку одна молекула содержит два атома железа. Таким образом, число молей железа в числителе и знаменателе одинаково ($= 2$).

Расчет навески анализируемого вещества

Навеской называют небольшое количество (обычно 0,1-1,0 г) образца анализируемого вещества, которое взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0001 г и далее количественно подвергают всем аналитическим операциям. Выбор величины навески анализируемого вещества определяется массой осадка, наиболее удобной в работе. Аналитической практикой установлено, что оптимальная масса кристаллических осадков составляет примерно 0,5г, а объемистых аморфных осадков – 0,1÷0,3г.

Пример 1. Какую навеску карналлита ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) надо взять для анализа, чтобы получить 0,12 г прокаленного осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$? Известно, что карналлит содержит по массе 20% прочих примесей.

Решение:

стехиометрическое соотношение компонентов составляет



где n – число молей,

или: $(2 \cdot M)$ г $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствуют M г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
 x г $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0,12 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Молярные массы:

$$M(\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 277,85 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 222,57 \text{ г/моль}.$$

Необходимая для анализа масса карналлита без примесей составляет:

$$x = \frac{0,12 \cdot 2 \cdot 277,85}{222,57} = 0,30 \text{ г}.$$

С учетом процентного содержания примесей, рассчитаем искомую навеску карналлита:

100 г навески содержит (100–20) г карналлита

x г навески — 0,3 г карналлита

$$x = \frac{0,3 \cdot 100}{80} = 0,37\%.$$

Эту же задачу можно решить, используя фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$:

$$F = \frac{2M(MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O)}{M(Mg_2P_2O_7)} = \frac{2 \cdot 277,85}{222,57} = 2,49.$$

Умножив фактор пересчета на массу гравиметрической формы $m_{гр}$, получаем массу карналлита:

$$M = F m_{гр} = 2,49 \cdot 0,12 = 0,3 \text{ г.}$$

С учетом содержания примесей, масса навески карналлита составит:

$$m_n = \frac{0,3 \cdot 100}{80} = 0,37\%.$$

1.1.2. Вычисление результата гравиметрического анализа

Задача гравиметрического анализа обычно состоит в определении содержания искомого элемента (вещества), которое вычисляют на основании масс навески и гравиметрической (весовой) формы.

Пример 2. Рассчитайте массовую долю карбонатов кальция и магния в известняке, если навеска его 0,9866 г. В результате анализа получено 0,3755 г CaO и 0,4105 г $Mg_2P_2O_7$.

Решение:

вычислим фактор пересчета CaO на $CaCO_3$:

$$F = \frac{M(CaCO_3)}{M(CaO)} = \frac{100,09}{56,08} = 1,78.$$

Найдем массу $CaCO_3$ в навеске известняка:

$$m(CaCO_3) = F \cdot m(CaO) = 1,78 \cdot 0,3755 = 0,67 \text{ г.}$$

Массовая доля $CaCO_3$:

$$w(CaCO_3) = 0,67 \cdot 100 / 0,9866 = 67,91\%.$$

Аналогично вычислим массовую долю $MgCO_3$.

Фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на $MgCO_3$:

$$F = \frac{2M(MgCO_3)}{M(Mg_2P_2O_7)} = \frac{2 \cdot 84,03}{222,57} = 0,75.$$

Масса $MgCO_3$ в навеске:

$$m(MgCO_3) = F \cdot m(Mg_2P_2O_7) = 0,75 \cdot 0,4105 = 0,31 \text{ г.}$$

Массовая доля $MgCO_3$ равна:

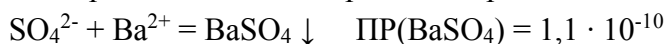
$$w(MgCO_3) = 0,31 \cdot 100 / 0,9866 = 31,42\%.$$

1.2. Лабораторная работа. Определение серы в растворимых сульфатах

1. Сущность метода

Серу в растворимых сульфатах определяют методом осаждения сульфат-ионов раствором хлорида бария.

Анализируемый раствор, содержащий сульфат-ионы, нагревается. Затем к нему медленно при помешивании приливают разбавленный раствор хлорида бария:



Мелкокристаллический осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают водой, просушивают, прокаливают и взвешивают. Осаждаемая и гравиметрическая формы совпадают по химическому составу.

Определению мешает наличие в растворе значительных количеств Fe^{3+} , Cr^{3+} , NO_3^- , ClO_3^- .

2. Реактивы, посуда, оборудование

- *реактивы:*

- 2Н раствор соляной кислоты HCl ;
- 2Н раствор хлорида бария BaCl_2 ;
- 2Н раствор азотной кислоты HNO_3 ;
- 2% раствор нитрата серебра AgNO_3 ;

- *лабораторная посуда:*

- стаканы 200-300 мл;
- часовое стекло;
- стеклянная палочка;
- палочка с резиновым наконечником;
- промывалка;
- мерный цилиндр на 50 мл;
- мензурка;
- пипетка;
- пробирка;
- воронка;
- тигель фарфоровый с крышкой;
- беззольный фильтр (синяя лента);

- *оборудование:*

- аналитические весы;
- штатив с кольцом;
- электроплитка;
- муфельная печь;
- тигельные щипцы;
- эксикатор.

3. Ход определения

3.1. Осаждение

Анализируемый раствор серной кислоты или сульфата разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 5 мл 2Н раствора соляной кислоты HCl и, закрыв стакан часовым стеклом, нагревают на электроплите почти до кипения (**не кипятить!**).

Для приготовления раствора осадителя берут 4-5 мл 2Н раствора хлорида бария BaCl_2 и 30-50 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения.

Медленно, по каплям (пипеткой) добавляют раствор осадителя к исследуемому раствору, перемешивая раствор стеклянной палочкой, не касаясь дна и стенок стакана (палочку из стакана не вынимать!).

Осадок оставляют для созревания, накрыв стакан часовым стеклом.

Проверяют полноту осаждения сульфата добавлением нескольких капель осадителя. Опыт проводят, когда осадок отстоится и раствор над ним просветлеет. Если при добавлении осадителя в верхней части раствора появится муть, приливают еще некоторое количество хлорида бария, перемешивают, дают немного отстояться и снова проверяют полноту осаждения.

3.2. Фильтрование и промывание осадка

Фильтрование проводят через бумажный плотный беззольный фильтр (упаковка с синей лентой). Сначала сливают по стеклянной палочке на фильтр прозрачную жидкость над

осадком, фильтрат собирают в чистый стакан. Когда почти вся жидкость будет отфильтрована, стакан с первичным фильтратом отставляют в сторону, под воронку подставляют чистый стакан и приступают к промыванию осадка декантацией. В стакан с осадком наливают из промывалки 10-20 мл воды, взбалтывают осадок стеклянной палочкой, дают ему отстояться и сливают как можно полнее жидкость на фильтр. Повторяют промывание 3-4 раза.

Количественно переносят осадок на фильтр. Для этого размешивают осадок в небольшом объёме промывной жидкости и полученную суспензию осторожно по палочке сливают на фильтр. Затем обмывают стенки стакана небольшими порциями воды из промывалки и сливают их вместе с частицами осадка на фильтр. Палочкой с резиновым наконечником протирают стенки и дно стакана, а также первую стеклянную палочку. Очищают её от осадка струёй воды над фильтром и протирают кусочками влажного беззольного фильтра (кусочки помещают на фильтр с осадком).

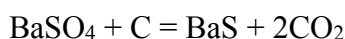
Осадок на фильтре промывают несколько раз небольшими порциями воды из промывалки. Струю необходимо направить не в центр, а на боковые стенки фильтра, стараясь смыть осадок в нижнюю часть фильтра.

Для проверки полноты промывания проводят пробу на наличие Cl^- -ионов: в пробирку отбирают 2-3 мл промывных вод, подкисляют азотной кислотой и приливают 1-2 капли раствора AgNO_3 . Осадок промывают до тех пор, пока в результате проверки перестанет образовываться белая муть: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$

Воронку с промытым осадком накрывают листком фильтровальной бумаги и подсушивают.

3.3. Высушивание и прокаливание

Слегка влажный фильтр с промытым осадком складывают, загибая края фильтра к центру, помещают в предварительно прокаленный и доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель и закрывают крышкой. Нагревают тигель на электроплитке до обугливания фильтровальной бумаги (не допускать воспламенения!). Затем дают выгореть углю при свободном доступе воздуха (без крышки) в ближней области муфельной печи, иначе осадок может восстановиться до сульфида бария:



Тигель прокаливают в муфельной печи при температуре 800-900°C (ярко-красное каление) в течение 15-20 минут. При температуре выше 1000°C сульфат бария начинает разлагаться:



Затем тигель помещают в эксикатор и через 15-20 минут взвешивают. Тигель повторно прокаливают, охлаждают и взвешивают до достижения постоянной массы.

Результаты записывают в лабораторный журнал (тетрадь).

4. Обработка результатов

Записать значения:

- масса тигля с осадком - ... мг

- масса тигля - ... мг

- масса осадка - ... мг

Химическое соответствие между определяемым компонентом (S) и гравиметрической формой (BaSO_4) следующее:



Значение гравиметрического фактора:

$$F = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{32,07}{233,40} = 0,1374$$

Массу серы в анализируемом растворе нужно рассчитать по формуле:

$$m(S) = F \cdot m(\text{BaSO}_4)$$

Узнать у преподавателя истинное значение $m^0(S)$ и рассчитать абсолютную и относительную ошибки определения.

5. Контрольные вопросы

1. Сущность гравиметрического анализа
2. Метод осаждения: сущность метода, ход определения
3. Осаждаемая и гравиметрическая формы. Гравиметрический фактор
4. Проведение пробы на полноту осаждения
5. Проведение пробы на полноту промывания

1.3. Задачи для самостоятельного решения

ЗАДАЧА 1

Какую навеску анализируемого вещества В ... с массовой долей компонента А ..., равной $w(A)$..., необходимо взять для гравиметрического анализа чтобы масса весовой формы осадка х ... была равна $m(x)$...?

Данные к задачам 1-20

№	Вещество В	Компонент А	Массовая доля, $w(A)$, %	Весовая форма	Масса весовой формы $m(x)$, г
1	Сплав	Ag	85	AgCl	0,30
2	Сплав	Mg	95	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,50
3	Na_2SO_4 (техн.)	Na_2SO_4	90	BaSO_4	0,50
4	Минерал	Si	30	SiO_2	0,20
5	Образец	$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	25	BiOCl	0,05
6	Пигмент	Cr_2O_3	20	BaCrO_4	0,10
7	Стеарат хрома(техн.)	Cr	10	BaCrO_4	0,30
8	Сплав	Mg	0,5	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,10
9	Известняк	CaCO_3	75	CaO	0,10
10	Образец	MgCO_3	40	MgNH_4PO_4	0,30
11	BaCl_2 (техн.)	Ba	56,1	BaSO_4	0,40
12	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (техн.)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	95	Al_2O_3	0,20
13	Руда	Cu	24	$\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$	0,40
14	Сплав	Cd	56,2	CdS	0,30
15	Чугун	S	1,0	BaSO_4	0,20
16	Соль Мора	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	Fe_2O_3	0,15
17	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100	Fe_2O_3	0,20
18	Сплав	Pb	20,7	PbSO_4	0,60
19	Железная руда	Fe	85	Fe_2O_3	0,10
20	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	100	CaO	0,30

ЗАДАЧА 2

При анализе вещества В... взяли навеску массой $m(B) = \dots$. После соответствующей обработки был получен осадок, весовая форма которого X ... имела массу $m(X) = \dots$. Вычислите массовую долю вещества Y ... в анализируемом образце.

Данные к задачам 21- 40

№	Вещество В	Масса навески $m(B)$, г	Весовая форма осадка, X	Масса осадка $m(x)$, г	Определяемое вещество, Y
1	Чугун	3,0000	SiO ₂	0,1244	Si
2	Сталь	2,0046	WO ₃	0,1942	W
3	соль Мора	0,9215	Fe ₂ O ₃	0,1804	FeSO ₄
4	чугун	10,0000	BaSO ₄	0,3072	S
5	смесь солей хрома	0,3026	BaCrO ₄	0,2216	Cr
6	техн. препарат	0,5117	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,0183	MgSO ₄ ·7H ₂ O
7	изделие из серебра	0,2000	AgCl	0,2393	Ag
8	пестицид	9,7500	TlI	0,1860	Tl ₂ SO ₄
9	пирит	0,2119	Fe ₂ O ₃	0,1021	Fe
10	доломит	1,0000	CaO	0,3515	CaCO ₃
11	сплав	4,3700	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,1323	Mg
12	сплав	0,5000	PbMoO ₄	0,3566	Pb
13	удобрение	0,4328	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,1823	P ₂ O ₅
44	дюралюмин	0,5000	Al ₂ O ₃	0,8937	Al
55	латунь	0,6000	CuHg(SCN) ₄	3,1880	Cu
16	Магнитный железняк	0,6000	Fe ₂ O ₃	0,4326	Fe ₃ O ₄
17	баббит	0,2000	Sb ₂ S ₃	0,0915	Sb
18	препарат	0,3528	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,4326	MnCO ₃
19	сплав	0,5000	AlPO ₄	0,1288	Al
20	дюралюмин	1,0000	Mn ₃ O ₄	0,0050	Mn

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. История и принцип метода

Титриметрия (от франц. titre – качество, характеристика и греч. metreo – измеряю) – совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении количества реагента, необходимого для взаимодействия с определяемым компонентом в растворе или газовой фазе в соответствии со стехиометрией химической реакции между ними. Наибольшее распространение получила титриметрия для экспрессного определения высоких и средних концентраций веществ в растворах, в том числе неводных.

Титриметрия возникла в середине 18 в. Основателем объёмного анализа (титриметрического) считается Ж. Л. Гей-Люссак, благодаря работам которого титриметрия превратилась из метода промышленного анализа в самостоятельный раздел науки. Многие ученые внесли вклад в ее развитие. Так, У. Льюис (1767) дал определение понятия «точки насыщения», т.е. точки эквивалентности. Э. Мор разработал много методик по титриметрическому анализу, написал «Учебник по химико-аналитическому методу титрования (1856г.); В. Оствальд и А. Ганч развили теорию индикаторов (1894 г.); Д. Форлендер впервые провёл титрование в неводных средах (1904 г.).

Титрование – это постепенное прибавление титрованного раствора (рабочего раствора, титранта) к анализируемому для определения точно эквивалентного количества. Момент

титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называется *точкой эквивалентности (т.э.)*. В этот момент заканчивают титрование и измеряют затраченный объем рабочего раствора.

