

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова»

С.А. Крылова, З.И. Костина, И.В. Понурко

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Магнитогорск
2017

УДК 543.2(075)
ББК 24.46
К 85

Рецензенты:

Заведующий кафедрой математики и естествознания
НФ НИТУ «МИСиС»,
кандидат педагогических наук
А.В. Швалева

Начальник отд. КХП ЦЛК ОАО «ММК»,
кандидат технических наук
Е.Н. Степанов

Крылова, С.А.
К 85 **Аналитическая химия. Количественные методы химического анализа:** учеб. пособие / С.А. Крылова, З.И. Костина, И.В. Понурко. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2017. 115 с.

Пособие включает в себя многовариантные контрольные задания по классическим количественным методам химического анализа: гравиметрии, кислотно-основному, окислительно-восстановительному и комплексонометрическому титрованию; содержит краткое изложение теоретических основ методов, примеры расчетных заданий и контрольные вопросы для подготовки к зачету и экзамену.

Составлено в соответствии с программой обучения в высших учебных заведениях по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов заочной формы обучения направления подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология».

УДК 543.2(075)
ББК 24.46

© Магнитогорский государственный
технический университет
им. Г.И. Носова, 2017
© Крылова С.А., Костина З.И.,
Понурко И.В., 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	6
1.1. Основные понятия и определения метода осаждения.....	6
1.2. Условия образования и растворения осадков	9
1.3. Примеры расчетов в гравиметрии	11
1.4. Задачи для самостоятельного решения	16
1.5. Контрольные вопросы	21
2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	22
2.1. Основные понятия и определения титриметрических методов анализа.....	22
2.1.1. Классификация титриметрических методов анализа	23
2.1.2. Стандартные и стандартизованные растворы.....	24
2.1.3. Кривые титрования	24
2.2. Кислотно-основное титрование.....	26
2.2.1. Кислотно-основные индикаторы	26
2.2.2. Расчет кривых кислотно-основного титрования	28
2.2.3. Факторы, влияющие на величину скачка титрования.....	39
2.2.4. Титрование многоосновных кислот и оснований.....	39
2.2.5. Индикаторные погрешности	43
2.2.6. Расчет результатов анализа	45
2.2.7. Задачи для самостоятельного решения	51
2.2.8. Контрольные вопросы	58
2.3. Окислительно-восстановительное титрование	59
2.3.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций	59
2.3.2. Методы и индикаторы окислительно-восстановительного титрования	61
2.3.3. Расчет кривых окислительно-восстановительного титрования	65
2.3.4. Примеры решения расчетных заданий	67
2.3.5. Задачи для самостоятельного решения	73
2.3.6. Контрольные вопросы	75
2.4. Комплексонометрическое титрование	76
2.4.1. Индикаторы для комплексонометрии	79
2.4.2. Кривые комплексонометрического титрования	81
2.4.3. Методы комплексонометрического титрования.....	82
2.4.4. Примеры решения расчетных заданий	83
2.4.5. Задачи для самостоятельного решения	88
2.4.6. Контрольные вопросы	91
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	93
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	94
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	112

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования входит в базовую часть учебного плана для направления подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология».

В профессиональные задачи выпускника входят осуществление входного контроля сырья и материалов, контроля качества выпускаемой продукции с использованием типовых методов, управление технологическими процессами промышленного производства и др., для решения которых необходимы данные химического анализа.

Аналитическая химия – наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры.

В соответствии с задачами установления химического состава различают два вида анализа – качественный и количественный. Задача качественного анализа – идентификация отдельных элементов или ионов, входящих в состав веществ. Задачей количественного анализа является определение содержания (массы или концентрации) того или иного компонента в анализируемом объекте.

В пособии представлены контрольные задания для студентов заочной формы обучения по классическим методам количественного химического анализа.

Учебное пособие включает два раздела: гравиметрический анализ и титриметрический анализ. В начале каждого раздела рассмотрены некоторые теоретические положения, лежащие в основе расчетов данного метода, разобраны примеры решения задач. Некоторые справочные данные, а также формулы, необходимые для выполнения расчетов, представлены в приложении.

Приступая к изучению химических методов анализа, необходимо повторить основные понятия и закономерности, связанные с общей характеристикой реакций в растворах:

- Основные типы химических реакций, используемых в аналитической химии: кислотно-основного взаимодействия, окислительно-восстановительные, комплексообразования, осаждения.

- Способы выражения концентраций (прил. 1, табл. П1).

- Химическое равновесие. Закон действующих масс, константа равновесия (концентрационная и термодинамическая). Влияние температуры и ионной силы раствора на константу равновесия.

- Скорость химических реакций в растворах.

- Электролиты. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты.

- Равновесие в водных растворах кислот и оснований. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда.
- Ионное произведение воды. Водородный показатель pH. Буферные растворы. Гидролиз солей.
- Равновесие в насыщенных растворах. Произведение растворимости. Условия образования и растворения осадков.
- Равновесия в окислительно-восстановительных системах. Окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста.
- Равновесия в растворах комплексных соединений.

Подробное изложение теоретических основ химических методов анализа можно найти в литературе, список которой приводится в конце пособия. Некоторые понятия и положения, иллюстрированные примерами, рассмотрены ниже.

1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гравиметрический метод количественного анализа основан на законе сохранения массы веществ при химических превращениях.

Сущность гравиметрии: определяемую составную часть анализируемого вещества изолируют либо в чистом виде, либо в виде соединения определенного состава, которую затем взвешивают. Таким образом, в гравиметрии взвешивание является не только начальной, но и конечной стадией определения.

В гравиметрии используют следующие методы:

- выделение;
- осаждение;
- отгонка.

Метод выделения: определяемую часть выделяют из общей навески и взвешивают. Например, определение золы в твердом топливе.

В методах отгонки определяемый компонент удаляют в виде летучих продуктов. Остаток взвешивают и по убыли массы судят о содержании компонента (например, влаги в образце).

В методах осаждения навеску анализируемого вещества переводят в раствор, после этого определяемый элемент осаждают в виде малорастворимого соединения. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, подвергают необходимым гравиметрическим операциям и точно взвешивают на аналитических весах. По массе осадка и его химической формуле рассчитывают содержание определяемого элемента.

Методы осаждения часто применяют как методы разделения. Гравиметрический анализ по методу осаждения применяют при анализе эталонов для калибровки и контроля физико-химических методов анализа, в арбитражном анализе, для определения очень многих металлов, неметаллов, составных частей сплавов, руд, силикатов, при определении состава синтезированных соединений и т.д.

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

При гравиметрическом определении чаще всего используется *метод осаждения*.

1.1. Основные понятия и определения метода осаждения

В ходе анализа по методу осаждения 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.

Навеской называют небольшое количество (обычно $0,1 \div 1,0$ г) образца анализируемого вещества, которое точно взвешивают на аналитических весах и далее количественно подвергают всем аналитическим операциям.

Как правило, чем больше навеска, тем выше точность определения. Однако работа с большой навеской имеет свои трудности. Выбор величины навески анализируемого вещества определяется массой осадка, наиболее удобной в работе. Аналитической практикой установлено, что оптимальная масса кристаллических осадков составляет примерно 0,5 г, а объемистых аморфных осадков – $0,1 \div 0,3$ г.

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 (гравиметрический множитель)**, 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) $Fe(OH)_3$ в результате прокаливания полностью переходит в оксид железа (III) Fe_2O_3 . Последний и называют гравиметрической формой, и именно ее взвешивают в конце анализа. Соответствующие превращения железа в ходе анализа можно представить схемой (рис. 1).

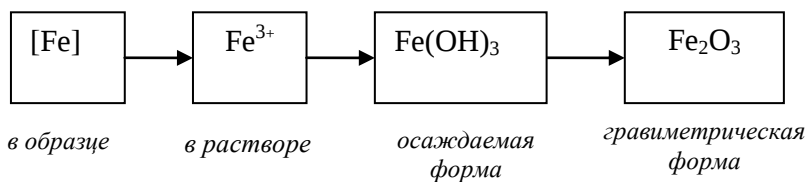


Рис. 1. Схема превращения железа

В общем случае фактор пересчета (гравиметрический множитель) F вычисляют по формуле

$$F = \frac{x \cdot M(A)}{y \cdot M(B)}, \quad (1.1)$$

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 моль определяемого компонента в числителе и знаменателе было одинаковым.

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

$$F = \frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{2 \cdot 55,847}{159,692} = 0,699.$$

Для получения точных и надежных результатов анализа важное значение в гравиметрии имеет правильный выбор **реагента-осадителя**.

Выбор осадителя осуществляют, исходя из требований, предъявляемых к осадку:

- полученный осадок (**осаждаемая форма**) должен обладать как можно меньшей растворимостью в воде. Растворимость осадка должна быть настолько малой, чтобы осаждение было количественным (потеря вещества из-за неполноты осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/дм³, т.е. находиться за пределами чувствительности аналитических весов). Например, $PP(BaCO_3) = 8,0 \cdot 10^{-9}$, а $PP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Поэтому барий предпочтительнее осадить в виде $BaSO_4$;

- осадок должен легко фильтроваться и хорошо отмываться от примесей. Эти свойства наиболее характерны для крупнокристаллических осадков;

- осаждаемая форма должна при прокаливании нацело превращаться в **гравиметрическую форму**. Состав ее должен точно соответствовать определенной химической формуле, иначе будет невозможно провести вычисление результатов анализа. Например,

осаждаемая форма	гравиметрическая форма
$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3
$Al(OH)_3$	Al_2O_3
$BaSO_4$	$BaSO_4$

- гравиметрическая форма не должна изменять свою массу на воздухе из-за поглощения паров H_2O и CO_2 или вследствие частичного разложения. Для точности определения желательно, чтобы гравиметрическая форма имела возможно большую молярную массу и содержала как можно меньше атомов определяемого вещества в молекуле. Например, $M(Cr_2O_3) = 152$ г/моль, $M(BaCrO_4) = 253$ г/моль. Для определения хрома предпочтительнее гравиметрическая форма $BaCrO_4$;

- выбираемый осадитель должен обладать селективностью по отношению к осаждаемому иону, иначе придется предварительно удалять мешающие ионы;

– в качестве осадителя всегда предпочитают более летучее вещество: если примеси его не будут полностью удалены при промывании, то они улетучатся при прокаливании. Например, для осаждения ионов Ba^{2+} в виде $BaSO_4$ пользуются H_2SO_4 , а не K_2SO_4 . Ионы Fe^{3+} осаждают NH_3 , а не KOH или $NaOH$.

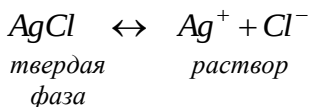
Расчет количества осадителя, необходимого для осаждения определяемого элемента, основан на стехиометрических соотношениях реагирующих веществ в соответствии с уравнением реакции. Определив количество осадителя и зная концентрацию его раствора, рассчитывают объем осадителя, принимая плотность раствора равной единице, поскольку расчет объема является приближенным. Для обеспечения полноты осаждения рассчитанный объем осадителя обычно увеличивается в 1,5–2 раза.

1.2. Условия образования и растворения осадков

Растворимостью S называют способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Количественной мерой растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора.

Равновесие в насыщенном растворе вещества над его осадком является обратимым, подчиняется закону действия масс и характеризуется константой равновесия – произведением растворимости ПР.

Произведение растворимости – постоянная величина (при $t = \text{const}$), равная произведению активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита. Например, при образовании осадка $AgCl$ имеет место следующее равновесие:



Произведение растворимости электролита (ПР) $AgCl$ записывается следующим образом:

$$PP_a(AgCl) = a(Ag^+) \cdot a(Cl^-) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \cdot f_a(Ag^+) \cdot f_a(Cl^-),$$

где $a(Ag^+)$ и $a(Cl^-)$ – активности соответствующих ионов;

$[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ – равновесные молярные концентрации тех же ионов в насыщенном растворе, моль/дм³;

$f_a(Ag^+)$ и $f_a(Cl^-)$ – коэффициенты активности ионов.

В растворах малорастворимых веществ концентрации ионов, как правило, очень низки. Если в растворе отсутствуют другие ионы, то

концентрации мало отличаются от активностей ионов (коэффициенты активностей ионов близки к единице)

$$a(\text{Ag}^+) \approx [\text{Ag}^+]; a(\text{Cl}^-) \approx [\text{Cl}^-] .$$

На этом основании для приближенных расчетов вместо активностей ионов можно использовать их молярные концентрации, так что произведение растворимости AgCl будет выглядеть следующим образом:

$$PP(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] .$$

В общем случае для некоторой малорастворимой соли K_nA_m можно записать

$$PP(K_nA_m) = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m . \quad (1.2)$$

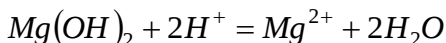
По опытным данным о растворимости малорастворимых электролитов рассчитывают их ПР, а также решают обратную задачу: на основании табличных данных о произведении растворимости рассчитывают растворимость. При этом необходимо помнить, что растворимость веществ может быть выражена в любых единицах, например, в граммах вещества на 100 г растворителя, а в ПР входят концентрации веществ в моль/дм³.

Каждое малорастворимое вещество имеет постоянное значение ПР при постоянной температуре (справочные величины). Значения ПР для некоторых веществ представлены в прил. 1, табл. П 2.

Следствием из определения произведения растворимости является вывод, что осадок выпадает из **пересыщенного** раствора, т.е. если произведение фактических молярных концентраций ионов, образующих осадок, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов (ПК), будет больше табличного значения ПР данного вещества: $ПК(X) > ПР(X)$. Если концентрации растворов смешиваемых реагентов малы ($ПК < ПР$), то выпадение осадка не наблюдается. Такие растворы называют **ненасыщенными**.

В аналитической практике осаждение считается полным, если концентрация осаждаемого иона в растворе будет не более 10^{-6} моль/дм³ (10^{-5} моль/дм³ допускается как исключение при достаточно высоком значении ПР осадка).

Условием **растворения осадка** должно быть достижение соотношения $ПК < ПР$ при добавлении подходящего растворителя к осадку, например, в реакции



происходит связывание гидроксоанионов осадка с катионами кислоты H^+ в слабый электролит H_2O , в результате ионное произведение $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ становится меньше $IP[Mg(OH)_2]$. Раствор делается ненасыщенным, поэтому осадок растворится.