Точку эквивалентности устанавливают различными способами, например по изменению окраски индикатора, прибавляемого в титруемый раствор (внутренний индикатор). Момент титрования, когда наблюдается изменение цвета индикатора, называется *конечной точкой титрования - к.т.т.* (или точкой конца титрования – т.к.т.). В идеальном случае точка эквивалентности (т.э.) и конечная точка титрования (к.т.т.) совпадают, однако в практических условиях между ними наблюдается небольшая разница, которая составляет 0,02 - 0,04мл (1-2 капли) титранта. Это количество титранта, которое необходимо для взаимодействия с индикатором.

В титриметрическом анализе различают следующие основные приёмы:

1) прямое титрование, когда определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом;

2) обратное титрование (или титрование по остатку), когда к анализируемому раствору добавляется заведомый избыток одного титранта, а затем не вступивший в реакцию остаток этого раствора оттитровывается другим стандартным раствором;

3) титрование заместителя (или титрование по замещению), основанный на добавлении к определяемому веществу специального реагента, вступающего с ним в реакцию. Затем один из продуктов взаимодействия оттитровывается рабочим раствором.

В титриметрии применяют различные химические реакции: кислотно-основные (кислотно-основное титрование), окислительно-восстановительные, комплексообразования, осаждения (т.е. приводящие к образованию осадка). Метод титриметрического анализа зависит от типа реакции, лежащей в его основе.

2.2. Метод кислотно-основного титрования

2.2.1. Общая характеристика метода

В общем виде метод кислотно-основного титрования может быть представлен уравнением нейтрализации:



В зависимости от титранта (рабочего раствора) различают *ацидометрию* и *алкалиметрию*.

В ацидометрии рабочим раствором являются растворы сильных кислот (обычно H_2SO_4 , HCl , HClO_4). Определяемые вещества – сильные и слабые основания, соли слабых кислот, имеющие, вследствие гидролиза, щелочную среду. Рабочие растворы обычно готовят как вторичные стандартные растворы, т.к. исходные для их приготовления вещества не являются стандартными. Затем титранты стандартизируют по стандартным веществам или стандартным растворам. Точную концентрацию устанавливают по стандартным веществам – тетраборату натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура), карбонату натрия – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или по стандартным растворам NaOH , KOH .

В алкалиметрии титрант – раствор сильного основания (NaOH , KOH). Определяемые вещества – сильные и слабые кислоты, соли слабых оснований, растворы которых имеют кислую среду вследствие гидролиза. Рабочие растворы сильных оснований готовят по приближенной навеске, а точную концентрацию устанавливают по стандартным веществам – по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, янтарной кислоте – $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, гидрофталату калия – $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ или по стандартным растворам H_2SO_4 , HCl , HNO_3 .

Наиболее важными элементами методики титриметрического анализа является выбор индикаторной системы и стандартизация раствора титранта.

2.2.2. Индикаторы в методе кислотно-основного титрования

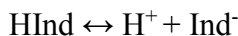
Выбор индикатора

Для определения конечной точки титрования (к.т.т.) в методах кислотно-основного титрования используют кислотно-основные индикаторы.

Индикаторы – это вещества, способные видимо и обратимо изменять свою окраску в растворе при изменении рН среды.

Различные теории индикаторов по-своему объясняют поведение кислотно-основных индикаторов в кислых и щелочных средах.

Ионная теория индикаторов. Кислотно-основные индикаторы, являясь слабыми кислотами или основаниями, диссоциируют в растворе по уравнению:



Молекулярная форма индикатора (HInd) отличается по цвету от его ионной формы (Ind⁻). Например, молекулы фенолфталеина HInd бесцветны, а его ионы Ind⁻ окрашены в малиновый цвет. Переход одной окраски, присущей молекулярной форме кислотно-основного индикатора, в другую, свойственную его ионной форме, происходит под влиянием H⁺ или OH⁻ - ионов, т.е. зависит от рН раствора.

Хромофорная теория индикаторов. Данная теория дополняет ионную теорию и объясняет различие окраски молекулярной и ионной форм индикаторов изменением структуры их молекул, внутримолекулярной перегруппировкой, вызываемой действием H⁺ или OH⁻ - ионов. Перестройка молекул кислотно-основных индикаторов обуславливается бензоидно-хиноидной таутометрией. У одноцветных индикаторов окраска изменяется в связи с появлением или исчезновением *хромофоров* – ненасыщенных групп атомов, обуславливающих цвет химического соединения, при этом поглощающих электромагнитное излучение независимо от наличия окраски. У двухцветных индикаторов эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие.

Ионно-хромофорная теория объясняет изменение окраски индикаторов сосуществованием в растворах двух видов равновесий:

- 1) равновесия, обуславливаемые диссоциацией молекул;
- 2) равновесия, связанные с внутримолекулярными перегруппировками.

Для кислотно-основных индикаторов наиболее характерными факторами, вызывающими изменение окраски, являются изменения соотношения количеств молекулярной и ионной форм индикатора, происходящее под влиянием кислот и щелочей, и появление или исчезновение хромофорных групп или превращение одних хромофоров в другие.

Интервал рН, в котором индикатор изменяет свою окраску, называют *интервалом перехода индикатора*.

Величину рН, до которой титруют раствор с данным индикатором, называют *показателем титрования* этого индикатора рТ.

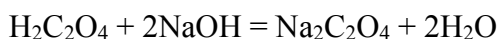
Кислотно-основные индикаторы изменяют окраску в области интервала перехода независимо от того, достигнута или нет точка эквивалентности. Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования. Резкое, в несколько единиц, изменение рН в области скачка титрования, вызывает резкое изменение цвета индикатора при добавлении лишь одной капли титранта. Если для изменения цвета индикатора требуется не одна капля титранта, а несколько большее его количество, то индикатор выбран неправильно. В этом случае изменение окраски может происходить задолго до наступления точки эквивалентности (в недотитрованных растворах) или после нее (в перетитрованных).

Области перехода и показатели титрования некоторых индикаторов

Название индикатора	Показатель титрования рТ	Область перехода рН
Метиловый оранжевый	4,0	3,1 - 4,4
Метиловый красный	5,5	4,4 – 6,2
Лакмус	7,0	5,0 – 8,0
Фенолфталеин	9,0	8,0 – 10,0

Индикатор выбирают с помощью кривой титрования. Для этого на график кривой титрования наносят интервал перехода индикатора. У правильно выбранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования. Если такого перекрывания нет, то индикатор не подходит для данного титрования. Предпочтительнее индикатор, у которого величина рТ (показатель титрования) близка к величине рН в точке эквивалентности.

В случае экспрессного анализа индикатор выбирают по продуктам реакции. Это более быстрый, но менее точный способ выбора индикатора. Рассмотрим выбор индикатора данным способом на примере количественного определения щавелевой кислоты ($K_{д1} = 5,62 \cdot 10^{-2}$, $K_{д2} = 5,89 \cdot 10^{-5}$):



Продуктами данной реакции являются вода (рН=7) и гидролизующаяся соль сильного основания и слабой кислоты, гидролиз которой идет по аниону. Следовательно, в точке эквивалентности рН>7. Значит, в данном случае подойдет индикатор, интервал перехода окраски которого лежит в щелочной среде (например, фенолфталеин).

2.2.3. Кривые титрования. Вычисление рН при титровании

Кривая титрования – графическое изображение зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества или титранта, от объема титранта или степени оттитрованности.

Степень оттитрованности f – отношение количества добавленного титранта (n_T) к исходному количеству титруемого вещества (n_0):

$$f = n_T / n_0 = (C_T \cdot V_T) / (C_0 \cdot V_0), \quad (2.1)$$

где C_0 и C_T – нормальные концентрации титруемого вещества и титранта соответственно, моль/л;

V_0 – исходный объем титруемого вещества, мл;

V_T – добавленный объем титранта, мл.

$$\text{При } C_0 = C_T \quad f = V_T / V_0. \quad (2.2)$$

Поскольку $C_0 \cdot V_0 = C_T \cdot V_{тэ}$, то

$$f = V_T / V_{тэ}. \quad (2.3)$$

Степень оттитрованности f выражают в единицах или в процентах.

До начала титрования $f = 0$, до точки эквивалентности (ТЭ) $f < 1$

($f < 100\%$), за точкой эквивалентности $f > 1$ ($f > 100\%$), в точке эквивалентности $f = 1$ (100%).

При расчетах рН необходимо учитывать характер кислоты и основания и момент титрования: до тэ, тэ, после тэ.

При титровании **сильной кислоты сильным основанием** (щелочью) реакция сводится к взаимодействию



До начала титрования концентрация ионов водорода равна концентрации кислоты, т.е. $[\text{H}^+] = C_k$,

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к}}$$

До точки эквивалентности концентрация ионов водорода равна концентрации оставшейся в растворе кислоты, которую вычисляют по формуле:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{к}} \cdot (1 - f) \quad (2.4)$$

С учетом изменения объема раствора в процессе титрования

$$[\text{H}^+] = \frac{C_{\text{к}} \cdot (1 - f) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{щ}}} \quad (2.5)$$

где $[\text{H}^+]$ – молярная концентрация ионов водорода в растворе оставшейся кислоты, моль/л;

$C_{\text{к}}$ – концентрация кислоты, моль/л;

f – степень оттитрованности, вычисляемая по формуле

$$f = C_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} / C_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} \quad (2.6)$$

где $V_{\text{щ}}$ – объем раствора щелочи, добавленного к кислоте в данный момент титрования, мл;

$V_{\text{к}}$ – исходный объем раствора кислоты, мл;

$C_{\text{щ}}$ – концентрация щелочи, моль/л.

При равных концентрациях кислоты ($C_{\text{к}}$) и щелочи ($C_{\text{щ}}$) степень оттитрованности рассчитывают по формуле:

$$f = V_{\text{щ}} / V_{\text{к}} = V_{\text{щ}} / V_{\text{тз}} \quad (2.7)$$

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

В точке эквивалентности количества молей эквивалентов кислоты ($n_{\text{эк}}$) и щелочи ($n_{\text{эщ}}$) равны, поэтому

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

и pH раствора определяется только константой реакции титрования и равна

$$\text{pH} = -1/2 \text{ p}K_{\text{w}} = -1/2 \cdot \lg 10^{-14} = 7,$$

где $\text{p}K_{\text{w}}$ – ионное произведение воды.

После точки эквивалентности $n_{\text{эк}} < n_{\text{эщ}}$, в растворе избыток щелочи, концентрация ионов водорода вычисляется по формуле:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{w}}}{C_{\text{щ}} \cdot (f - 1)}, \quad (2.9)$$

где $C_{\text{щ}}$ – нормальность щелочи, моль/л,

или с учетом изменения объема в процессе титрования

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{w}}}{C_{\text{щ}} \cdot (f - 1)} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{(V_{\text{к}} + V_{\text{щ}})} \quad (2.10)$$

Пример 1

Вычислите pH раствора, если к 50,00 мл 0,1М раствора соляной кислоты добавлено:

а) 25,00 мл;

б) 52, 08 мл;

в) 53 мл 0,096М раствора гидроксида калия.

Решение

а) Степень оттитрованности $f = C_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} / C_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} = 0,096 \cdot 25 / 0,1 \cdot 50 = 0,48 < 1$, следовательно, концентрацию ионов водорода рассчитываем по формуле (2.5) до тЭ:

$$[H^+] = \frac{C_{\text{к}} \cdot (1-f) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{щ}}} = \frac{0,1 \cdot (1-0,48) \cdot 50}{50 + 25} = 0,035 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg 0,035 = 1,56$$

б) Степень оттитрованности $f = 0,096 \cdot 52,8 / (0,1 \cdot 50) = 1,0$ – ТЭ

Концентрацию ионов водорода 10^{-7} моль/л

$$\text{pH} = 7$$

в) Степень оттитрованности $f = 0,096 \cdot 53 / 0,1 \cdot 50 = 1,02 > 1$ – после ТЭ

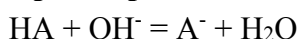
Концентрация ионов водорода определяется по формуле (2.10):

$$[H^+] = \frac{K_w}{C_{\text{щ}} \cdot (f-1)} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{(V_{\text{к}} + V_{\text{щ}})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,096 \cdot (1,02-1)} \cdot \frac{50}{(50+53)} = 2,528 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

Водородный показатель равен

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg 2,528 \cdot 10^{-12} = 11,6$$

При титровании слабой кислоты НА сильным основанием по реакции



константа равновесия равна $K = [\text{A}^-]/[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-] = K(\text{HA}) / K_w$,

где $K(\text{HA})$ – константа диссоциации кислоты.

В начале титрования концентрация ионов водорода в растворе слабой кислоты вычисляется по формуле

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}}}, \quad (2.11)$$

где $K_{\text{к}}$ – константа диссоциации кислоты.

При добавлении щелочи в растворе образуется буферная смесь из неоттитрованной кислоты и ее соли.

До точки эквивалентности (буферный раствор) концентрацию ионов водорода вычисляют по формуле

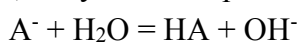
$$[H^+] = \frac{K_{\text{к}} \cdot (1-f)}{f}, \quad (2.12)$$

где f – степень оттитрованности, вычисляют по формулам (2.6) или (2.7).

С учетом разбавления

$$[H^+] = \frac{K_{\text{к}} \cdot (1-f) \cdot V_{\text{к}}}{f(V_{\text{к}} + V_{\text{щ}})} \quad (2.13)$$

В точке эквивалентности pH раствора определяется концентрацией гидроксид-ионов, полученных при гидролизе соли по аниону A^- :



Концентрация гидроксид-ионов с учетом разбавления равна

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}}}{K_{\text{к}} \cdot (V_{\text{к}} + V_{\text{щ}})}} \quad (2.14)$$

Без учета изменения объёма раствора при титровании

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_k}{K_k}} \quad (2.15)$$

При $C_k = C_{щ}$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_k}{2K_k}} \quad (2.16)$$

$$[H^+] = K_w / [OH^-]$$

После точки эквивалентности рН раствора определяется избытком введенного сильного основания, и концентрацию ионов водорода вычисляют по формуле (2.9) или (2.6).

Пример 2

К 100 мл уксусной кислоты ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$) добавлено:

- а) 99,50 мл;
- б) 100,00 мл;
- в) 100,50 мл 0,1М раствора гидроксида натрия.

Вычислите рН раствора в каждом случае.

Решение

Для реакции $CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$:

а) степень оттитрованности по формуле (2.7)

$$f = 99,5/100 = 0,995 < 1 \text{ – до ТЭ}$$

Концентрация ионов водорода по формуле (2.13) равна

$$[H^+] = \frac{K_k \cdot (1-f) \cdot V_k}{V_k + V_{щ}} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot (1-0,995) \cdot 100}{0,995 \cdot (100+99,5)} = 4,41 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л,}$$

$$pH = -\lg 4,41 \cdot 10^{-8} = 7,36$$

б) степень оттитрованности по формуле (2.6)

$$f = 100/100 = 1 \text{ –ТЭ}$$

Добавлено эквивалентное количество щелочи. Концентрация гидроксид-ионов по формуле (2.14) с учетом разбавления равна

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,1 \cdot 100}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 200}} = 5,34 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,34 \cdot 10^{-6}} = 1,87 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

рН в точке эквивалентности

$$pH = -\lg 1,87 \cdot 10^{-9} = 8,72;$$

в) степень оттитрованности $f = 100,5/100 = 1,005 > 1$, после ТЭ

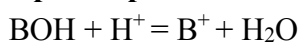
Введен избыток сильного основания, концентрация ионов водорода по формуле (2.10)

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 100}{0,1 \cdot (1,005-1) \cdot (100+100,5)} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

рН раствора равен

$$pH = -\lg 1 \cdot 10^{-11} = 11,0$$

При титровании слабого основания (ВОН) сильной кислотой по реакции



до точки эквивалентности $f < 1$ при добавлении кислоты образуется буферная смесь из слабого основания и его соли.

Концентрация ионов водорода определяется по формуле

$$[H^+] = \frac{K_w \cdot f}{K_{осн} \cdot (1-f)}, \quad (2.17)$$

$$pH = -\lg [H^+],$$

где $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ – ионное произведение воды;

$K_{осн}$ – константа диссоциации основания;

$C_{осн}$ – молярная концентрация основания, моль/л;

f – степень оттитрованности, вычисляемая по формуле

$$f = C_k \cdot V_k / C_{осн} \cdot V_{осн} \quad (2.18)$$

В точке эквивалентности $f = 1$, концентрацию ионов водорода вычисляют с учетом гидролиза полученной соли по формуле

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [Me^{n+}]}{K_{осн}}} \quad (2.19)$$

Концентрация ионов соли $[Me^{n+}]$ равна количеству добавленного основания

$$[Me^{n+}] = \sqrt{\frac{C_{осн} \cdot V_{осн}}{V_{осн} + V_k}} \quad (2.20)$$

$$pH = -\lg [H^+]$$

После точки эквивалентности концентрация ионов водорода равна избытку добавленной кислоты с учетом разбавления и вычисляется по формуле

$$[H^+] = \frac{C_k \cdot (f-1) \cdot V_{к(ТЭ)}}{V_k + V_{осн}} \quad (2.21)$$

где $V_{к(ТЭ)}$ – объём кислоты, добавленный в момент эквивалентности, вычисляют по формуле

$$V_{к(ТЭ)} = \frac{C_{осн} \cdot V_{осн}}{C_k}, \quad (2.22)$$

Пример 3

К 20,55 мл 0,1М раствора аммиака добавлено:

- а) 20,50 мл;
- б) 20,86 мл;
- в) 21,00 мл 0,0985М раствора соляной кислоты.

Вычислите pH растворов в каждом случае.

Решение

Для реакции $NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$:

а) степень оттитрованности по формуле (2.18) равна

$$f = 0,985 \cdot 20,50 / 0,1 \cdot 20,55 = 0,98 < 1 \text{ – до ТЭ}$$

Концентрация ионов водорода по формуле (2.17)

$$[H^+] = \frac{K_w \cdot f}{K_{осн} \cdot (1-f)} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,98}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot (1-0,98)} = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg 2,8 \cdot 10^{-8} = 7,55;$$

б) степень оттитрованности $f = 0,0985 \cdot 20,86 / 0,1 \cdot 20,55 = 1 - TЭ$

Концентрация ионов водорода по формуле (2.19)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [Me^{n+}]}{K_{осн}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,05}{1,75 \cdot 10^{-5}}} = 5,35 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

По формуле (2.20) концентрация катионов соли равна

$$[Me^{n+}] = \sqrt{\frac{C_{осн} \cdot V_{осн}}{V_{осн} + V_k}} = \sqrt{\frac{0,1 \cdot 20,55}{20,55 + 20,86}} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg 5,35 \cdot 10^{-6} = 5,27$$

в) степень оттитрованности $f = 0,0985 \cdot 21 / 0,1 \cdot 20,55 = 1,007 > 1$ - после TЭ

Объём кислоты, добавленный в момент эквивалентности, по формуле (2.22)

$$V_{к(TЭ)} = \frac{C_{осн} \cdot V_{осн}}{C_k} = \frac{0,1 \cdot 20,55}{0,0985} = 20,84 \text{ мл}$$

Концентрация ионов водорода по формуле (2.21) равна

$$[H^+] = \frac{C_k \cdot (f-1) \cdot V_{к(TЭ)}}{V_k + V_{осн}} = \frac{0,0985 \cdot (1,007-1) \cdot 20,84}{20,55 + 21,00} = 3,46 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg 3,46 \cdot 10^{-4} = 3,46.$$

2.2.4. Расчет результатов анализа в разных способах проведения титрования

В точке эквивалентности количество эквивалентов определяемого вещества А равно количеству эквивалентов титранта В.

$$n_{ЭК(A)} = n_{ЭК(B)} \quad (2.23)$$

Нормальность раствора вещества А – $C_{ЭК(A)}$ (или $C_H(A)$) – показывает количество молей эквивалентов вещества А в одном литре раствора.

Отмеренный объем $V_{(A)}$, л, раствора вещества А содержит

$C_{ЭК(A)} \cdot V_{(A)}$ моль эквивалентов вещества А, т.е.

$$n_{ЭК(A)} = C_{ЭК(A)} \cdot V_{(A)} \quad (2.24)$$

Если при титровании затратили $V_{(B)}$, л, рабочего раствора (титранта) с нормальностью $C_{ЭК(B)}$, то количество израсходованных моль эквивалентов титранта равно

$$n_{ЭК(B)} = C_{ЭК(B)} \cdot V_{(B)} \quad (2.25)$$

В точке эквивалентности $C_{ЭК(A)} \cdot V_{(A)} = C_{ЭК(B)} \cdot V_{(B)}$.

Наиболее рациональный способ расчета результатов анализа – вычисление количества эквивалентов определяемого вещества $n_{ЭК(A)}$, связанного с массой вещества формулой

$$m(A) = n_{ЭК(A)} \cdot M_{ЭК(A)} \quad (2.26)$$

• При прямом титровании в методе отдельных навесок, найденное по формуле (2.25) количество эквивалентов титранта умножают на молярную массу эквивалента определяемого вещества

$$m(A) = C_{ЭК(B)} \cdot V_{(B)} \cdot M_{ЭК(A)}, \text{ (г)} \quad (2.27)$$

• В методе пипетирования масса определяемого вещества, г

$$m(A) = C_{ЭК(B)} \cdot V_{(B)} \cdot M_{ЭК(A)} \cdot V_k / V_{(A)} \quad (2.28)$$

где $C_{\text{эк(В)}}$ – нормальность титранта, моль/л;

$V_{\text{(В)}}$ – объем титранта, л;

$M_{\text{(А)}}$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, в которой растворена навеска, л;

$V_{\text{(А)}}$ – объем аликвотной части раствора определяемого вещества, мл.

Массовая доля определяемого вещества А в процентах

$$\omega_{\text{(А)}} = \frac{m_{\text{(А)}}}{d} \cdot 100\%, \quad (2.29)$$

где d – навеска анализируемой пробы вещества, г.

Пример 1

На титрование раствора, полученного при растворении технического образца буры массой 0,2298 г, израсходовали 10, 60 мл 0,1060Н раствора соляной кислоты. Вычислите массовую долю тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ в процентах в образце буры.

Решение

1) На титрование израсходовано количество кислоты

$$n_{\text{(HCl)}} = C_{\text{(HCl)}} \cdot V_{\text{(HCl)}} = 0,1060 \cdot 0,01060 = 0,001124 \text{ моль}$$

2) По закону эквивалентов количество оттитрованной буры равно количеству кислоты, израсходованной на титрование

$$n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{эк}}(\text{HCl})$$

3) Масса буры в образце

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \\ = 0,001124 \cdot 190,69 = 0,2143 \text{ г.}$$

4) Массовая доля $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в образце

$$\omega_{\text{(Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{\text{(Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}}{d} \cdot 100\% = \frac{0,2143}{0,2298} \cdot 100\% = 93,24\%.$$

Пример 2

Вычислите массу гидроксида бария, если после растворения его в мерной колбе емкостью 250 мл и разбавления водой до метки на титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 22,40 мл 0,09884Н раствора соляной кислоты.

Решение

1) Нормальность полученного раствора гидроксида бария

$$C_{\text{эк(Ba(OH)}_2)} = C_{\text{(HCl)}} \cdot V_{\text{(HCl)}} / V_{\text{(Ba(OH)}_2)} = 0,09884 \cdot 0,02240 / 0,02000 = \\ = 0,1108 \text{ моль – экв / л}$$

Масса гидроксида бария в объеме мерной колбы по формуле (2.28)

$$m_{\text{(Ba(OH)}_2)} = C_{\text{(HCl)}} \cdot V_{\text{(HCl)}} \cdot M_{\text{эк(Ba(OH)}_2)} \cdot 0,250 / 0,020 = 2,3730 \text{ г}$$

При обратном титровании количество эквивалентов определяемого вещества А – $n_{\text{эк(А)}}$ – равно разности между взятым для реакции количеством эквивалентов – $n_{\text{эк(Д)}}$ – стандартного раствора вещества Д, добавляемого в избытке, и количеством эквивалентов стандартного раствора В – $n_{\text{эк(В)}}$, затраченного на реакцию с избытком вещества Д, оставшимся после его реакции с определяемым веществом А.

$$n_{\text{эк(А)}} = n_{\text{эк(Д)}} - n_{\text{эк(В)}} \quad (2.30)$$

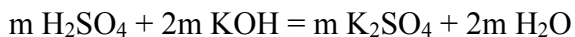
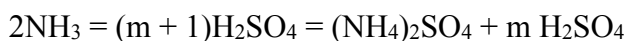
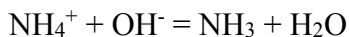
Масса определяемого вещества $m_{\text{(А)}}$ равна

$$m_{\text{(А)}} = (C_{\text{эк(Д)}} \cdot V_{\text{(Д)}} - C_{\text{эк(В)}} \cdot V_{\text{(В)}}) \cdot M_{\text{эк(А)}} \quad (2.31)$$

Пример 3

Анализируемый раствор сульфата аммония обработали при нагревании гидроксидом бария в приборе для отгонки аммиака, который был поглощен 50,00 мл 0,2000Н раствора серной кислоты. Избыток кислоты оттитрован 22,50 мл 0,2500М раствора гидроксида калия. Вычислите массу сульфата аммония в растворе.

Решение



1) Количество эквивалентов сульфата аммония

$$n_{\text{эк}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = n_{\text{эк}(\text{H}_2\text{SO}_4)} - n_{\text{эк}(\text{KOH})} = C_{\text{эк}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot V_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} - C_{\text{эк}(\text{KOH})} \cdot V_{(\text{KOH})} = \\ = 0,2000 \cdot 0,050 - 0,2500 \cdot 0,02250 = 0,004375 \text{ моль/л}$$

2) Масса сульфата аммония

$$m_{((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = n_{\text{эк}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} \cdot M_{\text{эк}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = 0,004375 \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot 132\right) = 0,2888 \text{ г}$$

2.3. Лабораторная работа. Кислотно-основное титрование. Определение содержания соды и щелочи при их совместном присутствии

Цель работы:

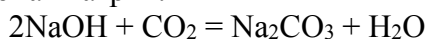
- ознакомление с методикой определения содержания гидроксида и карбоната натрия при совместном присутствии в растворе с двумя индикаторами (метод Уордера);
- расчет общей щелочности раствора.

1. Сущность метода

Основные теоретические положения

Гидроксид натрия – один из основных продуктов химической промышленности – находит широкое применение во многих производствах.

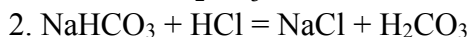
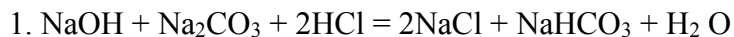
Гидроксид натрия легко поглощает из воздуха углекислый газ, превращаясь при этом в карбонат натрия:



Определение содержания гидроксида и карбоната натрия при их совместном присутствии является широко распространенной задачей в практике промышленных лабораторий. Часто в аналитическом контроле технологических процессов возникает необходимость определения и общей щелочности раствора.

Общая щелочность – это сумма масс гидроксида натрия, присутствующего в растворе, и гидроксида натрия, эквивалентного имеющемуся в этом растворе количеству карбоната натрия.

Процесс титрования раствора с указанными компонентами кислотой протекает в две стадии:



Таким образом, на первой стадии происходит нейтрализация всего количества щелочи NaOH, а сода (карбонат натрия) нейтрализуется лишь «наполовину», превращаясь в гидрокарбонат натрия. По окончании первой стадии реакции в растворе присутствуют NaCl и NaHCO₃. В этот момент pH раствора примерно равен ≈8,3. По окончании второй стадии в растворе присутствует угольная кислота, поэтому pH раствора ≈4. Поэтому первую точку конца титрования устанавливают по фенолфталеину, а вторую – по метиловому оранжевому (см. «Области перехода и показатели титрования индикаторов» стр. 16).

Точность данного метода титрования не более 1%, так как в процессе титрования раствор может поглощать CO₂ из воздуха и часть гидроксида будет переходить в

гидрокарбонат. Для уменьшения погрешности можно использовать несколько приемов: разбавлять раствор прокипяченной дистиллированной водой, охлажденной в сосуде с поглотительной трубкой, заполненной натронной известью; титровать раствор без промедления после перенесения аликвотной части в колбу.

2. Реактивы, посуда, оборудование

- *реактивы:*

- бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- конц. раствор HCl ;
- тв. гран. NaOH ;
- индикаторы: метиловый оранжевый, фенолфталеин;

- *лабораторная посуда:*

- мерная колба на 250 мл;
- бутылки на 0,5 л;
- пипетки на 25 мл;
- конические колбы;
- бюретки;
- мензурки;
- мерные цилиндры;
- часовое стекло;
- шпатели;
- воронки.

3. Ход определения

Перед выполнением контрольной задачи по определению содержания гидроксида и карбоната натрия в растворе, необходимо выполнить расчетные задания и приготовить необходимые растворы.