1.3. Примеры расчетов в гравиметрии

Расчет навески

Пример 1.1

Рассчитайте навеску карналлита (основной компонент – $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), которую надо взять для анализа, чтобы получить 0,1200 г прокаленного осадка $Mg_2P_2O_7$. Известно, что карналлит содержит по массе 20% прочих примесей.

Решение. Стехиометрическое соотношение по магнию в основном компоненте $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ и гравиметрической форме $Mg_2P_2O_7$ составляет

$$2n(MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O) = n(Mg_2P_2O_7),$$

где n – число моль,

или $(2 \cdot M) MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ г соответствуют $(M) Mg_2P_2O_7$ г, тогда
 x г $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ — 0,1200 г $Mg_2P_2O_7$.

Молярные массы

$$\begin{aligned} M(MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O) &= 277,8540 \text{ г/моль,} \\ M(Mg_2P_2O_7) &= 222,5530 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

Необходимая для анализа масса $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ составит

$$x = \frac{0,1200 \cdot 2 \cdot 277,8540}{222,5530} = 0,2996 \text{ г.}$$

С учетом процентного содержания примесей рассчитаем искомую навеску карналлита

$$\begin{array}{ll} 100 \text{ г навески содержит} & (100-20) \text{ г } MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O \\ x \text{ г навески} & \text{—} \quad 0,2996 \text{ г } MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O \end{array}$$

$$x = \frac{0,2996 \cdot 100}{80} = 0,3745 \text{ г.}$$

Используя гравиметрический фактор пересчета, задачу можно решить следующим образом.

Фактор пересчета $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ по $Mg_2P_2O_7$

$$F = \frac{2M(MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O)}{M(Mg_2P_2O_7)} = \frac{2 \cdot 277,8540}{222,5530} = 2,4970.$$

Умножив фактор пересчета на массу гравиметрической формы $m_{гп}$, получаем массу $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$

$$m = F \cdot m_{гп} = 2,4970 \cdot 0,1200 = 0,2996 \text{ г.}$$

С учетом содержания примесей масса навески карналлита составит

$$m_n = \frac{0,2996 \cdot 100}{80} = 0,3745 \text{ г.}$$

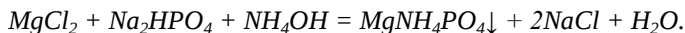
Ответ: масса навески карналлита равна 0,3745 г.

Расчет количества (объема) осадителя

Пример 1.2

Рассчитайте объем осадителя в виде 0,1 Н раствора Na_2HPO_4 для осаждения магния в виде $MgNH_4PO_4$ из 100 см³ 0,02М раствора $MgCl_2$ с использованием избытка осадителя 150 %.

Решение. Составляем уравнение реакции осаждения



По закону эквивалентов

$$n_{эк}(MgCl_2) = n_{эк}(Na_2HPO_4).$$

Количество моль эквивалентов $MgCl_2$ в растворе составляет

$$n_{эк}(MgCl_2) = C_{эк}(MgCl_2) \cdot V(MgCl_2) = 0,04 \cdot 0,1 = 0,004 \text{ моль-эк},$$

где $C_{эк}(MgCl_2)$ – молярная концентрация эквивалента раствора $MgCl_2$, которую определим из молярной концентрации $C(MgCl_2)$ с учетом фактора эквивалентности

$$C_{эк}(MgCl_2) = C(MgCl_2) / 0,5 = 0,02 \cdot 2 = 0,04 \text{ моль-эк/дм}^3.$$

Следовательно, для осаждения магния требуется столько же (0,004 моль) эквивалентов осадителя Na_2HPO_4 .

Найдем объем раствора Na_2HPO_4 , в котором содержится 0,004 моль-эк этой соли

$$V(Na_2HPO_4) = \frac{n_{эк}(Na_2HPO_4)}{C_{эк}(Na_2HPO_4)} = \frac{0,004}{0,1} = 0,04 \text{ м}^3 = 40 \text{ см}^3.$$

С учетом необходимого избытка осадителя (150%) получаем окончательный результат

$$V(Na_2HPO_4) = 40 \cdot 150 / 100 = 60 \text{ см}^3.$$

Ответ: объем осадителя равен 60 см³.

Расчет содержания компонентов по результатам анализа

Пример 1.3

Для гравиметрического анализа была взята навеска извести 0,9866 г. В результате анализа получено 0,3755 г CaO и 0,4105 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Рассчитайте массовую долю карбонатов кальция и магния в известняке.

Решение. Определим фактор пересчета CaCO_3 по CaO

$$F = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaO})} = \frac{100,087}{56,077} = 1,785.$$

Найдем массу CaCO_3 в навеске известняка по массе гравиметрической формы CaO

$$m(\text{CaCO}_3) = F \cdot m(\text{CaO}) = 1,785 \cdot 0,3755 = 0,670 \text{ г.}$$

Массовая доля CaCO_3 в известняке составит

$$\omega(\text{CaCO}_3) = 0,670 \cdot 100 / 0,9866 = 67,94\%.$$

Аналогично определим массовую долю MgCO_3 .

Фактор пересчета MgCO_3 по $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$F = \frac{2M(\text{MgCO}_3)}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 84,314}{222,553} = 0,758.$$

Масса MgCO_3 в навеске

$$m(\text{MgCO}_3) = F \cdot m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,758 \cdot 0,4105 = 0,311 \text{ г.}$$

Массовая доля MgCO_3 в известняке составит

$$\omega(\text{MgCO}_3) = 0,311 \cdot 100 / 0,9866 = 31,52\%.$$

Ответ: $\omega(\text{CaCO}_3) = 67,94\%$, $\omega(\text{MgCO}_3) = 31,32\%$.

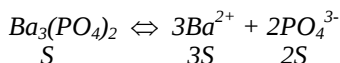
Расчет равновесий растворимости осадков

Расчеты проводят на основе закона действующих масс применительно к равновесиям растворимости осадков в водных растворах. Для оценочных расчетов активности в выражении произведения растворимостей (ПР) отождествляют с равновесными концентрациями ионов (см. формулу (1.2)).

Пример 1.4

Произведение растворимости $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ при некоторой температуре составляет $6,6 \cdot 10^{-39}$. Вычислите молярную концентрацию каждого из ионов в насыщенном растворе.

Решение. Исходя из равновесия растворимости и его стехиометрии, выразим равновесные концентрации ионов через молярную растворимость соли S



и подставим их в выражение $PP(Ba_3(PO_4)_2)$

$$PP(Ba_3(PO_4)_2) = [Ba^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 6,6 \cdot 10^{-39}.$$

$$\text{Отсюда } S = \sqrt[5]{6,6 \cdot 10^{-39} / (3^3 \cdot 2^2)} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3,$$

$$[Ba^{2+}] = 3S = 3 \cdot 9 \cdot 10^{-9} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3,$$

$$[PO_4^{3-}] = 2S = 2 \cdot 9 \cdot 10^{-9} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

Ответ: концентрации ионов, моль/дм³: $2,7 \cdot 10^{-8} (Ba^{2+})$; $1,8 \cdot 10^{-8} (PO_4^{3-})$.

Расчет потерь при промывании осадков

Пример 1.5

Для промывания осадка $BaSO_4$ массой 0,2000 г использовали 150 см³ воды. Вычислите массовую долю потерь осадка за счет промывания, если $PP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Допустим, что при промывании осадка происходит образование насыщенного раствора. Рассчитаем растворимость осадка S , исходя из величины произведения растворимости PP

$$PP(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2,$$

$$\text{откуда } S = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Масса осадка $BaSO_4$, растворяющегося в 150 см³ промывной воды (потеря осадка), составит

$$m_n = S \cdot M(BaSO_4) \cdot V(H_2O) = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 \cdot 0,15 = 36,7 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

Массовая доля потерь осадка составит

$$w = \frac{m_n}{m_0} \cdot 100 = \frac{36,7 \cdot 10^{-5}}{0,2000} \cdot 100 = 1,84\%.$$

Ответ: 1,84%.

Так как потери при промывании осадка чистой водой могут быть значительными, их понижают, вводя в промывные воды тот же ион, который, входя в состав осадка, не входит в состав определяемой части.

Из курса «Общая химия» известно, что в присутствии одноименных ионов любой электролит становится более слабым. Это правило распространяется и на полноту осаждения: т.к. один из ионов осадителя является одноименным, то растворимость осадка в присутствии избытка осадителя уменьшается.

Так, например, при определении бария в воде в виде $BaSO_4$ к промывной воде добавляют немного серной кислоты.

Пример 1.6

Осадок $BaSO_4$ массой 0,2000 г промыт 150 см³ жидкости, приготовленной из 1 дм³ воды и 0,5 см³ 4Н раствора серной кислоты. Вычислите массовую долю потерь осадка за счет промывания.

Решение. Определим молярную концентрацию H_2SO_4 в промывной жидкости.

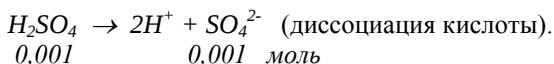
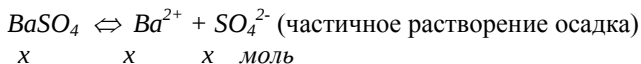
Исходная молярная концентрация раствора H_2SO_4 составляет

$$C(H_2SO_4) = C_{\text{эк}}(H_2SO_4) \cdot 0,5 = 4 \cdot 0,5 = 2 \text{ моль/дм}^3.$$

После разбавления водой концентрация серной кислоты в промывной жидкости составит

$$C(H_2SO_4) = \frac{0,5 \cdot 2}{1000 + 0,5} = 0,001 \text{ моль/дм}^3.$$

Ионы SO_4^{2-} образуются в растворе в результате следующих процессов



Обозначим молярные концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , образующихся при растворении осадка, через x . Поскольку серная кислота в данных условиях диссоциирует практически полностью, то концентрация ионов SO_4^{2-} , образующихся при этом, равна концентрации кислоты – 0,001 моль/дм³.

Таким образом, концентрация сульфат-ионов и ионов бария будет равна

$$[SO_4^{2-}] = (x + 0,001) \text{ моль/дм}^3; \quad [Ba^{2+}] = x \text{ моль/дм}^3, \text{ тогда}$$

$$PP(BaSO_4) = x(x + 0,001) = 1,1 \cdot 10^{-10}, \text{ откуда}$$

$$x = 1,1 \cdot 10^{-10} / (x + 0,001).$$

Поскольку $x \ll 0,001$, то $x + 0,001 \approx 0,001$, следовательно,

$$x \approx 1,1 \cdot 10^{-10} / 0,001 = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Концентрация растворенных молекул $BaSO_4$ равна равновесной концентрации ионов бария в растворе (это следует из уравнения диссоциации сульфата бария). Тогда растворимость $BaSO_4$ (в г/дм³) будет равна

$$S(BaSO_4) = [Ba^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-7} \cdot 233,4 = 2,57 \cdot 10^{-5} \text{ г/дм}^3.$$

Молярная масса сульфата бария $M(BaSO_4) = 233,4 \text{ г/моль}$.

Масса осадка $BaSO_4$, растворяющегося в 150 см^3 промывной жидкости (потеря осадка), составит

$$m_n = 2,57 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15 = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ г},$$

(т.е. потеря массы меньше точности взвешивания на аналитических весах).

Определим массовую долю потерь осадка

$$w = \frac{m_n}{m_0} \cdot 100 = \frac{3,8 \cdot 10^{-6}}{0,2000} \cdot 100 = 0,002\%.$$

Ответ: 0,002%.

Сравнивая это значение с потерями в предыдущем примере, находим, что массовая доля потери осадка снизилась примерно на три порядка.

1.4. Задачи для самостоятельного решения

Задача 1.1

Определить гравиметрический множитель для расчета массы определяемого вещества B по массе его гравиметрической формы (табл. 1).

Таблица 1

Данные к задаче 1.1

Вариант	Вещество B	Гравиметрическая форма
1	$MgCO_3$	$Mg_2P_2O_7$
2	KBF_4	$Na_2B_4O_7$
3	$Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$	$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$
4	H_3PO_4	$Mg_2P_2O_7$
5	Fe_3O_4	Fe_2O_3
6	$CaCO_3$	CaO
7	Mn	Mn_3O_4
8	Sb_2S_3	$BaSO_4$
9	Fe_2O_3	$FePO_4$
10	K	$K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$
11	Cr	Cr_2O_3
12	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	$Mg_2P_2O_7$
13	Ti	TiO_2
14	U	$(UO_2)_2P_2O_7$
15	K_2O	$KClO_4$
16	K_2O	K_2PtCl_6
17	Mo	$PbMoO_4$
18	$KMnO_4$	Mn_3O_4
19	Al_2O_3	$AlPO_4$
20	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	SiO_2

Задача 1.2

Рассчитайте навеску анализируемого вещества ... с массовой долей компонента A ..., равной $\omega(A)$..., которую необходимо взять для гравиметрического анализа, чтобы масса гравиметрической формы осадка B ... была равна $m(B)$... (табл. 2).

Таблица 2

Данные к задаче 1.2

Вариант	Вещество	Компонент A	$\omega(A)$	Гравиметр. форма осадка B	$m(B)$, г
1	Сплав	Ag	0,850	$AgCl$	0,3000
2	Сплав	Mg	0,950	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	0,5000
3	Сульфат натрия (техн.)	Na_2SO_4	0,900	$BaSO_4$	0,5000
4	Минерал	Si	0,300	SiO_2	0,2000
5	Образец	$(BiO)_2CO_3$	0,250	$BiOCl$	0,0500
6	Пигмент	Cr_2O_3	0,200	$BaCrO_4$	0,1000
7	Стеарат хрома (техн.)	Cr	0,100	$BaCrO_4$	0,3000
8	Сплав	Mg	0,005	$Mg_2P_2O_7$	0,1000
9	Известняк	$CaCO_3$	0,750	CaO	0,1000
10	Образец	$MgCO_3$	0,400	$MgNH_4PO_4$	0,3000
11	Хлорид бария (техн.)	Ba	0,560	$BaSO_4$	0,4000
12	Сульфат алюминия (техн.)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0,950	Al_2O_3	0,2000
13	Руда	Cu	0,240	$Cu_2(SCN)_2$	0,4000
14	Сплав	Cd	0,562	CdS	0,3000
15	Чугун	S	0,010	$BaSO_4$	0,2000
16	Соль Мора	$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$	1,000	Fe_2O_3	0,1500
17	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1,000	Fe_2O_3	0,2000
18	Сплав	Pb	0,207	$PbSO_4$	0,6000
19	Железная руда	Fe	0,850	Fe_2O_3	0,1000
20	Фосфат кальция	$Ca_3(PO_4)_2$	1,000	CaO	0,3000

Задача 1.3

При анализе образца ... взяли его навеску массой $m_n = \dots$. После соответствующей обработки был получен осадок, гравиметрическая форма которого B ... имела массу $m(B) = \dots$. Вычислите массовую долю вещества A ... в анализируемом образце (табл. 3).

Таблица 3

Данные к задаче 1.3

Вариант	Образец	Масса навески m_n , г	Гравиметрическая форма осадка B	Масса осадка $m(B)$, г	Определяемое вещество A
1	Чугун	3,0000	SiO_2	0,1244	Si
2	Сталь	2,0046	WO_3	0,1942	W
3	Соль Мора	0,9215	Fe_2O_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	Технический препарат	0,5117	$Mg_2P_2O_7$	0,0183	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
7	Изделие из серебра	0,2000	$AgCl$	0,2393	Ag
8	Пестицид	9,7500	TlI	0,1860	Tl_2SO_4
9	Пирит	0,2119	Fe_2O_3	0,1021	Fe
10	Доломит	1,0000	CaO	0,3515	$CaCO_3$
11	Сплав	4,3700	$Mg_2P_2O_7$	0,1323	Mg
12	Сплав	0,5000	$PbMoO_4$	0,3566	Pb
13	Удобрение	0,4328	$Mg_2P_2O_7$	0,1823	P_2O_5
14	Дуралюмин	0,5000	Al_2O_3	0,8937	Al
15	Латунь	0,6000	$CuHg(SCN)_4$	3,1880	Cu
16	Магнитный железняк	0,6000	Fe_2O_3	0,4326	Fe_3O_4
17	Баббит	0,2000	Sb_2S_3	0,0915	Sb
18	Препарат	0,3528	$Mg_2P_2O_7$	0,4326	$MgCO_3$
19	Сплав	0,5000	$AlPO_4$	0,1288	Al
20	Дуралюмин	1,0000	Mn_3O_4	0,0050	Mn

Задача 1.4-1

Рассчитайте объём раствора вещества A ... с массовой долей $\omega(A) = \dots$ (плотность раствора принять равной 1 г/см^3), необходимый для осаждения вещества X ... из раствора объёмом $V_p = \dots$, в котором содержание вещества B ... составляет... . Расчет выполнить с учетом 50%-го избытка осадителя (табл. 4).

Таблица 4

Данные к задаче 1.4-1

Вариант	Вещество A	Массовая доля $\omega(A)$	Вещество X	Объём раствора V_p , см ³	Вещество B	Содержание вещества B
1	$BaCl_2$	0,100	SO_4^{2-}	100	Na_2SO_4	0,05 моль-эк/дм ³
2	$AgNO_3$	0,034	Cl^-	200	$NaCl$	0,01 моль-эк/дм ³
3	NH_3	0,025	Fe^{3+}	-	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	1 г
4	Na_2HPO_4	0,040	Mg^{2+}	-	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5238 г
5	$(NH_4)_2 \cdot C_2O_4 \cdot H_2O$	0,040	Ca^{2+}	-	$CaCl_2$	0,05 г
6	H_2SO_4	0,100	Pb^{2+}	-	$Pb(II)$	0,1028 г
7	NH_3	0,020	Al^{3+}	-	$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0,9656 г
8	$AgNO_3$	0,020	$AgBr$	100	KBr	0,01 моль-эк/дм ³
9	H_2SO_4	0,084	Ba^{2+}	-	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,4859 г
10	H_3PO_4	0,020	Al^{3+}	-	$Al(III)$	0,15 г
11	$(NH_4)_2 \cdot C_2O_4$	0,025	CaC_2O_4	200	$CaCl_2$	0,05 моль-эк/дм ³
12	H_2SO_4	0,077	Sr^{2+}	-	$SrCl_2$	0,6327 г

Задача 1.4-2

Рассчитайте объём раствора вещества A ... с массовой долей $\omega(A)$... (плотность раствора принять равной 1 г/см³), который потребуется для осаждения вещества X ... из раствора, полученного растворением навески массой m_n ... образца с массовой долей вещества B ... равной $\omega(B)$... (табл. 5).

Таблица 5

Данные к задаче 1.4-2

Вариант	Вещество A	Содержание вещества A $\omega(A), \%$	Осаждаемое вещество X	Масса навески $m_n, \text{г}$	Вещество B	Содержание вещества B , $\omega(B), \%$
13	Na_2CO_3	10,0	Zn	0,6543	Zn	33,0
14	H_2SO_4	7,7	Sr	0,6327	$SrCl_2$	100,0
15	C_9H_6ONOH	5,0	Al	0,5173	Al	3,0
16	NH_3	2,8	Fe	0,5263	Fe	12,0
17	H_2SO_4	5,0	Pb	0,5865	Pb	12,0
18	$KSCN$	2,9	Ag	0,4000	Ag	20,0
19	$C_4H_7O_2N_2(OH)_2$	1,0	Ni	0,9531	Ni	0,5
20	KOH	4,0	Cu	0,7267	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	100,0

Задача 1.5-1

Для промывания осадка X ... массой $m(X)$... использовали дистиллированную воду, объемом V Вычислите массовую долю потерь осадка за счет промывания, считая, что при промывании осадка происходит образование насыщенного раствора (табл. 6). Значения произведения растворимостей осадка ПР см. прил. 1, табл. П2.

Таблица 6

Данные к задаче 1.5-1

Вариант	Осадок X	Масса осадка $m(X)$, г	Объем воды V , см^3
1	$PbSO_4$	0,3000	250
2	$AgSCN$	0,1000	200
3	$BaSO_4$	0,1000	250
4	$BaCO_3$	0,1500	200
5	$CaSO_4$	2,0000	100
6	$BaCrO_4$	0,0100	100
7	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	0,5000	200
8	$AgCl$	0,2000	250
9	PbJ_2	1,0000	200
10	$SrCO_3$	0,5000	250

Задача 1.5-2

Рассчитайте потерю массы осадка X при промывании его раствором вещества A ... с молярной концентрацией $C(A)$... и объемом $V(A)$...(табл. 7). Значения произведения растворимостей осадка ПР см. прил. 1, табл. П2.

Таблица 7

Данные к задаче 1.5-2

Вариант	Осадок X	Вещество A	Концентрация $C(A)$, моль/ дм ³	Объем раствора $V(A)$, см ³
11	$AgCl$	HCl	0,001	200
12	$PbSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	0,003	200
13	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	0,020	100
14	CaF_2	NH_4F	0,006	150
15	$SrSO_4$	H_2SO_4	0,157	300
16	$PbSO_4$	H_2SO_4	0,020	200
17	$BaSO_4$	H_2SO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	300
18	CaC_2O_4	$(NH_4)_2C_2O_4$	0,010	200
19	$BaCrO_4$	K_2CrO_4	0,004	300
20	$BaSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	0,006	250

1.5. Контрольные вопросы

1. Сущность гравиметрического анализа.
2. В чем заключается сущность гравиметрического определения по методу: а) осаждения, б) выделения, в) отгонки?
3. Что такое осаждаемая и гравиметрическая формы? Какие требования к ним предъявляют?
4. Что такое гравиметрический фактор (множитель) и как он применяется в гравиметрическом анализе?
5. Перечислите основные этапы гравиметрического анализа.
6. Как выполнить расчет массы навески анализируемого вещества, если: а) определение ведется из отдельной навески, б) из аликвотной части исследуемого раствора?
7. Чем руководствуются при выборе осадителя? Почему кальций осаждают действием оксалата аммония, а не оксалата натрия? Каким осадителем – раствором $NaOH$ или NH_4OH – более предпочтительно осаждают гидроксиды железа и алюминия и почему?

8. Как рассчитать необходимый объем осадителя? Как выполнить пробу на полноту осаждения?
9. Условия образования и растворения осадков.
10. Как влияют на растворимость осадка присутствие одноименных с осадком ионов, ионная сила раствора?
11. Как можно уменьшить потери при промывании осадка?
12. Преимущества и недостатки метода гравиметрии.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1. Основные понятия и определения титриметрических методов анализа

В основе титриметрических методов анализа лежат химические реакции, протекающие с участием определяемого вещества. Так как вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах, то для стехиометрически реагирующих веществ (а также образующихся), например, A , B , R и S по реакции



в соответствии с законом эквивалентов можно записать:

$$n_{\text{эк}}(A) = n_{\text{эк}}(B) = n_{\text{эк}}(R) = n_{\text{эк}}(S) \quad (2.1.2)$$

$$\text{или} \quad C_{\text{эк}}(A) \cdot V_A = C_{\text{эк}}(B) \cdot V_B = C_{\text{эк}}(R) \cdot V_R = C_{\text{эк}}(S) \cdot V_S,$$

где $n_{\text{эк}}(A)$, $n_{\text{эк}}(B)$ – количество эквивалентов веществ A и B , вступивших в реакцию;

$n_{\text{эк}}(R)$, $n_{\text{эк}}(S)$ – количество эквивалентов веществ R и S , образовавшихся по реакции;

$C_{\text{эк}}(A)$, $C_{\text{эк}}(B)$, $C_{\text{эк}}(R)$, $C_{\text{эк}}(S)$ – молярные концентрации эквивалентов веществ A , B , R , S соответственно;

$V(A)$, $V(B)$, $V(R)$, $V(S)$ – объемы растворов веществ A , B , R , S вышеуказанных концентраций.

Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию любого из веществ, участвующего в реакции, если известен объем его раствора и объем и концентрация раствора хотя бы одного участника реакции.

Чтобы зафиксировать конец реакции или *точку эквивалентности* (ТЭ), для которой справедливо равенство (2.1.2), раствор с точно известной концентрацией – *титрант*, постепенно добавляют к раствору определяемого вещества, контролируя объем вводимого титранта. Этот процесс называют *титрованием*.

Конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора (раствора) или какого-либо физико-химического свойства раствора (оптической плотности, электропроводности, потенциала и т.д.).

Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

- быть строго стехиометричной;
- протекать быстро;
- протекать количественно, т.е. иметь высокую константу равновесия;
- должен существовать способ фиксирования ТЭ.

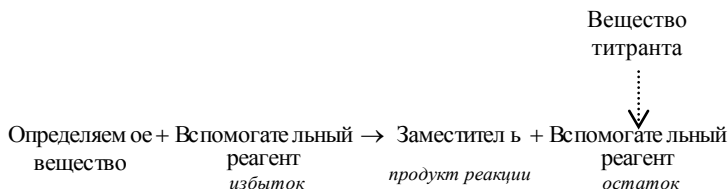
2.1.1. Классификация титриметрических методов анализа

По способу проведения титрования различают три группы методов:

– **прямого** титрования, когда анализируемый раствор титруют стандартным раствором титранта;

– **обратного** титрования (титрования *о с т а т к а*), основанного на титровании избытка раствора реагента после окончания реакции его с определяемым веществом. Используется обычно в тех случаях, когда прямая реакция идет недостаточно быстро;

– титрования **заместителя** применяют тогда, когда определяемое вещество с титрантом не взаимодействует или их взаимодействие протекает нестехиометрично. В этом случае проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества со вспомогательным реагентом, а продукт этой реакции оттитровывают подходящим титрантом. Этот процесс можно представить следующей схемой.



По методу титрования заместителя осуществляется, например, определение солей аммония, основанное на реакции взаимодействия с формальдегидом



Выделяющуюся при этом HCl (заместитель) титруют стандартным раствором NaOH : при этом $n_{\text{эк}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = n_{\text{эк}}(\text{HCl}) = n_{\text{эк}}(\text{NaOH})$.

При проведении **параллельных** титрований возможны два варианта:

- метод **пипетирования** – титрование равных порций раствора - аликвот, отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема, в которой растворена навеска анализируемого вещества;

- метод **отдельных навесок** – титрование растворов, полученных при растворении навесок анализируемого вещества в небольших объемах растворителя.

В зависимости **от типа применяемой реакции** различают методы кислотно-основного, окислительно-восстановительного, осадительного, комплексометрического титрования.

2.1.2. Стандартные и стандартизованные растворы

Стандартные растворы (приготовленные) – растворы, которые готовят по **точной навеске** вещества, удовлетворяющего следующим требованиям:

- вещество должно быть химически чистым, не содержать посторонних примесей;

- состав его должен строго соответствовать определенной формуле;

- вещество должно быть устойчиво при хранении как в твердом виде, так и в растворе.

Например, для установления титра растворов **кислот** используют вещества: тетраборат натрия (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, карбонат натрия Na_2CO_3 .

Для установления титра растворов щелочей используются вещества: шавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, янтарная кислота $H_2C_4H_4O_4$.

Для приготовления стандартных растворов также могут использоваться **стандарт-титры** или **фиксаналы**, которые представляют собой ампулу или другую закрытую емкость, содержащую точно известное количество стандартного вещества или раствора. Содержимое ампул растворяют в воде в мерных колбах указанного объема (например, 1 дм³).

Если вещество не удовлетворяет вышеперечисленным требованиям (например, HCl , H_2SO_4 , KOH , $KMnO_4$ и др.), то из него готовят раствор приблизительной концентрации, а точную концентрацию устанавливают по какому-либо стандартному раствору. Такие растворы называют **стандартизованными**.

2.1.3. Кривые титрования

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации веществ (см. уравнение (2.1.1)) и соответственно изменяются свойства раствора.

Эти изменения удобно представить графически в виде кривой титрования.

Кривые титрования – графическое изображение зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта реакции, от объема титранта (V_m) или степени оттитрованности (f_{om}).

В кислотно-основном титровании таким параметром является водородный показатель pH ($pH = -\lg[H^+]$).