3.1. Приготовление и стандартизация рабочего раствора соляной кислоты

Точная концентрация раствора HCl может быть установлена по первичным стандартным растворам буры или соды. В данной работе первичным стандартным раствором является раствор буры, концентрацию которого необходимо узнать у преподавателя ($C_{\text{экв. (буры)}} = \dots$)

3.1.1. Приготовление раствора соляной кислоты

Задание: рассчитать, какие объемы концентрированной соляной кислоты и воды необходимы для приготовления 500 мл 0,1N раствора HCl . Концентрацию и плотность концентрированного раствора узнать у преподавателя.

Отмерить мензуркой рассчитанный объем концентрированной соляной кислоты (с точностью до 0,1 мл), отмерить мерным цилиндром необходимый объем воды. Слить воду и кислоту в бутылку (кислоту в воду!) и тщательно перемешать!

3.1.2 Стандартизация приготовленного раствора кислоты

Ополоснуть бюретку раствором кислоты. Затем заполнить бюретку кислотой до нуля. В коническую колбу перенести мерной пипеткой 10 мл раствора буры, прибавить 1-2 капли метилоранжа и титровать раствор буры раствором кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую (от одной капли). Титрование повторить не менее трех раз. Результаты не должны отличаться друг от друга более, чем на 0,1 мл. Результаты всех титрований записать в журнал:

$$V_1 (\text{HCl}) = \dots$$

$$V_2 (\text{HCl}) = \dots$$

$$V_3 (\text{HCl}) = \dots$$

$$V_{\text{ср.}}(\text{HCl}) = \dots$$

Пользуясь законом эквивалентов, рассчитать точную концентрацию приготовленного раствора соляной кислоты:

$$C_{\text{ЭК}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ср.}}(\text{HCl}) = C_{\text{ЭК}}(\text{буры}) \cdot V(\text{буры}),$$

где $V(\text{буры})$ – объём аликвоты раствора буры, взятой для титрования (10 мл);

$V_{\text{ср.}}(\text{HCl})$ – среднее арифметическое из результатов трех титрований (до 0,1 мл);

$C_{\text{ЭК}}(\text{буры})$ – молярная концентрация эквивалента раствора буры;

$C_{\text{ЭК}}(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалента раствора соляной кислоты;

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{буры}) \cdot V(\text{буры})}{V_{\text{ср.}}(\text{HCl})} = \dots$$

4. Контрольная задача

Получить раствор для исследования у преподавателя.

К анализируемому раствору добавить 5-10 капель фенолфталеина и оттитровать стандартным раствором кислоты до исчезновения малиновой окраски индикатора. Значение израсходованного объёма кислоты V_1 записать в лабораторный журнал. Затем к титруемому раствору добавить 1-2 капли метилового оранжевого и продолжить титровать кислотой до перехода желтой окраски в не исчезающую розовую. Общий объём кислоты, пошедший на титрование – $V_{\text{общ.}}$ – записать в журнал:

$$V_1 = \dots \text{ (мл) (с ф-ф)}$$

$$V_{\text{общ.}} = \dots \text{ (мл) (с м-о)}$$

Расчет результатов анализа

$$1. \Delta V = V_{\text{общ.}} - V_1$$

2. Количество соды в анализируемом растворе (г):

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot \Delta V \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{ЭКВ}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} =$$

3. Количество щелочи в анализируемом растворе (г):

$$m_{\text{NaOH}} = (V_{\text{общ.}} - 2\Delta V) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{ЭКВ}(\text{NaOH})} =$$

Узнать у преподавателя истинные значения масс соды и щелочи и рассчитать абсолютную и относительную погрешности определения.

4. Расчет общей щелочности раствора

Пересчитать найденное количество карбоната натрия $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ на эквивалентное ему количество гидроксида натрия $m_1(\text{NaOH})$ можно по уравнению:

$$m_1(\text{NaOH}) = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{ЭКВ}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}} \cdot M_{\text{Э}(\text{NaOH})}$$

Значение величины общей щелочности - $m(\text{о.щ.})$ – можно по уравнению:

$$m(\text{о.щ.}) = m(\text{NaOH}) + m_1(\text{NaOH})$$

5. Расчет абсолютной и относительной ошибок определения

Получив у преподавателя истинное значение величины общей щелочности исследуемого раствора - $m(\text{о.щ.})_{\text{ист.}}$, рассчитать абсолютную Δ и относительную D ошибки определения:

$$\Delta = m(\text{о.щ.})_{\text{ист.}} - m(\text{о.щ.})$$

$$D = \frac{\Delta}{m(\text{о.щ.})_{\text{ист.}}} \cdot 100\%.$$

6. Сделать вывод об оценке результатов определения общей щелочности исследуемого раствора и оценке результатов стандартизации раствора хлороводородной кислоты.

5. Контрольные вопросы

1. Титриметрический анализ. Сущность метода
2. Титрант, титрование, точка эквивалентности. Стандартные и стандартизованные растворы. Фиксанал
3. Методы титриметрического анализа. Классификация методов:
 - по типу протекаемых реакций;
 - по способу титрования.
4. Кривые титрования в кислотно-основном методе. В каких координатах строят, точка эквивалентности, скачок титрования, расчет pH.
5. Индикаторы кислотно-основного титрования. Выбор индикаторов. Индикаторные погрешности.

2.4. Задачи для самостоятельного решения. Кислотно-основное титрование

Вариант 1

1. К 550,0 мл 0,1925N раствора соляной кислоты прибавлено 50,00 мл раствора соляной кислоты с титром 0,0237 г/моль. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр полученного раствора.
2. Вычислите процентное содержание карбоната натрия в образце соды, если на нейтрализацию её навески в 0,2648 г пошло 24,50 мл 0,1970M раствора соляной кислоты.
3. К навеске карбоната натрия массой 0,1332 г прилили 50,00 мл 0,09496M раствора соляной кислоты, избыток кислоты оттитровали 24,8 мл 0,1M раствора гидроксида натрия по метиловому оранжевому. Вычислите массовую долю (%) индифферентных примесей в образце.
4. Вычислите объём 10,00%-й серной кислоты (плотность 1,07 г/мл), который нужно взять для анализа, чтобы на титрование её пошло 20,00 мл 1,5000M раствора гидроксида натрия.
5. К 20,00 мл 0,1200M раствора муравьиной кислоты ($K_{д(НСООН)} = 2 \cdot 10^{-4}$) добавлено 20,00 мл 0,1000N раствора гидроксида натрия. Вычислите pH полученного раствора.

Вариант 2

1. Вычислите объём раствора серной кислоты с массовой долей 0,025 и плотностью 1,03 г/мл, необходимый для приготовления 2 л 0,2000N раствора. Определите молярную концентрацию исходного раствора.
2. На нейтрализацию карбоната натрия до угольной кислоты пошло 20,00 мл 0,2135M раствора соляной кислоты. Рассчитайте массу карбоната натрия в растворе.
3. Рассчитайте объём раствора соляной кислоты с титром 0,003638 г/мл, в котором надо растворить навеску карбоната кальция массой 0,1234 г, чтобы на титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым было израсходовано 19,50 мл раствора гидроксида натрия, титр которого по CaO равен 0,00291 г/мл.
4. К раствору соли лантана (III) объёмом 20,00 мл прилили избыток раствора аммиака. Осадок гидроксида лантана (III) растворили в 40,0 мл 0,100M раствора соляной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 19,55 мл 0,1108M раствора гидроксида натрия. Определите концентрацию лантана (III) (г/мл) в исходном растворе.
5. К 20,00 мл 0,20M раствора уксусной кислоты прибавили 10,00 мл 0,20M раствора гидроксида натрия. Определите pH полученного раствора ($K_{д(СНЗСООН)} = 1,82 \cdot 10^{-5}$).

Вариант 3

1. вычислите молярную массу эквивалента карбоната натрия при титровании по фенолфталеину (до $NaHCO_3$) и при титровании по метиловому оранжевому (до H_2CO_3).

2. Рассчитайте объём воды, который нужно прибавить к 1 л 0,2N раствора соляной кислоты, чтобы титр полученного раствора по CaO был равен 0,0050 г/мл.

3. Определите массу $\text{KHC}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в исследуемом растворе, если на его титрование пошло 20,00 мл раствора гидроксида натрия с титром 0,004710 г/мл.

4. Навеску сплава массой 0,1938 г растворили в соляной кислоте и магний осадили гидрофосфатом натрия в среде аммонийного буфера. Осадок растворили в 50 мл 0,1N раствора соляной кислоты. Избыток кислоты оттитровали с метиловым оранжевым, израсходовав 18,00 мл раствора гидроксида натрия с титром 0,0040 г/мл. Определите массовую долю магния в сплаве.

5. Рассчитайте pH раствора, полученного после прибавления к 20,0 мл 0,08M раствора KOH 5,0 мл 0,080N раствора серной кислоты.

Вариант 4

1. Определите молярную массу эквивалента серной кислоты в реакциях полной и неполной нейтрализации её гидроксидом калия.

2. Вычислите объём раствора азотной кислоты (плотность 1.15 г/мл), который следует взять для приготовления 1 л раствора с титром 0,0063 Г/мл.

3. К навеске химически чистого фосфата натрия 0,10 г прибавили 50.0 мл 0,20N раствора серной кислоты. На обратное титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовали 10.0 мл раствора NaOH. Определите молярную концентрацию раствора гидроксида натрия.

4. Вычислите массовую долю индифферентных примесей в образце технической азотной кислоты, если её навеска массой 1,0 г оттитрована 25,00 мл раствора гидроксида калия с титром 0,01120 г/мл.

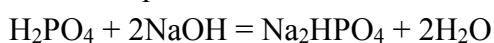
5. Вычислите pH раствора, полученного при нейтрализации на 90% 0,1M раствора соляной кислоты 0,1M раствором гидроксида натрия.

Вариант 5

1. Определите молярную массу эквивалента гидроксида магния в реакциях полной и неполной нейтрализации его соляной кислотой.

2. Титр раствора соляной кислоты равен 0,0073 г/мл. Вычислите молярную концентрацию этого раствора и титр HCl по Na_2O .

3. Вычислите массу фосфорной кислоты, находящейся в растворе, если на титрование этого раствора по приведенному ниже уравнению реакции пошло 20,0 мл 0,1M раствора гидроксида натрия.



4. Пробу соли аммония массой 1,0 г обработали избытком концентрированного раствора гидроксида натрия. Выделившейся аммиак был поглощён 50 мл 1,0510M раствора соляной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 25,0 мл раствора NaOH с титром 0,0420 г/мл. Вычислите массовую долю аммиака в пробе соли.

5. Вычислите pH раствора, полученного при титровании в момент, когда к 10,0 мл 0,05M раствора валериановой кислоты $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2$ ($\text{p}K_{\text{a}} = 4,86$) добавлено 2 мл 0,1M раствора NaOH.

Вариант 6

1. Рассчитайте объём раствора хлорной кислоты с массовой долей 0,40 и плотностью 1,30г/мл, необходимый для приготовления 800,00 мл раствора с молярной концентрацией 0,20 мол/л.

2. На титрование 20,00 мл раствора гидроксида натрия израсходовали 19,10 мл раствора серной кислоты с титром 0,0100 г/мл. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора гидроксида натрия.

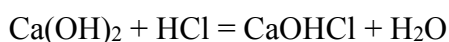
3. К 50,00 мл раствора сульфата магния прибавили 25,00 мл 0,2514N раствора гидроксида натрия и смесь разбавили водой до 100 мл. Затем 50,0 мл фильтрата оттитровали 0,1046M раствором соляной кислоты. Вычислите объём раствора соляной кислоты, пошедший на титрование.

4. К раствору, содержащему 0,7500 г щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ добавлено 25,00 мл раствора гидроксида калия, а затем избыток последнего оттитрован 4,02 мл 0,1250N раствором соляной кислоты. Рассчитайте нормальность раствора КОН.

5. Определите pH раствора, полученного при добавлении к 20,00 мл 0,2N раствора уксусной кислоты 10,00 мл 0,2N раствора гидроксида натрия ($K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,82 \cdot 10^{-5}$).

Вариант 7

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в следующей реакции:



2. Из 0,500 г карбоната натрия приготовили 100 мл раствора. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр карбоната натрия по хлороводороду.

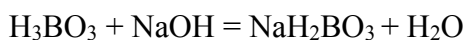
3. На титрование раствора, содержащего 3,1580 г технического гидроксида кальция, израсходовано 27,45 мл раствора соляной кислоты с титром по гидроксиду кальция 0,07862 г/мл. Вычислите массовую долю гидроксида кальция в образце.

4. Рассчитайте, какой объём 0,4N раствора серной кислоты надо добавить к навеске 0,3428 г фосфата натрия, чтобы на обратное титрование избытка кислоты потребовалось 24,2 мл 0,23N раствора гидроксида калия.

5. Рассчитайте pH раствора, полученного при титровании, когда к 20 мл 0,1N раствора уксусной кислоты прилито 18 мл 0,1N раствора гидроксида натрия.

Вариант 8

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции



2. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов раствора серной кислоты и титр раствора серной кислоты по оксиду кальция, если титр раствора серной кислоты равен 0,0050 г/мл.

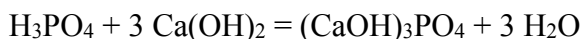
3. Вычислите объём раствора соляной кислоты с титром 0,0050 г/мл, требуемый для нейтрализации 0,2000 г карбоната натрия до углекислого газа.

4. Навеску образца технического сульфата цинка 0,1384 г растворили в воде и к раствору добавили 25,00 мл 0,24N раствора гидроксида бария. Осадок отфильтровали. Избыток гидроксида бария оттитровали по фенолфталеину 21,50 мл 0,200M раствора соляной кислоты. Определите массовую долю сульфата цинка в образце.

5. Вычислите pH раствора, если к 20,0 мл 0,10M раствора гидроксида кальция добавлено 19,75 мл 0,10M раствора соляной кислоты.

Вариант 9

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции:



2. Рассчитайте, сколько миллилитров раствора аммиака с массовой долей 0,08 и плотностью 0,97 г/мл потребуется для приготовления 250 мл 0,1N раствора?

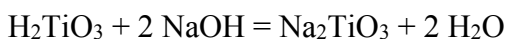
3. Вычислите массу серной кислоты, содержащуюся в 1 литре раствора, если на титрование 20 мл этого раствора расходуется 26 мл раствора гидроксида натрия с титром по серной кислоте 0,008 г/мл.