Степень оттитрованности f_{om} – отношение количества оттитрованного в данный момент вещества (или количества добавленного титранта) (n_T) к исходному количеству титруемого вещества (n_0)

$$f_{om} = \frac{n_T}{n_0} = \frac{C_T \cdot V_T}{C_0 \cdot V_0} = \frac{C_T \cdot V_T}{C_T \cdot V_{TЭ}} = \frac{V_T}{V_{TЭ}}, \quad (2.1.3)$$

где C_0 и C_T – молярные концентрации эквивалентов титруемого вещества и титранта соответственно, моль-эк/дм³;

V_0 – исходный объем титруемого вещества, дм³ (см³),

V_T – добавленный объем титранта, дм³ (см³).

При $C_0 = C_T$

$$f_{om} = \frac{V_T}{V_0}. \quad (2.1.4)$$

Степень оттитрованности f_{om} выражают в долях или в процентах:

- до начала титрования $f_{om} = 0$;
- до точки эквивалентности (ТЭ) $f_{om} < 1$ ($< 100\%$);
- после ТЭ $f_{om} > 1$ ($> 100\%$);
- в ТЭ $f_{om} = 1$ (100%).

Скачок титрования – область резкого изменения параметра титрования (например, pH), находящаяся в пределах допустимой погрешности измерения количества определяемого вещества.

Допустимую погрешность титрования принимают обычно равной $\pm 1,0\%$ или $\pm 0,1\%$ от исходного количества вещества n_0 .

При допустимой погрешности $\pm 1,0\%$ скачок титрования находится в пределах $f_{om} = 99 \dots 101\%$ или $f_{om} = 0,99 \dots 1,01$.

При допустимой погрешности $\pm 0,1\%$ скачок титрования находится в пределах $f_{om} = 99,9 \dots 100,1\%$ или $f_{om} = 0,999 \dots 1,001$.

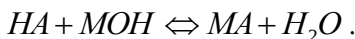
Основными точками на кривой титрования являются:

- до начала титрования ($f_{om} = 0$);
- до ТЭ ($f_{om} = 0, 5; 0,9; 0,999$);
- ТЭ ($f_{om} = 1$);
- после ТЭ ($f_{om} = 1,001; 1,01$).

Кривые титрования используют для подбора индикатора, оценки погрешности, связанной с несовпадением момента изменения окраски индикатора с точкой эквивалентности, для наглядного представления хода титрования.

2.2. Кислотно-основное титрование

К методу кислотно-основного титрования (нейтрализации) относят все определения, в основе которых лежит реакция взаимодействия кислоты и основания (или протолитическая реакция) с образованием малодиссоциирующих молекул воды



Этим методом можно проводить определение содержания кислот, оснований и солей, имеющих кислую или щелочную реакцию раствора. Титрантами являются растворы сильных кислот (например, H_2SO_4 , HCl) и оснований (например, $NaOH$, KOH).

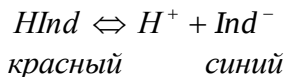
Так как реакция нейтрализации не сопровождается каким-либо внешним эффектом, конец титрования определяют с помощью индикаторов.

2.2.1. Кислотно-основные индикаторы

Кислотно-основные индикаторы – это вещества, окраска которых меняется в зависимости от изменения величины pH.

Согласно *ионной теории* индикаторов Оствальда индикаторы в методе кислотно-основного титрования представляют собой слабые органические кислоты или основания, у которых молекулы и ионы имеют различную окраску.

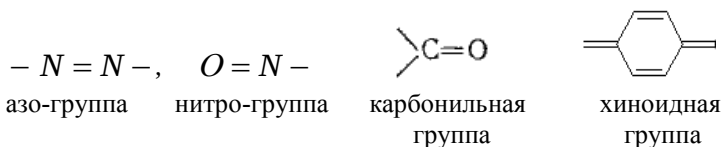
Например, по этой теории лакмус содержит особую кислоту, молекулы которой имеют красную окраску, а анионы – синюю.



Равновесие смещается вправо при добавлении щелочи и влево – при добавлении кислоты, придавая раствору соответствующую окраску.

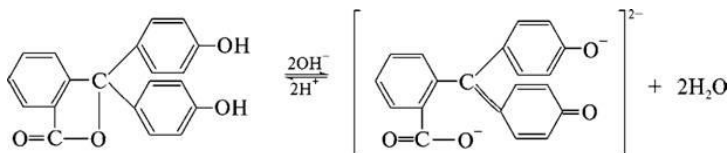
Аналогично можно объяснить и перемену окраски других индикаторов. Однако эта теория является несколько упрощенной, так как не объясняет всех свойств индикаторов.

Согласно *хромофорной теории* окраска индикаторов связана с наличием в его молекуле **хромофорных групп** (носителей цветности) и ауксохромных групп, которые в присутствии хромофорных также влияют на окраску. Хромофорные группы представляют собой особые группы атомов с сопряженными двойными связями и неподеленными парами электронов:

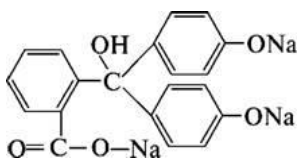


Изменение цвета индикатора является следствием внутримолекулярной перегруппировки, в результате которой появляются новые или исчезают ранее существовавшие хромофоры и аукохромы.

Например, фенолфталеин является одноцветным индикатором. При $pH < 8$ его молекулы не содержат хиноидной группировки и поэтому бесцветны. Однако при добавлении раствора щелочи к раствору фенолфталеина происходит перегруппировка атомов в молекуле с образованием хиноидной группировки, которая обуславливает появление малиновой окраски раствора:



При действии большого избытка щелочи ($pH=13-14$) фенолфталеин снова обесцвечивается в результате новой перегруппировки в трехзамещенную соль, лишенную хиноидной группировки



Интервал значений pH , в пределах которого индикатор изменяет свою окраску, называется *интервалом (областью) перехода*. Его рассчитывают по формуле

$$\Delta pH = pK_{HInd} \pm 1,$$

где K_{HInd} – константа диссоциации индикатора.

В ходе титрования титрант добавляют до отчетливого изменения окраски индикатора. Значение pH , при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называется его показателем титрования pT . Величина pT находится внутри области перехода (см. прил. 1, табл. ПЗ).

Область перехода окраски одноцветного индикатора зависит от его концентрации: чем она выше, тем ниже pH появления окраски. Поэтому

при практическом использовании одноцветных индикаторов следует точно выдерживать его рекомендуемое количество.

При работе с кислотно-основными индикаторами, интервал перехода окраски которых лежит в кислой области, следует помнить, что на результаты определения может оказать влияние угольная кислота, получающаяся при поглощении анализируемым раствором CO_2 из воздуха. Поэтому при особо точных определениях рекомендуется предварительно нагреть исследуемый раствор, а также воду для приготовления растворов, до кипения, чтобы удалить CO_2 .

В общем случае при выборе индикатора следует руководствоваться следующими правилами:

- для каждого случая титрования пригодны только те индикаторы, показатели титрования которых совпадают с пределами скачка pH на кривой титрования;

- из нескольких индикаторов предпочтение следует отдать тому, у которого показатель титрования pT находится наиболее близко к pH в точке эквивалентности.

2.2.2. Расчет кривых кислотно-основного титрования

В процессе кислотно-основного титрования в водных растворах изменяется концентрация ионов водорода или водородный показатель pH .

Кривая кислотно-основного титрования – графическое изображение зависимости параметра системы - pH от объема титранта V_T или степени оттитрованности f_{om} .

Теоретически для расчета pH необходимо учитывать все возможные равновесия в растворе в данный момент титрования, в том числе автопротолиз растворителя (воды). На практике обычно учитывается только одно доминирующее равновесие, поэтому расчет обычно сводится к вычислению значений pH по формулам, выражающим значения концентрации ионов H^+ в следующих системах: водных растворах кислот и оснований (сильных и слабых); гидролизующихся солей, амфолитов, буферных смесей (см. прил. 1, табл. П4).

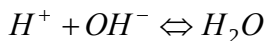
Для упрощения вычислений (что не приводит к заметным ошибкам определения) обычно не учитывают разбавление раствора в процессе титрования, а также пользуются понятием «концентрации», а не «активность».

Ниже рассмотрены принципы расчета pH в зависимости от силы кислоты и основания, участвующих в реакции нейтрализации:

- 1) сильная кислота титруется сильным основанием;
- 2) слабая кислота титруется сильным основанием;
- 3) сильное основание титруется сильной кислотой;
- 4) слабое основание титруется сильной кислотой.

Титрование сильной кислоты сильным основанием

Ионно-молекулярное уравнение реакции между определяемым веществом (H^+) и веществом титранта (OH^-)



$$C_{\kappa}^0 \quad C_{щ}$$

C_{κ}^0 – начальная концентрация кислоты, моль-эк/дм³,

$C_{щ}$ – концентрация титранта (щелочи), моль-эк/дм³.

До начала титрования ($f_{om} = 0$) концентрация ионов водорода равна концентрации сильной кислоты

$$[H^+] = C_{\kappa}^0; \quad pH = -\lg C_{\kappa}^0. \quad (2.2.5)$$

До ТЭ ($f_{om} < 1$) концентрация ионов водорода в растворе будет определяться концентрацией неоттитрованной сильной кислоты

$$[H^+] = C_{\kappa}^0 \cdot (1 - f_{om}), \quad pH = -\lg C_{\kappa}^0 - \lg(1 - f_{om}) \quad (2.2.6)$$

или $pH = -\lg[H^+]$.

В ТЭ ($f_{om} = 1$) вся кислота полностью прореагирует со щелочью, pH раствора определяется автопротолизом воды (K_{H_2O}) и равен 7,0 (при 22°C)

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7}, \quad pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} = 7. \quad (2.2.7)$$

После ТЭ ($f_{om} > 1$) pH будет определяться количеством избытка добавленной щелочи

$$[OH^-] = C_{щ} \cdot (f_{om} - 1), \quad [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{C_{щ} \cdot (f_{om} - 1)},$$

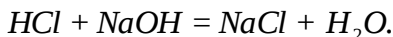
$$pH = pK_{H_2O} + \lg C_{щ} + \lg(f_{om} - 1).$$

$$\text{или} \quad pH = -\lg[H^+] \quad (2.2.8)$$

Пример 2.1

Построить кривую титрования 0,1Н раствора HCl 0,1Н раствором $NaOH$.

Решение. Молекулярное уравнение реакции между определяемым веществом и веществом титранта



титрант



Для расчета pH в различные моменты титрования воспользуемся вышеприведенными формулами (2.2.6)–(2.2.8). Результаты расчета представим в табл. 8.

Таблица 8

Результаты расчета pH для примера 2.1

Степень оттитрованности	Состав раствора	pH -определяющий компонент	pH
0,000	HCl, H_2O	HCl	1,0
0,500	$HCl, H_2O, NaCl$	HCl	1,3
0,900	$HCl, H_2O, NaCl$	HCl	2,0
0,990	$HCl, H_2O, NaCl$	HCl	3,0
0,999	$HCl, H_2O, NaCl$	HCl	4,0
1,000	$NaCl, H_2O$	H_2O	7,0
1,001	$NaOH, H_2O, NaCl$	$NaOH$	10,0
1,010	$NaOH, H_2O, NaCl$	$NaOH$	11,0
1,100	$NaOH, H_2O, NaCl$	$NaOH$	12,0

На основании полученных данных построим кривую титрования (рис. 2).

Анализ кривой титрования. Титрование начинается в кислой области. ТЭ совпадает с точкой нейтральности. При равных концентрациях титруемой кислоты и титранта кривая симметрична относительно точки эквивалентности. Скачок титрования составляет 4,0-10,0 единиц pH . Для титрования подходят индикаторы, например: лакмус ($pT=4,0$), метиловый оранжевый ($pT=5,0$), фенолфталеин ($pT=9,0$).

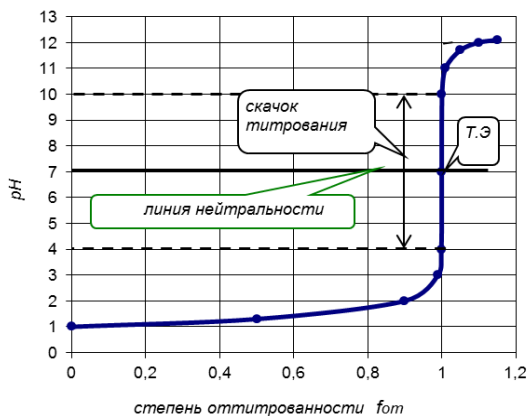
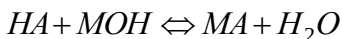


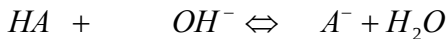
Рис. 2. Кривая титрования 0,1 Н раствора HCl 0,1 Н раствором $NaOH$

Титрование слабой кислоты сильным основанием

Молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции между определяемым веществом HA (слабая кислота) и веществом титранта MOH (щелочь)



или



титрант

C_k^0

$C_{ит}$

C_k^0 – начальная концентрация слабой кислоты, моль-эк/дм³,

$C_{ит}$ – концентрация титранта (щелочи), моль-эк/дм³.

Константа диссоциации кислоты (константа кислотности) HA

$$K_k = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}; \quad pK_k = -\lg K_k. \quad (2.2.9)$$

В растворе на каждый образующийся H^+ -ион приходится один A^- -ион, следовательно, концентрации их равны, т.е. $[A^-] = [H^+]$. Если степень ионизации кислоты HA мала, то можно принять, что $[HA] \approx C_k^0$.

Такое допущение без большой погрешности можно сделать, если степень диссоциации кислоты не превышает 5%. С учетом вышесказанного до начала титрования для расчета $[H^+]$ и pH используем формулы

$$[H^+] = \sqrt{K_\kappa \cdot C_\kappa^0}; \quad pH = (pK_\kappa - \lg C_\kappa^0)/2. \quad (2.2.10)$$

До ТЭ (буферный раствор). При добавлении щелочи в растворе образуется буферная смесь из неоттитрованной кислоты и ее соли. Слабая кислота HA присутствует в растворе почти исключительно в виде молекул, так как одноименные ионы A^- практически полностью подавляют ее ионизацию, т.е. $[HA] = C_\kappa$ (текущая концентрация кислоты в растворе). С другой стороны, поскольку соль MA диссоциирована полностью, а кислота ионизирована очень слабо, почти все имеющиеся в растворе A^- -ионы получены в результате диссоциации соли, причем каждая молекула соли дает один ион A^- . Отсюда следует, что концентрацию анионов C_{A^-} можно принять равной общей концентрации соли, т.е. $[A^-] \approx C_{A^-} \approx C_{MA}$. С учетом этого для расчета $[H^+]$ и pH используем формулы

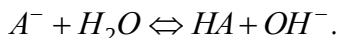
$$[H^+] = K_\kappa \frac{[HA]}{[A^-]} = K_\kappa \frac{C_\kappa}{C_{A^-}} = K_\kappa \frac{C_\kappa^0 \cdot V_0 - C_{щ} \cdot V_{щ}}{C_{щ} \cdot V_{щ}} = \frac{K_\kappa \cdot (1 - f_{om})}{f_{om}};$$

$$pH = pK_\kappa + \lg \frac{f_{om}}{1 - f_{om}}, \quad (2.2.11)$$

V_0 – исходный объем раствора слабой кислоты,

$V_{щ}$ – объем добавленного титранта (щелочи).