4. Навеска мрамора массой 0,2967 г растворена в 30 мл раствора соляной кислоты с титром 0,0154 г/мл. На титрование избытка кислоты пошло 20 мл 0,36Н раствора гидроксида калия. Вычислите массовую долю карбоната кальция в мраморе.

5. К 20,5 мл 0,102Н раствора гидроксида натрия добавлено 15,2 мл 0,1Н раствора серной кислоты. Вычислите рН раствора.

Вариант 10

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции



2. Вычислите объём концентрированной соляной кислоты с мас-совой долей 37,2% (плотность 1,19 г/мл), который необходим для при-готовления 250 мл 0,1Н раствора. Определите титр полученного раство-ра.

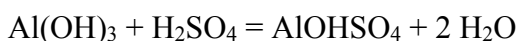
3. Навеску 2,2382 г технической буры растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 25 мл полученного раствора пошло 28 мл раствора соляной кислоты с титром по гидроксиду натрия 0,0040 г/мл. Вычислите массовую долю $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в буре.

4. К 50 мл 0,22Н раствора соляной кислоты прибавили 0,3243 г чистого карбоната кальция. Рассчитайте, сколько миллилитров 0,25Н раствора гидроксида натрия потребуется для нейтрализации избытка кислоты.

5. К 30 мл 0,15Н раствора уксусной кислоты добавлено 60 мл 0,075Н раствора гидроксида натрия. Вычислите рН раствора.

Вариант 11

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции



2. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора карбоната натрия с массовой долей 10% (плотность 1,105 г/мл).

3. В мерной колбе объемом 250мл растворили неизвестное количество серной кислоты. На титрование 25 мл этого раствора расходуется 28 мл 0,1015Н раствора гидроксида натрия. Определите массу серной кислоты в колбе.

4. В 50 мл 0,1Н раствора серной кислоты растворили 0,1584 г образца цинковых белил. Избыток кислоты оттитровали 20 мл 0,12Н раствора щелочи. Определите массовую долю ZnO в образце.

5. Вычислите рН раствора, полученного при добавлении к 20,55 мл 0,1Н раствора аммиака 20,50 мл 0,0985Н раствора соляной кислоты.

Вариант 12

1. В 250 мл воды растворили 10 г хлорида цинка. Плотность раствора 1,02 г/мл. Вычислите молярную концентрацию эквивалента, массовую долю, титр по NaOH .

2. Навеску фосфорной кислоты массой 2,6040 г перенесли в мерную колбу объёмом 250 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 18Ю00 мл раствора гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию раствора гидроксида натрия. Плотность раствора фосфорной кислоты 1.69 г/мл.

3. Титр соляной кислоты по CaO равен 0,005670 г/мл. Вычислите объём этой кислоты, который требуется для нейтрализации 0,200г CaO .

4. Навеску чугуна массой 3,4580 г после соответствующей обработки перенесли в мерную колбу объёмом 250 мл. Из 25 мл полученного раствора фосфор осадили в виде молибдофосфата аммония. Осадок растворили в 50,00мл 0,1075М раствора гидроксида натрия. На титрование избытка щелочи в присутствии фенолфталеина израсходовали 20,45 мл 0,1М раствора азотной кислоты. Вычислите массовую долю фосфора в чугуне.

5. Вычислите рН 0,05Н раствора гидроксида аммония ($K_{\text{д}(\text{NH}_4\text{OH})} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Вариант 13

1. Вычислите объём раствора серной кислоты с массовой долей 0,6 и плотностью 1,73 г/мл, необходимый для приготовления 150 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

2. Рассчитайте объём соляной кислоты с титром 0,0070 г/мл, необходимый для нейтрализации 0,220 г карбоната натрия до CO_2 .

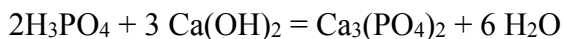
3. На титрование раствора, содержащего 3,158 г технического КОН, израсходовали 27,45 мл раствора соляной кислоты с титром по NaOH 0,07862 г/мл. Вычислите массовую долю КОН в образце.

4. К навеске фосфата натрия массой 0,100 г прибавили 25 мл 0,2Н раствора серной кислоты. На обратное титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовали 15 мл раствора гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию раствора гидроксида натрия.

5. Вычислите рН раствора, полученного после прибавления к 10 мл 0,094Н раствора соляной кислоты 8 мл 0,085Н раствора гидроксида натрия.

Вариант 14

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции:



2. Вычислите, какой объём раствора серной кислоты с массовой долей 0,96 и плотностью 1,84 г/мл нужно взять, чтобы приготовить 100мл 0,5Н раствора серной кислоты. Вычислите титр приготовленного раствора.

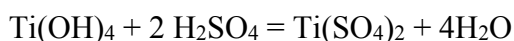
3. Определите массу карбоната натрия, содержащегося в растворе, если на его нейтрализацию до гидрокарбоната натрия идет 20 мл 0,1 Н раствора соляной кислоты.

4. Навеску 0,2132 г карбоната кальция растворили в 50 мл раствора соляной кислоты с титром по кальцию $T_{\text{HCl}/\text{Ca}} = 0,003068$ г/мл. Вычислите, какой объём 0,14Н раствора гидроксида натрия необходим для нейтрализации избытка кислоты.

5. Рассчитайте рН раствора, полученного при титровании, когда к 20 мл 0,2Н раствора соляной кислоты прилито 17 мл 0,2Н раствора гидроксида натрия.

Вариант 15

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции:



2. В 100 мл раствора содержится 0,53 г карбоната натрия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора при нейтрализации до оксида углерода (IV) и титр по соляной кислоте.

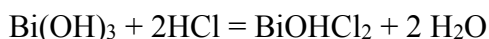
3. Определите молярную концентрацию эквивалента гидроксида калия, если на титрование навески 0,1770 г чистой янтарной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ израсходовано 20 мл этого раствора.

4. К 0,0004 моль карбоната натрия прибавлено 10 мл 0,622М раствора серной кислоты. После кипячения избыток кислоты оттитровали 0,09Н раствором гидроксида натрия. Вычислите объём раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование избытка кислоты.

5. Вычислите рН раствора после прибавления к 25 мл 0,12Н раствора азотной кислоты 26 мл 0,12Н раствора гидроксида калия.

Вариант 16

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции:



2. Рассчитайте объём раствора серной кислоты с массовой долей 96% (плотность 1,84 г/мл), необходимый для приготовления 250 мл 0,2Н раствора.

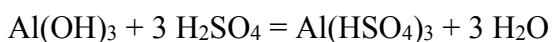
3. На титрование раствора, полученного растворением 2,1582 г гидроксида калия, расходуется 22 мл раствора соляной кислоты с титром по гидроксиду натрия 0,05220 г/мл. Определите массовую долю гидроксида калия в образце.

4. К навеске 0,2363 образца технического оксида цинка добавлено 30 мл 0,28Н раствора серной кислоты. На титрование остатка кислоты израсходовано 8 мл 0,43Н раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю оксида цинка в образце.

5. Рассчитайте pH раствора, полученного при титровании 25 мл 0,2Н раствора аммиака 24,98 мл 0,2Н раствора соляной кислоты.

Вариант 17

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции:



2. Рассчитайте, какой объём раствора фосфорной кислоты с массовой долей 40% (плотность 1,254 г/мл) необходимо взять для приготовления 500 мл 0,1Н раствора. Определите титр приготовленного раствора.

3. На титрование 5 мл раствора карбоната натрия с титром 0,05300 г/мл израсходовано 25 мл раствора серной кислоты. Определите титр кислоты, если реакция идет по уравнению:

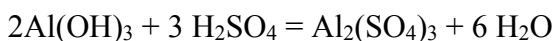


4. Рассчитайте объём 0,1Н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование избытка щелочи, если к 15 мл 0,2Н раствора сульфата магния прибавлено 25 мл 0,4Н раствора гидроксида натрия.

5. Вычислите pH раствора, полученного при добавлении к 25 мл 0,3Н раствора аммиака 20 мл 0,2Н раствора азотной кислоты.

Вариант 18

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции:



2. Вычислите массу щелочи с массовой долей гидроксида натрия 98% (2% индифферентных примесей), необходимую для приготовления 250 мл 0,1Н раствора щелочи. Определите титр этого раствора.

3. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора соляной кислоты, если на титрование

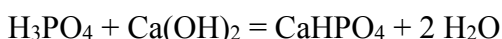
0,5232 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ израсходовано 22 мл этой кислоты.

4. Навеску 0,8016 г образца кальцита растворили в 30 мл 0,6Н раствора соляной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 4,3 мл 0,5Н раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю карбоната кальция в образце.

5. К 10 мл 0,05Н раствора аммиака добавили 10,5 мл раствора соляной кислоты. Вычислите pH раствора.

Вариант 19

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции:



2. Определите объём раствора карбоната натрия с массовой долей 10% (плотность 1,105 г/мл), требующийся для приготовления 1 литра раствора с титром по CaO 0,00300 г/мл.

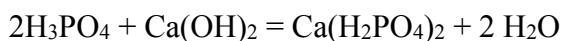
3. Навеску 0,5 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе 100 мл. На титрование 20 мл полученного раствора израсходовали 22 мл раствора гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида натрия и его титр по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, если реакция нейтрализации идет до образования оксалата натрия.

4. Определите объём соляной кислоты с титром 0,003985 г/мл, в котором нужно растворить навеску 0,1576 г карбоната кальция, чтобы на титрование избытка кислоты израсходовали 20 мл раствора гидроксида натрия с титром по CaO 0,003136.

5. Вычислите pH раствора, полученного при добавлении к 20 мл 0,2Н раствора уксусной кислоты 20 мл 0,2Н раствора гидроксида калия.

Вариант 20

1. Вычислите молярные массы эквивалентов кислоты, основания и соли в реакции:



2. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора фосфорной кислоты с массовой долей 49% (плотность 1,33 г/мл).

3. Рассчитайте, какую навеску буре $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на её титрование израсходовать 22 мл раствора соляной кислоты с титром по CaO 0,00400 г/мл.

4. Навеску технического образца карбоната натрия 0,2146 г обработали 50 мл 0,12Н раствора соляной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 18,20 мл 0,14Н раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю карбоната натрия в образце.

5. Рассчитайте pH раствора, полученного при титровании 20,0 мл 0,4Н раствора аммиака 10 мл 0,4Н раствора серной кислоты.

2.5. Метод окислительно-восстановительного титрования

2.5.1. Общая характеристика метода

Окислительно-восстановительное титрование (или редоксометрия) основано на использовании окислительно-восстановительных реакций разного типа.

В качестве титрантов применяют растворы веществ, обладающих окислительными или восстановительными свойствами. По аналитическим характеристикам метод окислительно-восстановительного титрования близок к кислотно-основному, хотя часто скорость реакций сравнительно ниже.

В окислительно-восстановительном титровании вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение потенциала системы. Конечную точку титрования можно определить или потенциометрически (по резкому излому кривой титрования, построенной в координатах V-E), или визуально. Окислительно-восстановительное титрование можно проводить для систем, у которых разность потенциалов между определяемым веществом и титрантом больше 0,20 В. При этом, если разность между реальными потенциалами лежит в пределах 0,20-0,40 В, можно использовать только потенциометрический способ фиксирования точки эквивалентности; если же разность потенциалов больше 0,40 В, довольно надежные результаты можно получить и при визуальной индикации конечной точки титрования.

Если раствор бесцветный или окраска его малоинтенсивна, для визуальной индикации конечной точки титрования используют индикаторы, которые должны изменять окраску вблизи точки эквивалентности. В качестве индикаторов используют органические вещества, обладающие более слабыми, чем реагенты окислительными или восстановительными свойствами. Сильное влияние на работу индикатора оказывает pH раствора. Интервал перехода окраски окислительно-восстановительного индикатора определяется по формуле:

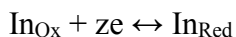
$$\Delta E = \left(E_{\text{инд.}}^0 - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH} \right) \pm 0,059/n$$

где m – число H^+ ; n – число электронов, участвующих в полуреакции; $E_{\text{инд.}}^0$ – потенциал, зависящий от природы вещества.

По механизму действия все индикаторы в методе окислительно-восстановительного титрования делят 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 йода, роданид – ионы реагируют на появление в реакционной системе ионов Fe^{3+} .

2. редокс-индикаторы – окислительно-восстановительные пары, имеющие разную окраску в окисленной и восстановленной форме. Окраска этой группы индикаторов изменяется при достижении определенного значения потенциала системы. В растворах таких индикаторов существует равновесие:



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.

Окислительно-восстановительный индикатор, как и в методе нейтрализации, выбирают на основании кривой титрования. Для титрования следует брать такой индикатор, изменение окраски которого будет включать в себя значение потенциала в точке эквивалентности.

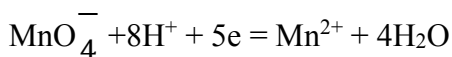
При титровании необходимо учитывать, что процесс перехода электронов между окисленной и восстановленной формами происходит довольно медленно, поэтому скорость титрования, особенно вблизи точки эквивалентности, должна быть невысокой.

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Переход окраски	$E^0_{инд.}$, В
N-фенилантрахиновая кислота	красно-фиолетовый/бесцветный	+1,00
ферроин	бледно-голубой/красный	+1,06
дифениламин	сине-фиолетовый/бесцветный	+0,76

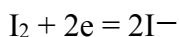
Если титрант является интенсивно окрашенным веществом, то от использования индикатора можно отказаться (безиндикаторное титрование). В этом случае точку эквивалентности определяют по окраске избытка прибавленного рабочего раствора. В зависимости от титранта, используемого в анализе, различают несколько вариантов окислительно-восстановительного титрования.

1. Перманганатометрия использует в качестве титранта перманганат калия $KMnO_4$, который является сильным окислителем. Этот метод используется для определения восстановителей: щавелевой кислоты, Fe^{2+} , HNO_2 , Mn^{2+} , Sn^{2+} и др. (прямым титрованием), некоторых окислителей: NO_3^- , $K_2Cr_2O_7$ (обратным титрованием), многих катионов металлов (титрованием заместителя). Обычно титрование проводят в сильноокислой среде серной кислоты:

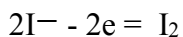


Для титрования применяют раствор $KMnO_4$ концентрацией от 0,02 до 0,1 моль/л. В качестве индикатора используют сам титрант, одна избыточная капля которого окрашивает раствор в розовый цвет.

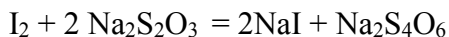
2. Йодометрия использует в качестве титранта раствор йода I_2 , являющийся окислителем (этот вариант метода называется йодиметрическим) или раствор KI , являющийся восстановителем (йодометрический метод). Эти методы основаны на окислительно-восстановительной реакции превращения свободного йода в ионы



или обратно



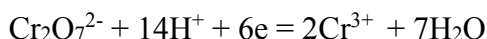
Наиболее распространен второй вариант. Он используется для косвенного определения многих веществ, восстанавливающих KI. При этом выделяется йод I_2 в количестве, эквивалентном количеству определяемого вещества. Выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$



В качестве специфического индикатора на йод в обоих вариантах анализа используют раствор крахмала, который образует с йодом адсорбционный комплекс синего цвета.

Метод йодометрии имеет высокую точность благодаря высокой чувствительности крахмала как индикатора, что позволяет применять титранты меньшей концентрации, чем в других методах.

3. Хроматометрия использует в качестве титранта бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, являющийся окислителем:



Индикаторами могут выступать дифениламиносульфоукислоты. Реакцию проводят в сильноокислой среде, используя обычно серную кислоту.

Этим методом определяют Fe (II), Mn (II), Mn (IV), V (V), Mo (V), ряд анионов, органических веществ и др.

2.5.2. Вычисления в реакциях окисления – восстановления.

Расчет эквивалентной массы вещества

В количественных расчетах используют такую характеристику как *эквивалент* или *молярная масса эквивалента*.

Для вычисления молярной массы эквивалентов соединения, участвующего в окислительно - восстановительной реакции (ОВР), рассчитывают массу данного вещества, соответствующего одному молю электронов в полуреакции.

Эквивалент в ОВР – это такая условная частица вещества, которая отдаёт или присоединяет или каким-либо другим образом эквивалентна одному электрону.

Коэффициенты, которые выражают долю химически эквивалентных частиц (или их количество), называются *факторами эквивалентности* $f_{(ЭКВ)}$.

Таким образом, для определения эквивалента в ОВР следует привести реальную частицу вещества к одному электрону путём умножения на фактор эквивалентности $f_{(ЭКВ)}$:

$$f_{ЭКВ} = \frac{1}{z}$$

где z – число, показывающее, сколько электронов отдаёт или принимает реальная частица в ОВР, число эквивалентности.

Масса одного моля эквивалентов вещества B называется *молярной массой эквивалентов* или *эквивалентной массой* $M_{ЭКВ(B)}$.

Эквивалентная масса равна приведению молярной массы вещества B на фактор эквивалентности $f_{(ЭКВ)}$:

$$M_{ЭКВ(B)} = M_B \cdot f_{(B)} = M_B \cdot \frac{1}{z}$$

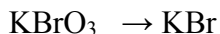
Для полуреакции $Ox + z \cdot e + Cs$ молярная масса эквивалента окислителя равна:

$$M_{ЭКВ(OK)} = M_{(OK)} \cdot f_{(OK)} = \frac{M_{(OK)}}{z}$$

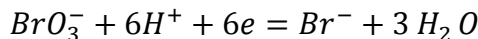
Пример 1

Вычислить молярную массу эквивалента бромата калия в реакции превращения $KBrO_3$ в KBr .

Решение:



Полуреакция восстановления бромат-иона



Тогда молярная масс эквивалента бромата калия будет равна:

$$M_{(ЭКВ)(KBrO_3)} = \frac{M_{(KBrO_3)}}{6} = \frac{167}{6} = 27,83 \text{ г/моль}$$

Расчет результатов титрования

Пример 2

Навеску известняка 0,1602 г растворили в соляной кислоте, после чего кальций осадили в виде оксалата кальция; промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте и оттитровали 20,75 мл раствора перманганата калия, титр которого по карбонату кальция равен 0,006020 г/мл. Рассчитать массовую долю карбоната кальция в известняке.

Решение:

Концентрация перманганата калия выражена через титр по определяемому веществу, т. е. 1 мл раствора перманганата калия соответствует 0,006020 г карбоната кальция; всему же объёму, израсходованному на титрование перманганата, соответствует масса карбоната кальция:

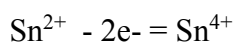
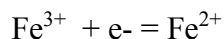
$$m_{(CaCO_3)} = T(KMnO_4)/CaCO_3 \cdot V(KMnO_4) = 0,006020 \cdot 20,75 = 0,1249 \text{ г}$$

Массовая доля карбоната кальция в известняке составляет:

$$\omega(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{m(\text{известняка})} \cdot 100\% = \frac{0,1249}{0,1602} = 77,97\%$$

Расчет окислительно-восстановительных потенциалов

Окислительно-восстановительным титрованием (ОВТ) количественно определяют химические элементы с переменной степенью окисления. В основе ОВТ лежат процессы окисления-восстановления, где окислитель (Ок) восстанавливается, присоединяя электроны, которые отдает восстановитель (Вс). Восстановитель окисляется под действием окислителя. Степень окисления (с.о.) окисляющихся атомов восстановителя повышается, а восстанавливающихся атомов окислителя понижается. Например, в реакции



окислитель Fe^{3+} окисляет Sn^{2+} , восстанавливаясь до Fe^{2+} , а восстановитель Sn^{2+} восстанавливает Fe^{3+} , окисляясь до Sn^{4+}

В реакции окисления-восстановления (РОВ) участвуют две окислительно-восстановительные пары, каждая пара Ок/Вс состоит из окислителя (Ок) и его восстановленной формы (Вс). Так, в реакции (1) участвуют пары: Fe^{3+}/Fe^{2+} и Sn^{4+}/Sn^{2+} , где Fe^{3+} и Sn^{4+} - окислители, а Fe^{2+} и Sn^{2+} - их восстановленные формы. Количественной мерой окислительно-восстановительной способности системы (пары веществ), состоящей из окисленной и восстановленной форм соответствующих соединений, служат величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов $E^0(Ок/Вс)$, измеренных относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю.

Зависимость реальных потенциалов $E(\text{Ок/Вс})$ от природы реагирующих веществ, характеризующейся значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E^0(\text{Ок/Вс})$, от концентрации окислителя $[\text{Ок}]$ и его восстановленной формы $[\text{Вс}]$, от температуры T , от кислотности среды для РОВ с участием H^+ или ОН^- дает уравнение Нернста, которое при $T = 298 \text{ K}$ для полуреакции

$$\begin{aligned} & a \text{ Ок} + z e^- = d \text{ Вс} \\ E(\text{Ок/Вс}) &= E^0(\text{Ок/Вс}) + 0,059/z \cdot \lg [\text{Ок}]^a / [\text{Вс}]^d \end{aligned} \quad (2)$$

где z - число молей электронов, участвующих в полуреакции РОВ;

a, d - коэффициенты в полуреакции.

$$\text{При } [\text{Ок}] = [\text{Вс}] \quad E(\text{Ок/Вс}) = E^0(\text{Ок/Вс}).$$

Значения $E^0(\text{Ок/Вс})$ для полуреакций восстановления приводятся в справочной литературе.

Для полуреакции $a \text{ Ок} + b \text{ H}^+ + z e^- = d \text{ Вс}$ уравнение Нернста

$$E(\text{Ок/Вс}) = E^0(\text{Ок/Вс}) + 0,059/z \cdot \lg [\text{Ок}]^a \cdot [\text{H}^+]^b / [\text{Вс}]^d \quad (3)$$

Анализ процесса титрования и выбор индикаторов проводят на основании кривых титрования, которые строят в координатах: потенциал системы $E(\text{Ок/Вс})$ в вольтах V (или в мВ) - степень оттитрованности f или - объем титранта (в мл). Степень оттитрованности вычисляют по формулам (2.19 - 2.21.)

$$f = n_t / n_0 = C_t \cdot V_t / C_0 \cdot V_0 \quad (4)$$

где V_t - объем титранта, добавленного к моменту титрования, мл;

V_0 - исходный объем титруемого вещества, мл;

C_0 и C_t - молярные концентрации эквивалентов титруемого вещества и титранта, моль/л.

Значения потенциала системы $E(\text{Ок/Вс})$ в каждый момент титрования до и после точки эквивалентности рассчитывают по формулам Нернста. Для РОВ $z_2 \text{ Ок}_1 + z_1 \text{ Вс}_2 = z_2 \text{ Вс}_1 + z_1 \text{ Ок}_2$

- до ТЭ $E(\text{Ок/Вс})$ рассчитывают для полуреакции с участием титруемого вещества $\text{Ок}_1 + z_1 e^- = \text{Вс}_1$ по уравнению Нернста

$$E(\text{Ок}_1/\text{Вс}_1) = E^0(\text{Ок}_1/\text{Вс}_1) + 0,059 / z_1 \cdot \lg [\text{Ок}_1] / [\text{Вс}_1] \quad (5)$$

- а после точки эквивалентности - для полуреакции титранта

$\text{Вс}_2 - z_2 e^- = \text{Ок}_2$ по уравнению Нернста

$$E(\text{Ок}_2/\text{Вс}_2) = E^0(\text{Ок}_2/\text{Вс}_2) + 0,059 / z_2 \cdot \lg [\text{Ок}_2] / [\text{Вс}_2] \quad (6)$$

Каждый участник полуреакций может быть титрантом или титруемым веществом.

Если титруемое вещество - восстановитель, то:

- до точки эквивалентности потенциал системы:

$$E(\text{Ок}_1/\text{Вс}_2) = E^0(\text{Ок}_1/\text{Вс}_1) + 0,059 / z_1 \cdot \lg f / (1 - f) \quad (7)$$

- потенциал после точки эквивалентности:

$$E(\text{Ок}_2/\text{Вс}_2) = E^0(\text{Ок}_2/\text{Вс}_2) + 0,059 / z_2 \cdot \lg (f - 1) \quad (8)$$

Если титруемое вещество - окислитель, то:

- до точки эквивалентности

$$E(\text{Ок}_1/\text{Вс}_1) = E^0(\text{Ок}_1/\text{Вс}_1) + 0,059 / z_1 \cdot \lg (1 - f) / f \quad (9)$$

- после точки эквивалентности:

$$E(\text{Ок}_2/\text{Вс}_2) = E^0(\text{Ок}_2/\text{Вс}_2) + 0,059 / z_2 \cdot \lg 1 / (f - 1) \quad (10)$$

В точке эквивалентности потенциал рассчитывают по формуле

$$E_{\text{ТЭ}} = [z_1 \cdot E^0(\text{Ок}_1/\text{Вс}_1) + z_2 \cdot E^0(\text{Ок}_2/\text{Вс}_2)] / (z_1 + z_2) \quad (11)$$

Для симметричных кривых $z_1 = z_2$ и потенциал равен:

$$E_{ТЭ} = [E^0(\text{Ок}_1/\text{Вс}_1) + E^0(\text{Ок}_2/\text{Вс}_2)] / 2 \quad (12)$$

На кривой титрования наблюдается скачок титрования, внутри которого лежит ТЭ. Скачок титрования - это изменение потенциала окислительно-восстановительной системы в пределах допустимой погрешности измерения количества определяемого вещества. Погрешность принято определять в процентах по отношению к исходному количеству титруемого вещества $n_0(\text{В})$. Поэтому кривые титрования удобно строить в координатах $E - f$.

Допустимую погрешность титрования принимают обычно равной

$\pm 0,1 \%$ или $\pm 1 \%$ от исходного количества $n_0(\text{В})$, что соответствует скачку титрования в пределах $f = (99,9 - 100,1) \%$ или $f = (99,0 - 101,0) \%$.

Отношение концентраций веществ пропорционально отношению их мольных долей. Поэтому выражения $[\text{Ок}_2] / [\text{Вс}_2]$ и $[\text{Ок}_1] / [\text{Вс}_1]$ в уравнениях (5) и (6) могут быть заменены соответственно на $1 / (f - 1)$ и $(1 - f) / f$. Потенциал системы в ходе титрования вычисляют по уравнениям (2) - (12).

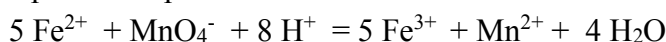
Пример 3

Вычислить окислительно-восстановительные потенциалы в процессе титрования 50 мл 0,1Н раствора соли железа (II) 0,1Н раствором перманганата калия при добавлении:

- 1) 49,00 мл;
- 2) 50 мл;
- 3) 51 мл раствора KMnO_4 .

Решение:

Уравнение реакции:



Количество соли железа (II), взятого для титрования равно:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{Fe}^{2+}) = 0,1 \cdot 50 = 5 \text{ ммоль-экв.}$$

Количество добавленного перманганата калия равно:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 49 = 4,9 \text{ ммоль-экв.} < n(\text{Fe}^{2+})$$

Для полуреакции $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$ потенциал вычислим по формуле Нернста:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

Концентрация Fe^{2+} равна:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5,0 - 4,9 = 0,1 \text{ ммоль}$$

Концентрация образовавшегося железа (III) равна:

$$[\text{Fe}^{3+}] = n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = 4,9 \text{ ммоль}$$

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 4,9 / 0,1 = 0,87 \text{ В.}$$

Количество добавленного перманганата калия равно

$$n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 50 = 5,0 \text{ ммоль} = n_{\text{ЭК}}(\text{Fe}^{2+}),$$

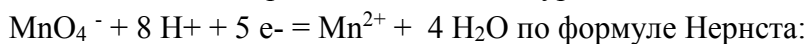
т.е. достигнута точка эквивалентности. Потенциал $E_{\text{ЭК}}$ рассчитаем по уравнению (12):

$$E_{\text{ТЭ}} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 5 \cdot E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) / 6 = 0,77 + 5 \cdot 1,51 / 6 = 1,39 \text{ В.}$$

Количество добавленного перманганата калия равно:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 51 = 5,1 \text{ ммоль} > n_{\text{ЭК}}(\text{Fe}^{3+}),$$

значит, потенциал рассчитаем для полуреакции



$$E_2 = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 0,059 \cdot \lg [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$

Концентрация перманганат-иона равна:

$$[\text{MnO}_4^-] = n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) - n_{\text{ЭК}}(\text{Fe}^{2+}) = 5,1 - 5,0 = 0,1 \text{ ммоль}$$

Концентрация Mn^{2+} равна:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{Mn}^{2+}) = 0,1 \cdot 50 = 5,0 \text{ ммоль}$$

$$E_1 = 1,51 + 0,059 / 5 \cdot \lg 0,1 / 5 = 1,49 \text{ В.}$$

2.6. Лабораторная работа. Перманганатометрия

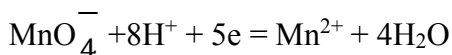
Цель работы:

- ознакомление с методикой определения содержания железа в соли Мора;
- расчет массы железа в растворе.