В ТЭ pH раствора определяется концентрацией гидроксид-ионов, полученных при гидролизе соли по аниону A^- (гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания)



Согласно ионному уравнению на каждый образующийся ион OH^- в растворе появляется одна молекула HA , откуда $[HA] = [OH^-]$. Поскольку диссоциация HA дает мало ионов A^- , можно принять, что $[A^-] \approx C_{A^-}$, тогда концентрация OH^- будет выражаться формулой

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot [A^-]}{K_K}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{A^-}}{K_K}},$$

а концентрация ионов H^+

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_K}{C_{A^-}}}, \quad C_{A^-} = \frac{C_K^0 V_0}{V_0 + V_{uy}(TЭ)}.$$

Без учета изменения объема раствора при титровании можно считать, что $C_{A^-} \approx C_K^0$, тогда

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_K}{C_K^0}}, \quad pH = (pK_{H_2O} + pK_K + \lg C_K^0) / 2. \quad (2.2.12)$$

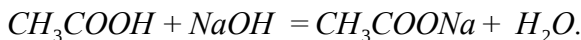
После ТЭ pH раствора определяется избытком введенного сильного основания и концентрацию ионов водорода вычисляют по формуле

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{C_{uy}(f_{om} - 1)}, \quad pH = pK_{H_2O} + pC_{uy} + \lg(f_{om} - 1). \quad (2.2.13)$$

Пример 2.2

Построить кривую титрования 0,1 Н раствора уксусной кислоты ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$) 0,1 Н раствором гидроксида натрия.

Решение. В процессе титрования протекает реакция



титрант

$$C_K^0 \qquad C_{uy}$$

Для расчета pH в различные моменты титрования воспользуемся вышеприведенными формулами (2.2.10)–(2.2.13). Результаты расчета представим в табл. 9.

Таблица 9

Результаты расчета pH для примера 2.2

Степень оттитрованности $f_{от}$	Состав раствора	pH -определяющий компонент	pH
0,000	CH_3COOH, H_2O	CH_3COOH	2,4
0,500	$CH_3COO^-, CH_3COOH, H_2O$	Буферная смесь	3,7
0,900	$CH_3COO^-, CH_3COOH, H_2O$	Буферная смесь	4,7
0,990	$CH_3COO^-, CH_3COOH, H_2O$	Буферная смесь	5,7
0,999	$CH_3COO^-, CH_3COOH, H_2O$	Буферная смесь	6,7
1,000	CH_3COO^-, H_2O	CH_3COO^-	8,7
1,001	CH_3COO^-, H_2O, OH^-	OH^-	10,0
1,010	CH_3COO^-, H_2O, OH^-	OH^-	11,0
1,100	CH_3COO^-, H_2O, OH^-	OH^-	12,0

На основании полученных данных построим кривую титрования (рис. 3).

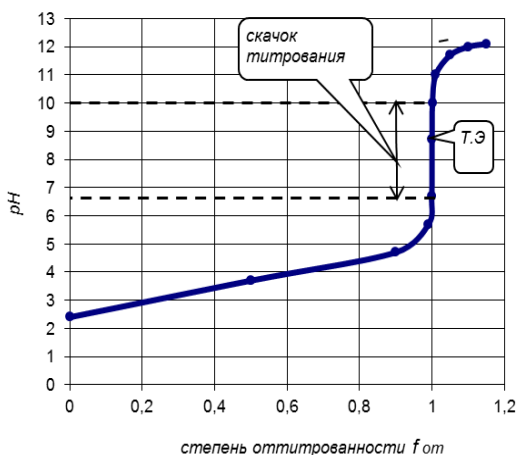
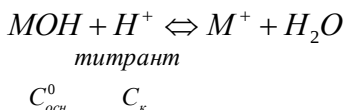


Рис. 3. Кривая титрования 0,1N раствора уксусной кислоты 0,1N раствором $NaOH$

Анализ кривой титрования. Титрование начинается в кислой области. Точка эквивалентности лежит в слабощелочной области. Скачок титрования при равных концентрациях кислот меньше, чем в примере 1 и составляет 6,7-10,0 единиц pH . При равных концентрациях титруемой кислоты и титранта кривая несимметрична относительно точки эквивалентности. Ход кривой титрования при $f_{om} > 1$ в точности совпадает с таковым для кривой титрования сильной кислоты сильным основанием. Для титрования подходят индикаторы, например: лакмус ($pT=7,0$), фенолфталеин ($pT=9,0$).

Титрование слабого основания сильной кислотой

Ионно-молекулярное уравнение реакции между определяемым веществом MOH (слабое основание) и веществом титранта H^+ (кислота)



$C_{осн}^0$ – начальная концентрация слабого основания, моль-эк/дм³,

C_k – концентрация титранта (сильной кислоты), моль-эк/дм³.

Константа диссоциации основания (константа основности) MOH

$$K_{осн} = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}; \quad pK_{осн} = -\lg K_{осн}. \quad (2.2.14)$$

До начала титрования ($f_{om}=0$) концентрацию ионов водорода в растворе слабого основания вычисляют по формуле

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{осн} \cdot C_{осн}^0}}, \quad (2.2.15)$$

$$pH = pK_{H_2O} + \frac{1}{2}(-pK_{осн} + \lg C_{осн}^0).$$

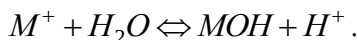
До ТЭ ($f_{om} < 1$) при добавлении кислоты образуется буферная смесь из слабого основания и его соли, что определяет медленное и постепенное изменение pH в процессе титрования.

Концентрацию ионов водорода определяют по формуле

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O} \cdot f_{om}}{K_{осн} \cdot (1 - f_{om})},$$

$$pH = pK_{H_2O} - pK_{осн} + \lg \frac{1 - f_{om}}{f_{om}}. \quad (2.2.16)$$

В ТЭ ($f_{om} = 1$) pH раствора определяется концентрацией ионов H^+ , полученных при гидролизе соли по катиону M^+ (гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты)



Согласно ионному уравнению на каждый образующийся ион H^+ в растворе появляется одна молекула MOH , откуда $[MOH] = [H^+]$. Поскольку диссоциация MOH дает мало ионов M^+ , можно принять, что $[M^+] \approx C_{M^+}$, тогда концентрацию H^+ можно выразить формулой

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot [M^+]}{K_{осн}}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{M^+}}{K_{осн}}}, \quad C_{M^+} = \frac{C_{осн}^0 V_0}{V_0 + V_{к(ТЭ)}},$$

V_0 – исходный объем раствора слабого основания,

$V_{к}$ – объем добавленного титранта (кислоты).

Без учета изменения объема раствора при титровании можно считать, что $C_{M^+} \approx C_{осн}^0$, тогда

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{осн}^0}{K_{осн}}}, \quad pH = \frac{1}{2}(pK_{H_2O} - pK_{осн} - \lg C_{осн}^0). \quad (2.2.17)$$

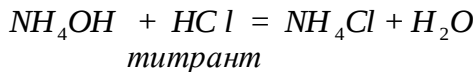
После ТЭ ($f_{om} > 1$) концентрация ионов водорода равна избытку добавленной сильной кислоты

$$[H^+] = C_{к} \cdot (f_{om} - 1), \quad pH = -\lg C_{к} - \lg(f_{om} - 1). \quad (2.2.18)$$

Пример 2.3

Построить кривую титрования 0,1 Н раствора гидроксида аммония ($K = 1,76 \cdot 10^{-5}$) 0,1 Н раствором соляной кислоты.

Решение. В процессе титрования протекает реакция



Для расчета pH в различные моменты титрования воспользуемся вышеприведенными формулами (2.2.15)–(2.2.18). Результаты расчета представим в табл. 10.

Таблица 10

Результаты расчета pH для примера 2.3

Степень оттитрованности $f_{от}$	Состав раствора	pH - определяющий компонент	pH
0,000	NH_4OH, H_2O	NH_4OH	11,1
0,500	NH_4^+, NH_4OH, H_2O	Буферная смесь	9,2
0,900	NH_4^+, NH_4OH, H_2O	Буферная смесь	8,3
0,990	NH_4^+, NH_4OH, H_2O	Буферная смесь	7,2
0,999	NH_4^+, NH_4OH, H_2O	Буферная смесь	6,2
1,000	NH_4^+, H_2O	NH_4^+	5,3
1,001	NH_4^+, H_2O, H^+	H^+	4,3
1,010	NH_4^+, H_2O, H^+	H^+	3,3
1,100	NH_4^+, H_2O, H^+	H^+	2,0

На основании полученных данных построим кривую титрования (рис.4).

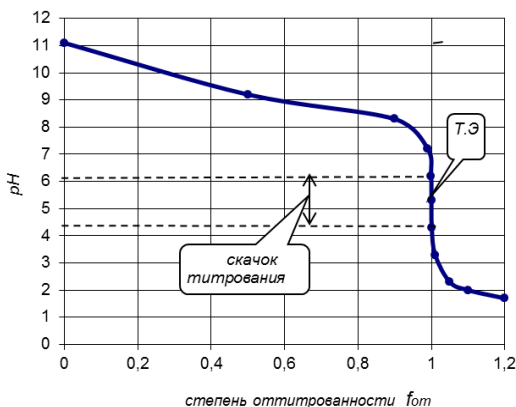


Рис. 4. Кривая титрования 0,1 Н раствора NH_4OH 0,1Н раствором HCl

Анализ кривой титрования. Титрование начинается в щелочной области. Точка эквивалентности лежит в кислой области. При равных концентрациях титруемого основания и титранта кривая несимметрична относительно точки эквивалентности. Скачок титрования составляет 6,2-4,3 единиц pH. Для титрования подходят индикаторы, например: метиловый оранжевый ($pT=5,0$), метиловый красный ($pT=5,0$).

Титрование сильного основания сильной кислотой

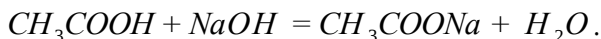
При титровании сильного основания сильной кислотой справедливы все положения, изложенные для случая титрования сильной кислоты сильным основанием, с той только разницей, что ход кривой титрования обратный – из щелочной области в кислую.

Формулы для расчета кривых титрования рассмотренных случаев титрования одноосновных кислот (оснований) представлены в прил. 1, табл. П5–П8, константы диссоциации слабых кислот и оснований – прил. 1, табл. П9.

Пример 2.4

Рассчитать pH раствора, полученного при добавлении к 20 см^3 $0,1\text{Н}$ раствора уксусной кислоты ($K_K = 1,75 \cdot 10^{-5}$) 15 см^3 $0,1\text{ Н}$ раствора гидроксида натрия.

Решение. Между уксусной кислотой и гидроксидом натрия протекает реакция



Рассчитаем для данного момента титрования количество эквивалентов кислоты и щелочи:

$$\begin{aligned} n_{\text{эк}}(CH_3COOH) &= C_{\text{эк}}(CH_3COOH) \cdot V(CH_3COOH) = \\ &= 0,1 \cdot 20 = 2,0 \text{ ммоль-эк.} \end{aligned}$$

$$n_{\text{эк}}(NaOH) = C_{\text{эк}}(NaOH) \cdot V(NaOH) = 0,1 \cdot 15 = 1,5 \text{ ммоль-эк.}$$

В избытке находится CH_3COOH , значит раствор недотитрован, т.е. мы находимся до ТЭ.

Рассчитаем степень оттитрованности

$$f_{om} = \frac{n_T}{n_0} = \frac{n_{\text{эк}}(NaOH)}{n_{\text{эк}}(CH_3COOH)} = 1,5/2,0 = 0,75.$$

Воспользуемся соответствующей для этого случая формулой расчета концентрации ионов H^+ (см прил. 1, табл. П7):

$$[H^+] = \frac{K_K \cdot (1 - f_{om})}{f_{om}} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} (1 - 0,75)}{0,75} = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pH = 5,2.$$

Ответ: $pH = 5,2$.

2.2.3. Факторы, влияющие на величину скачка титрования

1. Значение константы диссоциации титруемого вещества. Чем слабее титруемое вещество (чем меньше его константа диссоциации K_K или $K_{осн}$), тем меньше величина скачка. Ветвь кривой титрования до ТЭ смещается в щелочную область для кислот и в кислую область – для оснований. Если $K_K (K_{осн}) < 5 \cdot 10^{-8}$, то скачок вообще отсутствует, сливаясь с правой ветвью кривой.

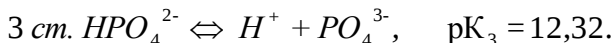
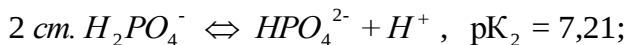
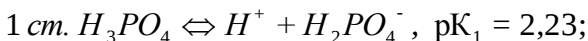
2. Концентрации титруемого вещества и титранта. Чем меньше концентрации титруемого вещества и титранта, тем меньше величина скачка титрования. Практически невозможно оттитровать сильные электролиты с концентрацией меньше 10^{-4} моль/дм³, а слабые – меньше 10^{-2} моль/дм³.

3. Температура. При повышении температуры возрастает ионное произведение воды K_{H_2O} , что приводит к смещению ветви кривой за ТЭ и самой ТЭ в более кислую область при титровании кислот. Величина скачка при этом уменьшается.

2.2.4. Титрование многоосновных кислот и оснований

Многоосновные кислоты представляют собой смеси кислот вследствие их ступенчатой диссоциации.

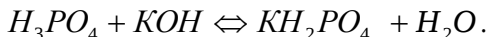
Например, диссоциация H_3PO_4 протекает в 3 ступени, каждая из которых характеризуется соответствующей константой диссоциации (K_1 , K_2 , K_3):



Соответственно нейтрализация многоосновных кислот (оснований) также протекает ступенчато.

Если для многоосновных кислот (оснований) последовательные константы диссоциации различаются не менее чем на 2 единицы pK , то их можно рассматривать как одноосновные и при расчетах кривой титрования учитывать диссоциацию только по соответствующей ступени.

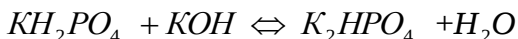
При титровании H_3PO_4 щелочью сначала нейтрализуются ионы H^+ , образующиеся по 1-й ступени диссоциации кислоты, и на кривой титрования в области ТЭ₁ появится первый скачок pH



Величина pH в ТЭ₁ рассчитывается по формуле

$$pH_{ТЭ_1} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2).$$

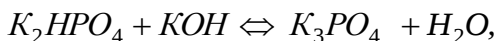
Если продолжить титрование, то далее будут нейтрализоваться ионы H^+ , образующиеся на второй ступени диссоциации и на кривой титрования в области ТЭ₂ появится второй скачок pH



Величина pH в ТЭ₂ рассчитывается по формуле

$$pH_{ТЭ_2} = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3).$$

При дальнейшем титровании будут нейтрализоваться ионы H^+ , образующиеся на третьей стадии



однако третьего скачка на кривой титрования не наблюдается, т.к. pH растворов K_3PO_4 и KOH очень близки.

Отчетливые скачки pH в соответствующих ТЭ появляются при условии, если последовательные константы диссоциации слабых кислот или оснований различаются более чем в 10^4 раз. В противном случае скачки сливаются.

На рис. 5 представлен общий вид кривой титрования 0,1 М раствора H_3PO_4 0,1 Н раствором KOH .

ТЭ₁ лежит вблизи интервала перехода метилового оранжевого (pH 3,1-4,4), а ТЭ₂ – в интервале перехода фенолфталеина (pH 8,0-10,0). В аналитической практике ортофосфорную кислоту титруют с двумя индикаторами:

– с метиловым оранжевым (титруется как одноосновная кислота до KH_2PO_4 , поэтому молярная масса эквивалента H_3PO_4 равна молярной массе);

– с фенолфталеином (титруется как двухосновная кислота до K_2HPO_4 , поэтому молярная масса эквивалента H_3PO_4 равна $\frac{1}{2}$ молярной массы).

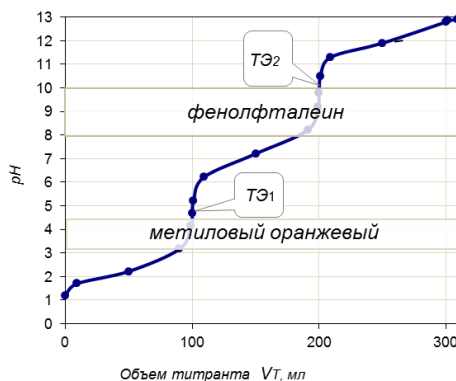
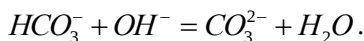
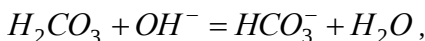
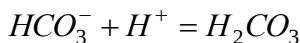
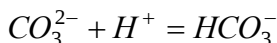


Рис. 5. Кривая титрования 0,1 М раствора H_3PO_4 0,1 Н раствором KOH

При титровании слабой двухосновной угольной кислоты ($pK_1=6,35$, $pK_2=10,32$) нейтрализация ее также происходит ступенчато



Однако из-за очень малой величины K_2 второй скачок на кривой титрования отсутствует, т.е. непосредственно титровать угольную кислоту как двухосновную нельзя. Большое практическое значение имеет обратный процесс – титрование раствора Na_2CO_3 раствором HCl , который также протекает ступенчато:



и на кривой титрования наблюдается два отчетливых скачка.

До начала титрования в растворе находится гидролизующаяся соль слабой многоосновной кислоты (гидролиз преимущественно идет по первой ступени). Значение pH рассчитывают по формуле

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C_{Na_2CO_3}.$$

При титровании до первой точки эквивалентности $TЭ_1$ раствор представляет собой буферную смесь $NaHCO_3 - Na_2CO_3$. Для расчета pH используют формулу

$$pH = pK_2 + \lg \frac{1 - f_{om}}{f_{om}}.$$

В ТЭ₁, когда весь карбонат натрия перешел в гидрокарбонат, значение pH можно найти из уравнения

$$pH = 1/2 \cdot (pK_1 + pK_2).$$

ТЭ₁ находится в слабощелочной среде и может быть зафиксирована с помощью индикатора фенолфталеин (интервал перехода окраски 8,2 – 9,8 единиц pH).

После ТЭ₁ раствор представляет собой буферную смесь $NaHCO_3 - H_2CO_3$. Значение pH можно рассчитать по формуле

$$pH = pK_1 + \lg \frac{2 - f_{om}}{f_{om} - 1}.$$

В ТЭ₂ значение pH рассчитывается так же, как для слабых одноосновных кислот

$$pH = 1/2 \cdot (pK_1 - \lg C_{H_2CO_3}).$$

Этот момент может быть зафиксирован с помощью индикатора метилового оранжевого (интервал перехода окраски 3,1 – 4,4 единиц pH).

После ТЭ₂ раствор будет кислым. Общий вид кривой титрования представлен на рис. 6.

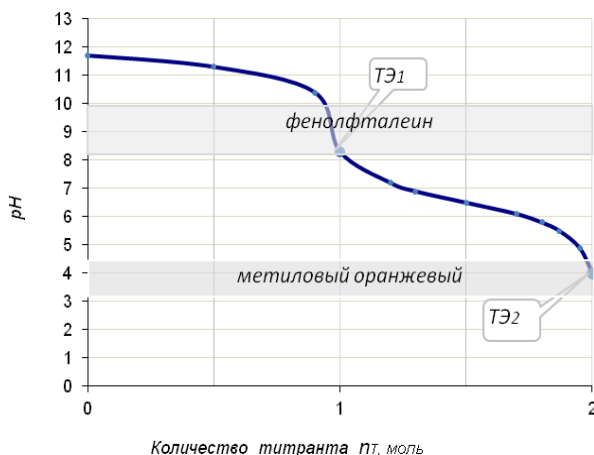


Рис. 6. Кривая титрования раствора Na_2CO_3 раствором HCl

2.2.5. Индикаторные погрешности

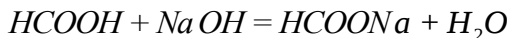
Причиной возникновения систематических индикаторных погрешностей в кислотно-основном титровании является несовпадение показателя титрования pT индикатора (перехода окраски) с pH в ТЭ. Если изменение окраски произошло раньше ТЭ, то раствор будет недотитрован и результат анализа занижен (-). Если индикатор изменит окраску после ТЭ, то раствор будет перетитрован, а результат анализа завышен (+). Погрешности такого рода можно рассчитать (табл.11) и внести соответствующие поправки.

Пример 2.5

Определить тип и величину погрешности при титровании 0,1 Н раствора муравьиной кислоты 0,1 Н раствором гидроксида натрия при использовании индикаторов:

а) метилового оранжевого; б) фенолфталеина.

Решение. Уравнение реакции при титровании слабой кислоты щелочью



Определим pH в ТЭ, воспользовавшись соответствующей для этого случая формулой (см. прил. 1, табл. П7)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_K}{C_K^0}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 4,2 \cdot 10^{-9} = 8,4.$$

а) Показатель титрования метилового оранжевого $pT = 4$, т.е. индикатор изменит свою окраску до ТЭ. Следовательно, в растворе будут присутствовать недотитрованные молекулы слабой кислоты, что обусловит кислотную ошибку:

$$\Delta HA = \frac{10^{pK_K - pT}}{1 + 10^{pK_K - pT}} \cdot 100 = \frac{10^{3,75 - 4}}{1 + 10^{3,75 - 4}} \cdot 100 = 64\%.$$

Погрешность очень велика. Применять метиловый оранжевый в этом случае нельзя.

Таблица 11

Систематические индикаторные погрешности
кисотно-основного титрования

Тип погрешности	Причина погрешности	Формула для расчета
Водородная H^+ -погрешность	Избыток ионов H^+ вследствие недотитрования сильной кислоты (-) или перетитрования сильной кислотой (+)	$\Delta H^+ = \mp \frac{10^{-pT} \cdot (V_0 + V_T)}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100$
Гидроксильная OH^- погрешность	Избыток ионов OH^- вследствие недотитрования сильного основания (-) или перетитрования сильным основанием (+)	$\Delta OH^- = \mp \frac{10^{-(14-pT)} \cdot (V_0 + V_T)}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100$
Кислотная HA -погрешность	Избыток молекул слабой кислоты при ее недотитровании (-)	$\Delta HA = \frac{10^{pK_K - pT}}{1 + 10^{pK_K - pT}} \cdot 100$
Основная MOH^- -погрешность	Избыток молекул слабого основания при его недотитровании (-)	$\Delta MOH^- = \frac{10^{pK_{OCH} + pT - 14}}{1 + 10^{pK_{OCH} + pT - 14}} \cdot 100$

В таблице:

C_0 – молярная концентрация эквивалента титруемого вещества;

V_0 – объем анализируемого раствора, взятый для титрования;

V_T – объем добавленного титранта;

K_K – константа диссоциации слабой кислоты;

K_{OCH} – константа диссоциации слабого основания.

Относительные индикаторные погрешности считают допустимыми, если они не превышают 0,2 %.

б) Показатель титрования фенолфталеина $pT=9$, т.е. он изменит свою окраску после ТЭ. Следовательно, раствор будет несколько перетитрован сильным основанием. Погрешность гидроксильная:

$$\Delta OH^- = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_{общ}}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100 =$$

$$= \frac{10^{-(14-9)} \cdot 2 \cdot V_0}{0,1 \cdot V_0} \cdot 100 = 0,02\%.$$

Погрешность допустимая, значит, фенолфталеин пригоден для данного титрования.

2.2.6. Расчет результатов анализа

*Определение молярной массы эквивалента веществ
в методе кислотно-основного титрования*

Молярная масса эквивалента вещества $M_{эк}$ рассчитывается по формуле

$$M_{эк} = M \cdot f_{эк}, \quad (2.2.19)$$

где M – молярная масса вещества;

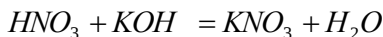
$f_{эк}$ – фактор эквивалентности.

Фактор эквивалентности $f_{эк}$ – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна (равноценна) одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции.

$f_{эк}$ может принимать значения ≤ 1 .

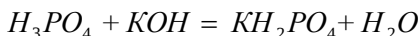
Фактор эквивалентности рассчитывают на основании стехиометрии конкретной реакции, которая обязательно должна быть указана.

Например, в реакции

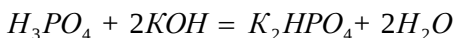


$f_{эк}(HNO_3)=1$, т.к. одному моль атомов водорода соответствует 1 моль HNO_3 .

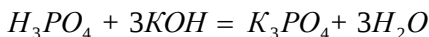
В реакциях многоосновных кислот могут участвовать все ионы водорода или часть их. Например, в реакции



$f_{эк}(H_3PO_4)=1$, т.к. каждый моль H_3PO_4 отдает 1 моль ионов H^+ .
 $M_{эк}(H_3PO_4)=98 \cdot 1=98$ г/моль;



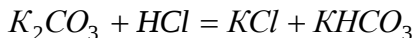
$f_{\text{эк}}(H_3PO_4)=1/2$, т.к. каждый моль H_3PO_4 отдает уже два моля ионов H^+ ; $M_{\text{эк}}(H_3PO_4)=98 \cdot 1/2=49$ г/моль;



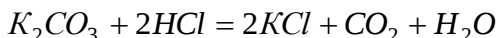
$f_{\text{эк}}(H_3PO_4)=1/3$, т.к. каждый моль H_3PO_4 отдает все три моля ионов H^+ . $M_{\text{эк}}(H_3PO_4)=98 \cdot 1/3=32,8$ г/моль.

При расчете молярных масс эквивалентов солей, участвующих в обменных реакциях, также рассматривают конкретную реакцию.

Например, в реакции:



$f_{\text{эк}}(K_2CO_3)=1$, т.к. один моль соли соответствует одному молю атомов водорода. $M_{\text{эк}}(K_2CO_3)=138,2 \cdot 1=138,2$ г/моль;



$f_{\text{эк}}(K_2CO_3)=1/2$, т.к. один моль соли соответствует двум молям атомов водорода. $M_{\text{эк}}(K_2CO_3)=138,2 \cdot 1/2=69,1$ г/моль.

Прямое титрование

В титриметрическом анализе проводят несколько параллельных определений: либо методом отдельных навесок, либо методом пипетирования.

В методе **отдельных навесок** берут несколько навесок (n) исходного образца: m_{H1} , m_{H2} , ..., m_{Hn} . Навески растворяют в небольшом количестве подходящего растворителя и проводят титрование каждого раствора. По результатам титрования рассчитывают массу определяемого вещества A в каждой навеске

$$m_1(A) = \frac{C_{\text{эк}}(T) \cdot V(T) \cdot M_{\text{эк}}(A)}{1000}, \quad (2.2.20)$$

где $C_{\text{эк}}(T)$ – молярная концентрация эквивалента титранта, моль-эк/дм³;

$V(T)$ – объем титранта, израсходованного на титрование, см³;

$M_{\text{эк}}(A)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль.

Среднее содержание определяемого вещества A (%) в исходном образце рассчитывают по формуле

$$\omega(A) = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{m_1(A)}{m_{n1}} + \frac{m_2(A)}{m_{n2}} + \dots + \frac{m_n(A)}{m_{nn}} \right) \cdot 100. \quad (2.2.21)$$

Метод отдельных навесок более трудоемок и длителен, но более точен, чем метод пипетирования.

В методе **пипетирования** навеску анализируемого вещества m_n растворяют в подходящем растворителе и переносят раствор в мерную колбу объемом V_0 . Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем проводят титрование равных порций анализируемого раствора – **аликвот**, объемом $V_{ал}$, отбираемых мерной пипеткой из мерной колбы объемом V_0 .

По результатам титрования рассчитывают массу определяемого вещества A в навеске анализируемого образца

$$m(A) = \frac{C_{эк}(T) \cdot V_{cp}(T) \cdot M_{эк}(A) \cdot V_0}{V_{ал} \cdot 1000}, \quad (2.2.22)$$

где $C_{эк}(T)$ – молярная концентрация эквивалента титранта, моль-эк/дм³;
 $V_{cp}(T)$ – средний объем раствора титранта из результатов параллельных титрований, см³;
 $M_{эк}(A)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль.

Содержание определяемого вещества A (%) в исходном образце рассчитывают по формуле

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m_n} \cdot 100. \quad (2.2.23)$$

Пример 2.6

Рассчитать навеску негашеной извести, содержащей 95% CaO и 5% индифферентных примесей, которую следует взять для анализа, чтобы на ее титрование расходовалось не более 25 см³ раствора хлороводородной кислоты с титром по CaO 0,00556 г/см³.

Решение. 25 см³ раствора хлороводородной кислоты с концентрацией $T(HCl/CaO) = 0,00556$ г/см³ израсходуется на титрование CaO массой

$$m(CaO) = T_{HCl/CaO} \cdot V_{HCl} = 0,00556 \cdot 25 = 0,1390 \text{ г.}$$

Эта масса CaO составляет 95% от массы навески негашеной извести, т.е.

$$\omega(CaO) = \frac{m(CaO)}{m_n} \cdot 100 = \frac{0,1390}{m_n} \cdot 100 = 95,$$

отсюда масса навески негашеной извести

$$m_{\text{и}} = 0,1463 \text{ г.}$$

Ответ: навеска должна быть не более 0,1463 г.

Пример 2.7

На титрование раствора, полученного при растворении технического образца буры массой 0,2298 г, израсходовали 10,60 см³ 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 образце буры.

Решение. По закону эквивалентов количество эквивалентов оттитрованного тетрабората будет равно количеству эквивалентов кислоты, израсходованной на титрование

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

Рассчитаем количество эквивалентов кислоты

$$\begin{aligned} n_{\text{эк}}(\text{HCl}) &= C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \\ &= 0,1060 \cdot 10,60 = 1,124 \text{ ммоль} = 1,124 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

Определим массу тетрабората в образце по формуле

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) &= n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) = \\ &= 1,124 \cdot 10^{-3} \cdot 190,69 = 0,2143 \text{ г.} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \omega(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O})}{m_{\text{обр}}} \cdot 100 = \\ &= 0,2143 / 0,2298 \cdot 100 = 93,2\%. \end{aligned}$$

Ответ: 93,2%.

Пример 2.8

Вычислите массу гидроксида бария, если после растворения его в мерной колбе емкостью 250 см³ и разбавления водой до метки на титрование аликвоты полученного раствора объемом 20,00 см³ израсходовано 22,40 см³ 0,09884 Н раствора соляной кислоты.

Решение. Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента (нормальность) полученного раствора гидроксида бария, используя закон эквивалентов для титрования аликвоты:

$$n_{\text{эк}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = n_{\text{эк}}(\text{HCl})$$

$$\text{или} \quad C_{\text{эк}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) \cdot V(\text{Ba}(\text{OH})_2) = C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

отсюда

$$C_{\text{эк}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{Ba}(\text{OH})_2)} =$$

$$= 0,09884 \cdot 22,40 / 20,00 = 0,1108 \text{ моль-эк/дм}^3.$$

Масса гидроксида бария в объеме мерной колбы $0,250 \text{ дм}^3$ составит

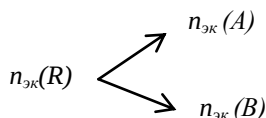
$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = C_{\text{эк}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) \cdot V_{\text{к}} =$$

$$= 0,1108 \cdot 85,66 \cdot 0,2500 = 2,3728 \text{ г.}$$

Ответ: 2,3728 г.

Обратное титрование

При обратном титровании к анализируемому раствору вещества A добавляют избыток реагента – стандартного раствора вещества R , доводят реакцию до конца, а затем находят количество непрореагировавшего вещества R титрованием его другим реагентом – стандартным раствором вещества B . Таким образом, одна часть введенного количества реагента R расходуется на реакцию с определяемым веществом A , а другая – на реакцию с веществом B



$$\text{или} \quad n_{\text{эк}}(A) = n_{\text{эк}}(R) - n_{\text{эк}}(B).$$

Например, содержание кальция в CaCO_3 по реакции



прямым методом определить сложно. Поэтому CaCO_3 растворяют в избытке соляной кислоты, непрореагировавший остаток которой оттитровывают раствором щелочи. При этом

$$n_{\text{эк}}^{\text{общ}}(\text{HCl}) = n_{\text{эк}}^p(\text{HCl}) + n_{\text{эк}}^{\text{изб}}(\text{HCl}),$$

где $n_{\text{эк}}^p(\text{HCl})$ – количество эквивалентов кислоты, затраченное на реакцию с CaCO_3 , т.е. $n_{\text{эк}}^p(\text{HCl}) = n_{\text{эк}}(\text{CaCO}_3)$;

$n_{\text{ЭК}}^{\text{изб}}(HCl)$ – избыток кислоты, оттитрованный щелочью, т.е.

$$n_{\text{ЭК}}^{\text{изб}}(HCl) = n_{\text{ЭК}}(\text{щелочи}).$$

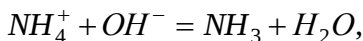
Количество $CaCO_3$ определится по разности

$$n_{\text{ЭК}}(CaCO_3) = n_{\text{ЭК}}^{\text{общ}}(HCl) - n_{\text{ЭК}}(\text{щелочи}).$$

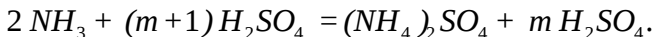
Пример 2.9

Анализируемый раствор сульфата аммония обрабатывали при нагревании гидроксидом натрия в приборе для отгонки аммиака, который был поглощен $50,00 \text{ см}^3$ $0,2000 \text{ Н}$ раствора серной кислоты. Избыток кислоты оттитрован $22,50 \text{ см}^3$ $0,2500 \text{ М}$ раствора гидроксида калия. Вычислите массу сульфата аммония в растворе.

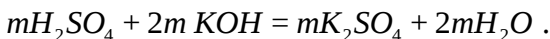
Решение. Сульфат аммония реагирует с гидроксидом натрия с выделением эквивалентного количества NH_3



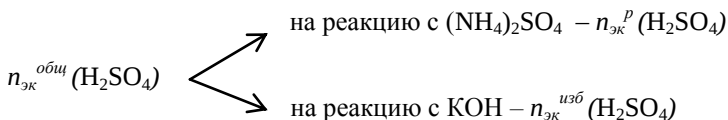
который полностью поглощается серной кислотой, взятой с избытком



Оставшийся после этой реакции непрореагировавший избыток H_2SO_4 оттитровывают эквивалентным количеством щелочи



Таким образом, всего было добавлено серной кислоты $n_{\text{ЭК}}^{\text{общ}}(H_2SO_4)$, которое распределилось следующим образом:



В соответствии с законом эквивалентов можно записать

$$n_{\text{ЭК}}^p(H_2SO_4) = n_{\text{ЭК}}(NH_3) = n_{\text{ЭК}}((NH_4)_2SO_4);$$

$$n_{\text{ЭК}}^{\text{изб}}(H_2SO_4) = n_{\text{ЭК}}(KOH).$$

Количество сульфата аммония, содержащееся в анализируемой пробе, найдем по разности

$$\begin{aligned}
 n_{\text{эк}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) &= n_{\text{эк}}^{\text{общ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) - n_{\text{эк}}(\text{KOH}) = \\
 &= C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) - C_{\text{эк}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = \\
 &= 0,2000 \cdot 50,00 - 0,2500 \cdot 22,50 = 4,375 \text{ ммоль} \cdot \text{эк} / \text{дм}^3.
 \end{aligned}$$

Масса сульфата аммония составит

$$\begin{aligned}
 m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) &= n_{\text{эк}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) \cdot M_{\text{эк}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \\
 &= 4,375 \cdot 132 \cdot 1/2 = 288,8 \text{ мг} = 0,2888 \text{ г}.
 \end{aligned}$$

Ответ: 0,2888 г.

2.2.7. Задачи для самостоятельного решения

Прямое титрование

Задача 2.1

Навеску анализируемого образца m_n с массовой долей вещества B $\omega(B)$ (табл. 12), перевели в раствор и оттитровали раствором вещества A с подходящим индикатором. Концентрация раствора титранта A и его объем $V(A)$ указаны в табл.12. Определить неизвестные параметры, обозначенные x .

Таблица 12

Данные к задаче 2.1

Вариант	Навеска m_n , г	Вещество B	Массовая доля B $\omega(B)$	Вещество A	Концентрация раствора вещества A ¹⁾	Объем $V(A)$, см ³
1	1,0000	HNO_3	x	KOH	0,01120 (T_{KOH})	25,0
2	1,0500	$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($f_{\text{эк}}=1$)	x	NaOH	0,00471 (T_{NaOH})	20,0
3	0,2000	CaO	1,00	HCl	0,00567 ($T_{\text{HCl/CaO}}$)	x
4	3,1580	KOH	x	HCl	0,07862 ($T_{\text{HCl/NaOH}}$)	27,4
5	x	Na_2CO_3	1,00	HCl	0,100 (C)	20,0 ²⁾
6	3,1580	Ca(OH)_2	x	HCl	0,08862 ($T_{\text{HCl/KOH}}$)	27,5
7	0,2000	Na_2CO_3	1,00	HCl	0,00500 (T_{HCl})	x ³⁾
8	0,5232	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	1,00	HCl	x ($T_{\text{HCl}}, C, C_{\text{эк}}$)	22,0

Вариант	Навеска m_n , г	Вещество B	Массовая доля B $\omega(B)$	Вещество A	Концентрация раствора вещества A ¹⁾	Объем $V(A)$, см ³
9	0,1000	H_2SO_4	0,96	KOH	0,150 (C)	x
10	x	H_3PO_4	1,00	$NaOH$	0,100 (C)	20,0 ⁴⁾
11	0,3118	Na_2CO_3	0,85	H_2SO_4	x ($C_{эк}$, T)	25,0
12	0,2000	MgO	x	HCl	0,315 ($C_{эк}$)	24,9
13	0,5000	$BaCO_3$	x	HNO_3	0,00618 (T_{HNO_3})	42,6
14	x	Na_2CO_3	1,00	HCl	0,200 ($C_{эк}$)	20,0 ⁵⁾
15	0,1500	CaO	0,40	HCl	x ($C_{эк}$)	15,0
16	0,1201	HNO_3	0,95	KOH	x ($C_{эк}$)	10,0
17	0,1545	H_2SO_4	x	$NaOH$	0,100 ($C_{эк}$)	20,0
18	0,3451	$H_2C_2O_4$	1,00	$NaOH$	x ($C_{эк}$, $T_{NaOH/H_2C_2O_4}$)	21,4
19	0,2156	Na_2CO_3	1,00	H_2SO_4	X ($C_{эк}$)	22,4
20	0,1000	$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	1,00	HCl	0,00400 ($T_{HCl/CaO}$)	x

¹⁾ Способы выражения концентраций растворов и их единицы измерения см. табл. III.

²⁾ Нейтрализация Na_2CO_3 до $NaHCO_3$.

^{3), 5)} Нейтрализация Na_2CO_3 до CO_2 .

⁴⁾ Нейтрализация H_3PO_4 до Na_2HPO_4 .

Прямое титрование аликвотной части раствора

Задача 2.2

Анализируемый образец, содержащий $m(B)$ г вещества B (табл. 13) в растворенном виде, поместили в мерную колбу объемом V_k и объем раствора довели до метки дистиллированной водой. Для анализа из мерной колбы отобрали аликвоту $V_{ал}$ и оттитровали ее раствором вещества A с подходящим индикатором. Концентрация раствора титранта A и его объем $V(A)$, израсходованный на титрование, указаны в табл.13. Определить неизвестные параметры, обозначенные x .

Таблица 13

Данные к задаче 2. 2

Вариант	Вещество B	Масса вещества B $m(B)$, г	Объем мерной колбы V_K , см^3	Объем аликвоты $V_{ал}$, см^3	Вещество A	Концентрация раствора вещества $A^{1)}$	Объем $V(A)$, см^3
1	H_2SO_4	x	1000	20	$NaOH$	0,00800 (T_{NaOH/H_2SO_4})	26,0
2	$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	0,6227	200	20	HCl	x (C)	19,5
3	H_2SO_4	x	250	25	$NaOH$	0,1015 (C)	28,0
4	$H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$	0,5000	100	20	$NaOH$	x (C, $T_{NaOH/H_2C_2O_4}$)	22,0 ²⁾
5	$Ba(OH)_2$	3,2062	250	x	HCl	0,200 (C)	15,0
6	CH_3COOH	x	200	20	$NaOH$	0,00409 (T)	15,5
7	Na_2CO_3	0,5300	250	25	HCl	x (C)	24,5 ³⁾
8	HNO_3	2,5200	500	x	KOH	0,100 (C)	10,0
9	$HCOOH$	x	200	12	$NaOH$	0,050 (C)	15,0
10	H_3PO_4	x	200	15	$NaOH$	0,100 (C _{эк})	14,0 ⁴⁾
11	$H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$	x	250	50	$NaOH$	0,00752 (T)	16,6 ²⁾
12	$NaHCO_3$	5,2000	250	10	HCl	0,150 (C _{эк})	X
13	H_2SO_4	x	200	25	$NaOH$	0,100 (C _{эк})	20,5
14	N_2O_5	x	200	50	$NaOH$	0,1915 (C _{эк})	15,5
15	HCl	x	500	50	$NaOH$	0,197 (C _{эк})	30,5
16	HNO_3	x	250	25	KOH	0,01261 (T)	26,7
17	$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	6,0600	100	10	HCl	0,1965 (C _{эк})	x
18	H_2SO_4	x	200	25	$NaOH$	0,00781 (T)	16,5
19	Na_2CO_3	2,0320	200	10	HCl	0,100 (C _{эк})	x ⁵⁾
20	H_3PO_4	2,3095	500	15	$NaOH$	0,101 ($T_{HCl/CaO}$)	x ⁶⁾

¹⁾ Способы выражения концентраций растворов и их единицы измерения см. табл.П1.

²⁾ Нейтрализация $H_2C_2O_4$ до $Na_2C_2O_4$.

^{3), 5)} Нейтрализация Na_2CO_3 до CO_2 .

^{4), 6)} Нейтрализация H_3PO_4 до Na_2HPO_4 .

Обратное титрование

Задача 2.3

Навеску анализируемого образца m_n с массовой долей вещества B $\omega(B)$ (табл. 14) подвергли необходимой обработке, после которой воздействовали на раствор, содержащий соединение вещества B , раствором реагента R определенной концентрации и объемом $V(R)$. После завершения реакции избыток реагента R оттитровали раствором вещества A с молярной концентрацией эквивалента $C_{\text{эк}}(A)$ с подходящим индикатором. Объем раствора, израсходованного на титрование, составил $V(A)$. Определить неизвестные параметры, обозначенные x .

Таблица 14

Данные к задаче 2.3

Вариант	Навеска m_n , г	Вещество B	Массовая доля B $\omega(B)$	Реагент R	Концентрация раствора реагента $R^{(1)}$	$V(R)$, см ³	Вещество A	$C_{\text{эк}}(A)$, моль·эк/дм ³	$V(A)$, см ³
1	0,1000	Na_3PO_4	1,00	H_2SO_4	0,200 ($C_{\text{эк}}$)	50,0	$NaOH$	x	15,0
2	1,0000	NH_3	x	HCl	1,051 (C)	50,0	$NaOH$	1,050	25,0
3	0,7500	$H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$	1,00	KOH	x ($C_{\text{эк}}$)	25,0	HCl	0,125	4,0
4	0,1234	Na_2CO_3	1,00	HCl	0,00364 (T)	x	$NaOH$	0,104	19,5
5	x	$La(III)$	1,00	HCl	0,100 (C)	40,0	$NaOH$	0,111	19,6
6	0,1332	Na_2CO_3	x	HCl	0,095 (C)	50,0	$NaOH$	0,100	24,8
7	0,1938	Mg	x	HCl	0,100 (C)	50,0	$NaOH$	0,100	18,0
8	0,1458	P ($f_{\text{эк}}=1/23$)	x	$NaOH$	0,108 (C)	50,0	HNO_3	0,100	8,4
9	0,1000	Na_3PO_4	1,00	H_2SO_4	0,200 (C)	25,0	$NaOH$	x	15,0
10	0,2132	$CaCO_3$	1,00	HCl	0,00307 ($T_{HCl/Ca}$)	50,0	$NaOH$	0,140	x
11	0,3428	Na_3PO_4	1,00	H_2SO_4	0,400 ($C_{\text{эк}}$)	x	KOH	0,230	24,2
12	0,1384	$ZnSO_4$	x	$Ba(OH)_2$	0,240 ($C_{\text{эк}}$)	25,0	HCl	0,200	21,5

Вариант	Навеска m_n , г	Вещество B	Массовая доля B $\omega(B)$	Реагент R	Концентрация раствора реагента $R^{1)}$	$V(R)$, см ³	Вещество A	$C_{эк}(A)$, моль·эк/дм ³	$V(A)$, см ³
13	0,2967	$CaCO_3$	x	HCl	0,01540 (Т)	30,0	KOH	0,360	20,0
14	0,3243	$CaCO_3$	1,00	HCl	0,220 (С)	50,0	$NaOH$	0,250	x
15	0,1584	ZnO	x	H_2SO_4	0,100 ($C_{эк}$)	50,0	$NaOH$	0,120	20,0
16	0,9654	N_2O_5	x	$NaOH$	0,891 ($C_{эк}$)	50,0	HCl	0,973	35,2
17	0,1517	Na_3PO_4	1,00	H_2SO_4	0,100 (С)	x	$NaOH$	0,150	18,5
18	0,2146	Na_2CO_3	x	HCl	0,120 (С)	50,0	$NaOH$	0,140	18,2
19	0,1800	$MgSO_4$	1,00	$NaOH$	0,400 (С)	25,0	HCl	0,100	x
20	0,5050	N_2O_5	x	$NaOH$	0,205 ($C_{эк}$)	25,0	HCl	0,208	5,0

¹⁾ Способы выражения концентраций растворов и их единицы измерения см. табл.П1.

Расчет и построение кривых титрования

Задача 2.4

Выполните расчет, постройте кривую титрования раствора вещества A концентрации $C(A)$ раствором вещества T концентрации $C(T)$ (табл. 15). Для расчета воспользуйтесь формулами в табл. П5–П8 прил. 1. Константы диссоциации слабых электролитов см. прил. 1, табл. П9. Пользуясь табл. П3 прил. 1, подберите подходящие индикаторы.

Таблица 15

Данные к задаче 2.4

Вариант	Вещество A	Молярная концентрация раствора $C(A)$, моль/дм ³	Вещество T	Молярная концентрация раствора $C(T)$, моль/дм ³
1	Хлороводородная кислота HCl	0,100	KOH	0,10
2	Масляная кислота C_3H_7COOH	0,050	$NaOH$	0,10

Вариант	Вещество A	Молярная концентрация раствора $C(A)$, моль/дм ³	Вещество T	Молярная концентрация раствора $C(T)$, моль/ дм ³
3	Гидроксид натрия $NaOH$	0,100	HNO_3	0,100
4	Гидроксид аммония NH_4OH	0,050	HCl	0,070
5	Бромоводородная кислота HBr	0,095	$NaOH$	0,08
6	Уксусная кислота CH_3COOH	0,200	$NaOH$	0,20
7	Гидроксид натрия $NaOH$	0,100	HCl	0,058
8	Гидроксид аммония NH_4OH	0,400	HCl	0,20
9	Азотная кислота HNO_3	0,120	$NaOH$	0,120
10	Муравьиная кислота $HCOOH$	0,100	KOH	0,10
11	Гидроксид калия KOH	0,080	HCl	0,100
12	Гидроксид аммония NH_4OH	0,100	H_2SO_4	0,100
13	Хлороводородная кислота HCl	0,200	$NaOH$	0,2
14	Бензойная кислота C_6H_5COOH	0,100	$NaOH$	0,100
15	Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$	0,100	HCl	0,199
16	Гидроксид аммония NH_4OH	0,15	HCl	0,050
17	Азотная кислота HNO_3	0,100	KOH	0,100
18	Уксусная кислота CH_3COOH	0,15	KOH	0.075
19	Молочная кислота $CH_3CH(OH)COOH$	0,200	$NaOH$	0,200
20	Гидроксид аммония NH_4OH	0,050	HCl	0,070
21	Азотистая кислота HNO_2	0,100	$NaOH$	0,100

Индикаторные погрешности

Задача 2.5

Определить тип и величину индикаторной погрешности при титровании раствора вещества B (молярная концентрация эквивалента $C_{\text{эк}}(B)$) раствором вещества A (молярная концентрация эквивалента $C_{\text{эк}}(A)$) с указанным индикатором (табл. 16). Будет ли находится индикаторная погрешность в пределах допустимой относительной погрешности 0,2%?

Показатели титрования индикаторов (pT) см. прил. 1, табл. ПЗ; константы диссоциации слабых кислот и оснований – см. прил. 1, табл. П9.

Таблица 16

Данные к задаче 2.5

Вариант	Вещество B	$C_{\text{эк}}(B)$, моль·эк/дм ³	Вещество A	$C_{\text{эк}}(A)$, моль·эк/дм ³	Индикатор
1	HCl	0,01	$NaOH$	0,01	Фенол-фталеин
2	HBr	0,01	$NaOH$	0,01	Метиловый оранжевый
3	$NaOH$	0,10	HCl	0,10	Метиловый красный
4	HCl	0,01	$NaOH$	0,01	Бромфеноловый синий
5	$NaOH$	0,01	HCl	0,01	Тимол-фталеин
6	HCl	0,20	$NaOH$	0,20	Метиловый красный
7	NH_4OH	0,01	HCl	0,01	Фенол-фталеин
8	$HCOOH$	0,10	$NaOH$	0,10	Метиловый оранжевый
9	NH_4OH	0,10	HCl	0,01	Тимол-фталеин
10	$HCOOH$	0,02	$NaOH$	0,01	Метиловый оранжевый
11	CH_3COOH	0,02	$NaOH$	0,02	Бромтимоловый синий
12	C_6H_5COOH	0,10	$NaOH$	0,10	Фенол-фталеин
13	HCl	0,20	$NaOH$	0,20	о-крезол-фталеин
14	$NaOH$	0,001	HNO_3	0,001	Фенол-фталеин

Вариант	Вещество <i>B</i>	$C_{\text{эк}}(B)$, моль·эк/дм ³	Вещество <i>A</i>	$C_{\text{эк}}(A)$, моль·эк/дм ³	Индикатор
15	<i>NaOH</i>	0,001	<i>HNO₃</i>	0,001	Метиловый оранжевый
16	<i>CH₃COOH</i>	0,10	<i>NaOH</i>	0,05	Нейтральный красный
17	<i>H₃PO₄</i>	0,10	<i>NaOH</i>	0,10	Метиловый оранжевый (в ТЭ ₁)
18	<i>H₃PO₄</i>	0,10	<i>NaOH</i>	0,10	Фенол- фталеин (в ТЭ ₂)
19	<i>NH₄OH</i>	0,10	<i>HCl</i>	0,10	Фенол- фталеин
20	<i>HNO₂</i>	0,10	<i>NaOH</i>	0,10	Метиловый оранжевый

2.2.8. Контрольные вопросы

1. Сущность титриметрического анализа, его преимущества по сравнению с гравиметрическим методом?

2. Сформулируйте закон, который лежит в основе расчетов в титриметрическом анализе. Поясните его применение на конкретном примере.

3. Укажите основные способы выражения концентраций растворов, применяемые в титриметрическом анализе. Дайте их определение, напишите математическое выражение, укажите единицы измерения.

4. Требования к реакциям, применяемым в титриметрических методах.

5. Дайте определение следующим понятиям: титрант, титрование, точка эквивалентности. Приведите примеры титрантов, применяемых в методе кислотно-основного титрования.

6. Расчет молярной массы эквивалента и фактора эквивалентности вещества в кислотно-основном титровании. Приведите примеры.

7. Укажите отличие между стандартными и стандартизованными растворами. Какие требования предъявляются к исходным веществам, используемым для приготовления стандартных растворов?

8. Назовите основные стандартные вещества метода кислотно-основного титрования и напишите их формулы. Чем объясняется щелочная реакция раствора тетрабората натрия?

9. Классификация методов титриметрического анализа:

- по типу протекаемых реакций;
- по способу титрования.

10. Приведите примеры использования разных способов титрования (прямого, обратного, заместителя).

11. Кривые титрования в кислотно-основном методе: расчет и построение. Какие факторы влияют на положение точки эквивалентности?

12. Определите понятие скачка титрования. Какие факторы влияют на величину скачка титрования?

13. Расчет pH при титровании:

– сильной кислоты сильным основанием;

– слабой кислоты сильным основанием;

– сильного основания сильной кислотой;

– слабого основания сильной кислотой.

14. Укажите случаи титрования, когда точка эквивалентности соответствует $\text{pH}=7$, <7 , >7 .

15. Сущность ионной и хромофорной теорий индикаторов.

16. Индикаторы, используемые в кислотно-основном титровании. Дайте определения понятиям: «интервал перехода окраски» и «показатель титрования индикатора».

17. Выбор индикаторов. Индикаторные погрешности. Обязательно ли совпадение точки эквивалентности и конечной точки титрования?

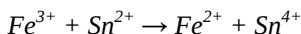
18. Условия раздельного титрования смеси кислот (или многоосновных кислот) по ступеням. Приведите примеры.

2.3. Окислительно-восстановительное титрование

2.3.1. Сущность окислительно-восстановительных реакций

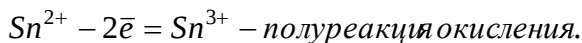
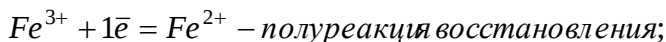
Реакции, сопровождающиеся перемещением электронов от одних частиц (атомов, ионов, молекул) к другим, называются окислительно-восстановительными (ОВР).

Частицу, принимающую электроны, называют окислителем (ОК), а отдающую электроны – восстановителем (ВОС), например, в реакции



электроны от иона Sn^{2+} переходят к Fe^{3+} . Ион Fe^{3+} является ОК, а ион Sn^{2+} – ВОС.

Процесс отдачи электронов называется окислением, процесс присоединения электронов – восстановлением:



ОВР возможна, если ОК способен принять электроны у ВОС. Объективной характеристикой «силы» данного ОК или ВОС является окислительно-восстановительный (ОВ) потенциал. Поскольку ОК в растворе находится совместно с продуктами его восстановления, а ВОС – с продуктами его окисления, то следует говорить в каждом случае о системе из окисленной (Ox) и восстановленной (Red)* форм данного вещества и потенциале редокс-системы (ОВ-пары). В нашем примере такими парами являются $Fe^{3+} (Ox) / Fe^{2+} (Red)$; $Sn^{4+} (Ox) / Sn^{2+} (Red)$.

Зависимость ОВ потенциала от природы вещества, концентрации и температуры для полуреакции $Ox + n\bar{e} \leftrightarrow Red$ передается уравнением Нернста

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (2.3.1)$$

где $\varphi_{Ox/Red}^0$ – стандартный ОВ потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

n_e – число электронов, отдаваемых или принимаемых одной молекулой (ионом) для каждой ОВ-пары;

$[Ox]$ и $[Red]$ – равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм вещества соответственно, моль/дм³.

Если подставить численные значения R и F , температуру 298 К в формулу (2.3.1) и перейти к десятичному логарифму, используя модуль перехода, равный 2,3, то получим

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n_e} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (2.3.2)$$

где $\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0$ при $[Ox] = [Red] = 1$ моль/дм³.

Стандартные потенциалы определены для многих редокс-пар и табулированы (см. прил. 1, табл. П10).

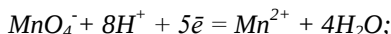
Так, для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} уравнение Нернста имеет вид

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n_e} \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

где $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77$ В.

* Ox и Red – от латинских слов oxidatio (окисление) и reduction (восстановление).