1. Сущность метода

Основные теоретические положения

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



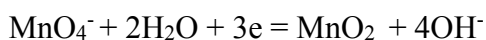
Этому редокс-переходу отвечает редокс-потенциал с одним из самых больших значений $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51\text{В}$, что открывает широкие возможности для титрования восстановителей с меньшим значением редокс-потенциала.

В соответствии с приведенной реакцией эквивалентом перманганат-иона является его пятая часть, а молярная масса эквивалента перманганата калия равна пятой части его молярной массы:

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

В кислой среде точку эквивалентности (или момент эквивалентности МЭ) определяют по изменению окраски анализируемого раствора на розовую от одной избыточной капли рабочего раствора KMnO_4 . Этот внешний эффект объясняется тем, что в МЭ окислительно-восстановительная реакция закончилась, поэтому добавленные с избытком титранта красно-фиолетовые ионы MnO_4^- , не восстанавливаясь до бесцветных Mn^{2+} , окрашивают титруемый раствор в бледно-розовый цвет.

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



$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,59\text{В.}$$

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

Образование осадка MnO_2 в титруемом растворе затрудняет наблюдение за переходом окраски раствора, и фиксировать момент эквивалентности в этом случае довольно трудно.

В количественном анализе перманганатометрически определяют:

- 1) прямым титрованием – восстановители: железо(II), щавелевую кислоту и её соли, альдегиды, фармакопейные препараты, такие как раствор пероксида водорода, железо восстановленное и др.;
- 2) обратным титрованием – окислители: железо (III), нитраты, дихромат;
- 3) методом замещения или обратного титрования определяют катионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.

Основным достоинством метода перманганатометрии является его точность, что связано с возможностью титриметрического определения веществ-восстановителей без применения индикаторов для регистрации окончания титрования. В этом случае конечная

точка титрования (КТТ) совпадает с моментом эквивалентности (МЭ). Перманганатометрия, как безиндикаторный метод, не имеет индикаторной погрешности, связанной с тем, что необходимо перетитрование анализируемого раствора раствором титранта для изменения окраски индикатора.

Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия

Стандартный раствор перманганата калия можно приготовить следующим образом:

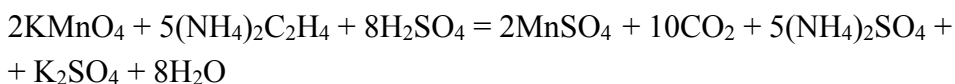
1) методом стандарт-титра;

2) методом разбавления концентрированного раствора с последующей установкой его точной концентрации. Последнее связано с тем, что баночный препарат перманганата калия контактирует с окружающей средой, легко изменяется под влиянием восстановителей (аммиака, органических веществ, попадающих в воду с пылью) и, в результате этого, обычно содержит примеси продуктов восстановления (например MnO_2). Поэтому концентрация раствора $KMnO_4$ в первое время после приготовления несколько уменьшается.

Следовательно, приготовить титрованный раствор перманганата методом точной навески нельзя. Титр такого раствора необходимо устанавливать не ранее, чем через 7-10 дней после приготовления раствора.

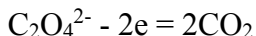
Для установления концентрации $KMnO_4$ в качестве исходных веществ используют щавелевую кислоту или её соли, которые при хранении более устойчивы ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2H_4 \cdot H_2O$), As_2O_3 и др.

Перманганат калия реагирует с оксалатом аммония в серно-кислой среде по уравнению:



Для ускорения реакцию проводят при нагревании.

Оксалат-ион окисляется до диоксида углерода



Молярная масса эквивалента оксалата аммония равна $M/2$, т.к. из полуреакции видно, что оксалат-ион отдает два электрона.

$$M_{\text{экв.}} = [(NH_4)_2C_2H_4 \cdot H_2O] = \frac{142,11}{2} = 71,06 \text{ г/моль}$$

Раствор оксалата аммония готовят по точной навеске. (В данной работе выдается приготовленный раствор.)

2. Реактивы, посуда, оборудование

- *реактивы*: перманганат калия $KMnO_4$, оксалат аммония $(NH_4)_2C_2H_4$, 2Н раствор серной кислоты H_2SO_4 ; соль Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$; дистиллированная вода;

- *лабораторная посуда*: пипетки на 10 мл; конические колбы; бюретки; мензурки; мерные цилиндры; воронки;

-*оборудование*: плитки электрические.

3. Ход определения

Для установления молярной концентрации эквивалента $KMnO_4$ (нормальности) используем метод пипетирования.

1. В колбу для титрования отмерьте пипеткой аликвотную часть (10 мл) приготовленного раствора оксалата и 20-25 мл 2Н раствора серной кислоты, нагрейте раствор до $\approx 80^\circ C$ (**не кипятить!**).

2. Бюретку заполните раствором $KMnO_4$.

3. К горячему раствору оксалата аммония приливайте медленно, по каплям раствор $KMnO_4$ (каждую следующую каплю после обесцвечивания предыдущей) до появления

бледно-розовой окраски (от одной избыточной капли перманганата калия), не исчезающей в течение 2-3 минут.

Реакция между ионами MnO_4^- и $C_2O_4^{2-}$ автокаталитическая, её катализатором являются ионы Mn^{2+} , образующиеся в ходе реакции. Поэтому первые капли раствора $KMnO_4$ обесцвечиваются довольно медленно. Но по мере образования ионов Mn^{2+} дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Следует уловить момент, когда одна капля перманганата калия окрасит весь раствор в не исчезающий в течение приблизительно 1 мин. бледно-розовый цвет.

4. Титрование повторите три раза (минимум) и вычислите средний объём перманганата калия, затраченного на титрование.

5. Результаты запишите в таблицу

Реагент	Объём реагента, мл				Концентрация реагента
	1	2	3	средний	
$(NH_4)_2C_2O_4$					
$KMnO_4$					

6. Концентрацию раствора перманганата калия вычислите по формуле:

$$C_{\text{э.кв.}} = \frac{C_{\text{э.кв.}[(NH_4)_2C_2O_4]} \cdot V[(NH_4)_2C_2O_4]}{V_{\text{ср.}}(KMnO_4)}, \text{ моль/л}$$

В соответствии с ГОСТом концентрацию раствора следует рассчитывать с точностью до четырех значащих цифр.

4. Контрольная задача

Определение содержания железа (II) в соли Мора



Методика эксперимента

При титровании раствором перманганата калия соли Мора идет реакция
 $2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$

1. К исследуемому раствору соли Мора добавьте 10 мл 2Н раствора серной кислоты и оттитруйте раствором перманганата калия до появления розовой окраски от одной избыточной капли титранта.

Титрование производится на холоде во избежание окисления железа (II)!

2. Запишите объём $KMnO_4$, пошедший на титрование соли Мора:

$$V_{(KMnO_4)} = \dots \text{мл}$$

3. Вычислите титр раствора $KMnO_4$ по железу

$$T_{\frac{KMnO_4}{Fe}} = \frac{C_{\text{э.кв.}}(KMnO_4) \cdot M_{\text{э.кв.}}(Fe)}{1000},$$

где $M_{\text{э.кв.}}(Fe) = M_{(Fe)} = 55,85 \text{ г/моль}$.

4. Определите массу железа в соли Мора:

$$m_{\text{оп.}}(Fe) = T_{KMnO_4/Fe} \cdot V_{(KMnO_4)}$$

5. Проверьте результат у преподавателя ($m_{\text{ист.}}$) и вычислите относительную ошибку определения

$$\frac{m_{\text{ист.}}(Fe) - m_{\text{оп.}}(Fe)}{m_{\text{ист.}}(Fe)} \cdot 100\%$$

5. Контрольные вопросы

1. Перечислите основные методы титрования с использованием окислительно-восстановительной реакции (редоксиметрии)?

2. С чем связано название каждого метода редоксиметрии?

3. Какие растворы являются стандартными, какие вещества можно количественно определить редоксиметрически? Приведите примеры из лабораторного практикума.
4. Какие ОВР являются автокаталитическими? Приведите пример.
5. Какой окислительно-восстановительный потенциал называют стандартным?
6. Какую зависимость выражает уравнение Нернста?
7. Какие факторы и как влияют на величину окислительно-восстановительного потенциала?
8. Каковы преимущества перманганатометрии перед остальными редоксиметрическими методами?
9. Как приготовить стандартный раствор перманганата калия. Почему его фактор эквивалентности различен при проведении реакций титрования в кислой, щелочной и нейтральной средах?
10. В каких условиях проводят перманганатометрическое определение ионов железа(II)?

**2.7. Задачи для самостоятельного решения.
Окислительно-восстановительное титрование**

Задача №1

Определить эквивалентную массу вещества А в предлагаемой реакции:

№ варианта	Вещество А	Уравнение реакции
1	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
2	H_2O_2	$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{O}_2 + \text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Написать реакцию тиосульфата с йодом I_2
4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2 \uparrow$
5	K_2CrO_4	В реакциях окисления-восстановления
6	MnO_2	$\text{Cr}^{3+} + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
7	KClO_3	$\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl}$
8	Углерод (С)	$\text{C} + \text{HNO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
9	Cr_2O_3	При окислении оксида в Na_2CrO_4
10	Окислитель в реакции	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 = 3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
11	Азот	При окислении $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$
12	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
13	H_2S	$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$
14	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$5[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
15	Sn	При $\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4$
16	Fe	При окислении $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
17	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	В реакции превращения дихромата $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в CrCl_3
18	H_3AsO_3	При окислении $\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$
19	BrO_3^-	$\text{BrO}_3^- + 2\text{I}^- + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
20	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	В реакции с KMnO_4 в кислой среде

Задача №2

2.1 Навеску технического сульфита натрия массой 0,4680 г прибавили к 100 мл 0,1N раствора йода I_2 . Избыток йода оттитровали 42,4 мл раствора тиосульфата натрия с титром по меди $T(\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Cu}) = 0,006215$ г/мл. Вычислите массовую долю (%) сульфита в образце.

2.2 Сульфит натрия 0,3595 г растворили в произвольном объёме воды. Полученный раствор оттитровали рабочим раствором йода ($T = 0,01142$ г/мл) в количестве 28,65 мл. Вычислите массовую долю (%) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в образце.

2.3 Для анализа стали на содержание хрома навеску 1,017 г растворили и окислили. На восстановление полученной хромовой кислоты израсходовали 40,0 мл раствора соли Мора. На титрование избытка восстановителя израсходовали 5,02 мл 0,02394N раствора KMnO_4 . При этом 10 мл раствора соли Мора эквивалентны 9,63 мл раствора перманганата калия. Определите массовую долю (%) хрома в образце.

2.4 Сульфид натрия массой 0,9432 г растворили в мерной колбе ёмкостью 200 мл. На титрование 20 мл этого раствора расходуется 15,42 мл 0,1204N рабочего раствора йода. Вычислите массовую долю (%) Na_2S в образце.

2.5 Железный купорос массой 15,9900 г растворили в мерной колбе ёмкостью 500 мл. На титрование 25 мл раствора расходуется 27,80 мл раствора перманганата калия ($T = 0,003218$ г/мл). Вычислите массовую долю (%) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

2.6 Навеску фенола 2,4560 г растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл, доводят до метки водой. Отбирают 10 мл анализируемого раствора, добавляют 45,0 мл 0,1N раствора йода и выдерживают до полного завершения реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{I}_3\text{OH} + 3\text{HI}$. Непрореагировавший йод титруют 17,65 мл 0,09906M раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определите массовую долю фенола в образце.

2.7 На титрование 25,00 мл 0,05M раствора $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ расходуется 24,50 мл раствора KMnO_4 . Вычислите $C_B(\text{KMnO}_4)$ и титр $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$.

2.8 Для определения иодного числа, показывающего, сколько миллиграммов йода присоединяется к 1г масла, навеску подсолнечного масла 0,1335 г растворили в спирте и смешали с 25,0 мл рабочего раствора йода. На титрование остатка йода израсходовали 7,30 мл 0,01M раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 25,0 мл раствора йода реагируют с 20,9 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислите иодное число образца.

2.9 Для определения хрома в образце стали 1,252 г её растворили, хром окислили до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. К полученному раствору добавили 12 мл 0,1N раствора сульфата железа (II), избыток которого оттитровали 8 мл 0,05N раствора KMnO_4 . Вычислите массовую долю хрома в стали.

2.10 Навеска образца железной проволоки 1,0230 г растворена без доступа воздуха в серной кислоте. Раствор разведён до метки в мерной колбе объёмом 250 мл. На титрование 25 мл полученного раствора расходуется 17,8 мл раствора KMnO_4 . Вычислите массовую долю железа в образце, если $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,005629$ г/мл.

2.11 Вычислите массу сплава, содержащего 25% меди, чтобы после переведения его в раствор и обработки KI на титрование выделившегося йода затратилось 25 мл 0,1N раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2.12 Хлорат калия массой 2,1510 г растворили в мерной колбе на 250 мл, затем 25 мл полученного раствора обработали 45,00 мл 0,1320N раствора соли Мора. На титрование избытка соли Мора израсходовали 17,50 мл 0,1200N раствора перманганата калия. Вычислите массовую долю KClO_3 в образце.

2.13 Какую массу руды, содержащей около 60% Fe_2O_3 , следует взять для анализа, чтобы после соответствующей обработки на титрование полученной соли железа (II) израсходовать 20,00 мл 0,1N раствора KMnO_4 ($f_{\text{э.кв.}} = 1/5$).

2.14 Навеску стали массой 0,2548 г с содержанием марганца 1,09% растворили, окислили марганец до MnO_4^- и оттитровали 18,50 мл раствора Na_3AsO_3 . Рассчитайте нормальность раствора Na_3AsO_3 и его титр по марганцу.

2.15 К раствору, содержащему 0,1510 г технического KClO_3 , прилили 100 мл 0,0985N FeSO_4 , избыток которого оттитровали 48,6 мл 0,0532N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Вычислите массовую долю KClO_3 в образце ($\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$).

2.16 Рассчитайте степень чистоты (в %) пробы, загрязненной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, если для титрования 0,4 г этого вещества требуется 28,6 мл раствора KMnO_4 , 1 мл которого содержит 5,98 мг KMnO_4 .

2.17 Навеска 0,34 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворена в произвольном объеме воды. Раствор после подкисления титруют 0,2N раствором KMnO_4 . Хватит ли 25 мл раствора KMnO_4 на это титрование?

2.18 Навеска 0,1627 г образца известняка растворена в кислоте. Из полученного раствора кальций осажден в виде оксалата. Осадок отфильтрован, промыт и растворён в соляной кислоте. На титрование полученного раствора потребовалось 31,42 мл раствора KMnO_4 , в 1 мл которого содержится 0,002930 г KMnO_4 . Вычислите массовую долю CaO известняке.

2.19 При определении MnO_2 в руде – пиролюзите - пробу массой 0,5261 г обработали 0,7049 г чистого $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в кислой среде. После завершения реакции потребовалось 30,5 мл 0,0216M KMnO_4 для титрования избытка $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Рассчитайте массовую долю MnO_2 в руде.

2.20 К раствору KClO_3 прибавили 50 мл 0,1048N FeSO_4 , избыток которого оттитровали 20 мл 0,0945N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Вычислите массу KClO_3 в растворе.

Задача №3

При титровании к объему V_1 мл раствора вещества А с молярной концентрацией эквивалента C_1 добавили раствор вещества В с молярной концентрацией эквивалента C_2 . Рассчитайте потенциал в точках, соответствующих добавленному объему раствора В: а) 25 мл, б) 50 мл, в) 51мл.

Данные к задаче №3

№ варианта	Вещество А	V_1 ,мл	C_1 , моль/л	Вещество В	C_2 , моль/л	Примечание
1	VCl_2	50	0,10	SnCl_4	0,10	$\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$
2	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	50	0,10	CrCl_2	0,10	$\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
3	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	50	0,10	TiCl_3	0,10	
4	FeCl_3	50	0,10	SnCl_2	0,10	
5	UCl_4	50	0,01	KMnO_4	0,01	$\text{U}^{4+} \rightarrow \text{UO}^{2+}$
6	SnCl_2	50	0,01	FeCl_3	0,01	
7	TiCl_2	50	0,01	SnCl_4	0,01	$\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$
8	FeCl_2	50	0,10	KMnO_4	0,10	
9	FeCl_2	50	0,10	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,10	
10	TiCl	50	0,10	GeCl_4	0,10	$\text{Ti}^{+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ $\text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{3+}$
11	FeCl_2	50	0,1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,1	
12	TiCl_3	50	0,1	VCl_3	0,1	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{+}$
13	UCl_4	50	0,1	KMnO_4	0,1	pH<7
14	TiCl_2	50	0,1	SnCl_4	0,1	$\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$
15	TiCl	50	0,1	GeCl_4	0,1	$\text{Ti}^{+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ $\text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{3+}$
16	FeCl_3	50	0,01	SnCl_2	0,01	
17	FeCl_2	50	0,1	GeCl_4	0,1	$\text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{3+}$
18	TiCl_3	50	0,1	KMnO_4	0,1	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{TiO}^{2+}$ pH<7
19	HNO_2	50	0,1	KMnO_4	0,1	pH>7
20	MnSO_4	50	0,1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,1	pH<7

3. РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Оборудование и реактивы

Лабораторная посуда. Посуда для количественного анализа

Для количественного анализа применяют:

а) для титриметрических определений используют мерные колбы (100, 200, 250, 500 и 1000 мл (см³)), пипетки (25-50 мл), конические колбы для титрования, маленькие воронки для наливания растворов в бюретку, капельные пипетки, стаканы;

б) при гравиметрических определениях нужны колбы, стаканы, воронки для титрования, бюксы, ступки для измельчения проб, фарфоровые чашки и тигли, эксикатор, промывалки, часовые стекла, стеклянные палочки с резиновыми наконечниками.

Чистота посуды имеет особое значение, поэтому посуду для анализа тщательно промывают после каждого употребления.

Эффективным средством очистки стекла и фарфора является хромовая смесь – (дихромат + серная кислота), которую готовят растворением 20-30 г измельченного дихромата калия или натрия в 1 дм³ (1л) концентрированной серной кислоты. Очищающая способность этой жидкости заключается в её окислительном действии. Безводная смесь может реагировать с органическими веществами даже со взрывом, о чем необходимо помнить при обработке сосудов с неизвестным содержимым. При разбавлении хромовая смесь теряет свои свойства. Хранят данную жидкость в толстостенных закрытых сосудах. Смесь становится непригодной для работы, если она приобретает зеленый цвет (хром восстановлен).

Посуду высушивают на сушильной доске или в сушильном шкафу.

Мерная посуда и правила работы с ней

Точность объёмных определений зависит от многих факторов. Большое значение имеют химические свойства определяемого вещества, применяемых индикаторов, веществ, образующихся в результате реакции, а также точность измерения объёма, так как ошибки в измерении этой величины обуславливают ошибки в расчете результатов анализа.

В Международной системе единиц (СИ) в качестве единицы объёма принят кубический метр (м³) и его дольные части: кубический дециметр (1 дм³ = 0,01 м³), кубический сантиметр (1 см³ = 0,001 дм³ = 0,000001 м³). Объём и вместимость измеряют также в литрах (л) и его долях – миллилитрах. 1 мл = 0,001л; 1 л = 1,000028 дм³; 1 мл = 1,000028 см³. На практике обычно этой разницей пренебрегают и считают 1 л равным 1 дм³, а 1 мл - 1 см³.

При измерении объёмов необходимо помнить общее правило измерений:

- чем меньше измеряемая величина, тем больше будет относительная ошибка при одной и той же абсолютной ошибке.

Поэтому малые объёмы не стоит измерять большими измерительными сосудами.

Для точного измерения объёмов растворов применяют специальную мерную посуду: бюретки, пипетки, мерные колбы. Для приблизительного измерения объёмов применяют цилиндры и мензурки.

Общие правила работы с мерной посудой:

1. Для выполнения точных аналитических работ объём мерной посуды должен быть проверен (определяют массу чистой воды (m), заполняющей указанный на посуде объём и вылитой из неё). Измерив температуру воды, по таблице находят её плотность (ρ) и рассчитывают истинный объём V_{ист.} по формуле:

$$V_{\text{ист.}} = \frac{m}{\rho}$$

Вместимость бюретки проверяют с интервалами 5 и 10 мл. Полученные данные записывают в таблицу и на их основе строят кривую поправок для любого объёма бюретки.

При проверке вместимости мерной посуды взвешивание воды повторяют 2-3 раза, для расчетов берут среднее значение.

2. Перед заполнением бюретки и пипетки нужным раствором их предварительно дважды ополаскивают этим раствором.

3. При установлении уровня раствора на нулевом делении бюретки, на метке колбы или пипетки глаза наблюдателя находятся на уровне нижнего мениска для светлых и верхнего для темных растворов.

4. Не измеряют объём горячей жидкости.

5. При каждом титровании заполняют бюретку до нулевого деления, следят за отсутствием пузырьков воздуха.

6. Перед началом титрования определяют средний объём одной капли. Для этого по бюретке замеряют объём, который занимают 100 капель воды. Объём одной капли будет равен одной сотой измеренного объёма.

7. Заполнять пипетку ядовитыми жидкостями, концентрированными кислотами и щелочами необходимо с помощью резиновой груши.

8. Жидкость из пипетки выдувать нельзя.

Примеры градуировки мерной посуды.

Пример 1

Определить истинную вместимость пипетки на 25 мл, если при градуировке оказалось, что она вмещает 24,920 г воды. Измерения проводились при 17°C.

Решение:

- при 17°C плотность воды $\rho = 0,99774$ г/мл, поэтому истинная вместимость пипетки будет $V_{\text{ист}} = 24,920/0,99774 = 24,98$ мл.

Пример 2

Объём 100 капель оказался равным 4,30 мл. Определить истинный объём раствора, пошедшего на титрование, если отсчет по бюретке равен 19=0,25 мл и раствор перетитрован на каплю.

Решение:

- объём одной капли раствора равен $4,3/100 = 0,043$ мл. Тогда истинный объём раствора, пошедший на титрование: $10,25 - 0,043 = 10,21$ мл.

Реактивы

Отечественная промышленность выпускает химические реактивы следующих квалификаций: технические (т.), чистые (ч.), чистые для анализа (ч.д.а.), химически чистые (х.ч.), спектрально чистые (сп.ч., примеси $10^{-3} - 10^{-5}\%$) и особо чистые (о.ч., примеси $10^{-5} - 10^{-10}\%$).

В технических и чистых много примесей (основного вещества в технических < 95%, в чистых >98%, в чистых для анализа -99%, в химически чистых 99,9%). Реактивы особой чистоты, содержащие неорганические примеси, маркируются еще двумя числами. Первое число показывает число контролируемых примесей, второе – отрицательный логарифм показателя содержания каждой примеси. Например, реактив, имеющий марку ос.ч.11-4, содержит 11 контролируемых примесей с суммарным содержанием примесей не более $9,9 \cdot 10^{-4}\%$.

Реактивы берут только пипетками, которые возвращают в ту же склянку.

В полумикроанализе (масса навески 0,01 – 0,1 г) чаще применяют 0,5Н растворы солей и 1-2Н растворы щелочей и кислот. Каждый студент должен уметь приготовить разбавленный раствор кислоты или основания из концентрированного.

Пример 3

Какой объём концентрированной серной кислоты необходимо взять для приготовления 1 литра 2Н раствора этой кислоты?

Решение:

- концентрация 96% -ной H_2SO_4 равна 18 моль/л или 36Н. Искомый объём V_2 найдем из соотношения: $V_1 \cdot C_{1(эқв)} = V_2 \cdot C_{2(эқв)}$ (закон эквивалентов):

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot C_1}{C_2} = \frac{1000 \cdot 2}{36} = 55 \text{ (мл)}$$

Цилиндром отбирают 55 мл H_2SO_4 (конц.), растворяют в воде и объём доводят до 1000 мл. При разбавлении надо вливать кислоту в воду!

Следует избегать загрязнения реактивов. Взятый в избытке реактив не возвращают обратно в склянку.

Твердые вещества отбирают чистым и сухим шпателем.

Жидкий реактив не отбирают из общей бутылки. Его наливают в маленький стаканчик, который предварительно споласкивают этим же раствором. Если реагента мало, его берут из общей склянки чистой сухой пипеткой, которую держат в той же склянке и не пользуются в других целях.

Пробки, закрывающие склянки с реактивами, нельзя класть на стол или в другие места, где они могут загрязниться. Их держат в руках или кладут на чистый лист бумаги (отдельный для каждой пробки).

Техника выполнения титриметрических определений

В титриметрических методах анализа для измерения объёмов растворов необходимо знать правила работы с мерной посудой (см. выше). Кроме того, необходимы правильно приготовленные стандартные растворы (растворы с точной концентрацией).

Правила титрования

1. Перед каждым титрованием бюретку заполнить до нулевой отметки.
2. Титр стандартных растворов устанавливают по стандартным образцам тем объектов, к которым относится анализируемая проба.
3. При установке титров растворов и определении содержания заданного компонента объёмными методами проводят не менее трех параллельных определений, чтобы результаты титрований расходились не больше чем на 0,1 -0,2 %.
4. Окраску индикатора в момент окончания титрования анализируемого раствора нужно сравнить с окраской так называемых свидетелей – растворов того же состава, объёма и цвета, что и анализируемый раствор в конце титрования.
5. При титровании нужно применять как можно меньше индикатора.

Техника выполнения гравиметрических определений

Гравиметрические определения проводят следующим образом.

1. Берут навеску вещества и растворяют её.
2. Осаждение вещества, ионов проводят в стаканах. После прибавления осадителя раствор перемешивают стеклянной палочкой с резиновым наконечником, избегая разбрызгивания и стараясь не касаться палочкой стенок и дна стакана. Палочку до конца анализа надо держать в стакане. Осадку дают отстояться и добавляют ещё несколько капель осадителя (проба на полноту осаждения). Осаждение полное, если не появляется муты.
3. После выпадения кристаллического осадка стакан накрывают часовым стеклом и оставляют на несколько часов или выдерживают 1-2 часа при небольшом нагревании. Если осадок аморфный, его фильтруют сразу.
4. Осадки декантируют, т.е. сливают раствор с осадка, не взмучивая его, по стеклянной палочке. Резиновым наконечником снимают частицы осадка, прилипшие к стенкам и дну

стакана. Фильтр складывают так, чтобы между ним и стенками воронки не было пузырьков воздуха. Носик воронки должен касаться стенок стакана, в который сливают фильтрат. Фильтр не должен доходить до края воронки на 0,5 – 1,0 см, а жидкость – до краёв фильтра. Горячие растворы фильтруют через складчатые фильтры.

5. Промывают осадок на фильтре с помощью промывалки большим числом числом маленьких порций промывной жидкости, направляя её струю на верхнюю боковую поверхность фильтра. Затем делают пробу на полноту промывания. Оставлять непромытый осадок нельзя.

6. Осадок на фильтре (воронку накрывают бумагой) высушивают в сушильном шкафу \approx 20 – 30 мин при 90 -100°C.

Высушенный осадок вместе с фильтром помещают в тигель, прокаленный до постоянной массы, и озоляют над пламенем горелки, не допуская загорания. Тигель помещают в муфельную печь и прокаливают при заданной температуре 15 -20 мин., затем для охлаждения его переносят в эксикатор и оставляют на 30 -35 мин., после чего взвешивают.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа:[Электронный ресурс] Учебное пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть.-2 изд.,-М.: Инфра-М; Мн.: Нов.знание, 2011.-542с. : ил.; 60*90 1/16.- (Высшее образование).- Режим доступа : <http://znanium.com/bookread.php?book=255394>.- Заглавие с экрана.- (п) ISBN 978-5-16-004685-3, 800 экз.
2. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч.1. Химические методы анализа: Практикум / В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. – Самара: Самар. Гос. техн. ун-т, 2011. -228 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн.1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа:Учеб. для студ. Вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. -368 с.: ил.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии. В 2 томах. Учебник. М.: Техносфера, 2003.
5. Основы аналитической химии. Учебник в 2-х кн./ Под ред. Ю.А.Золотова М: высшая школа, 2000.
6. Посыпайко, В.И. Химические методы анализа: Учеб. пособие для хим.-технол. вузов/В.И. Посыпайко, Н.А. Козырева, Ю.П. Логачёва.-М.: Высш. шк., 1989. - 448 с.: ил.
7. Растворы электролитов и неэлектролитов: учеб. пособие / Махоткина Е.С., Шубина М.В., Крылова С.А. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос.техн.ун-та им.Г.И.Носова, 2012. – 91 с.
8. Растворы: учеб. пособие / Махоткина Е.С., Шубина М.В. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос.техн.ун-та им.Г.И.Носова, 2006. - 67 с.

Учебное текстовое электронное издание

**Махоткина Елена Станиславовна
Шубина Марианна Вячеславовна**

КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

0,94 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2016 год
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра физической химии и химической технологии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru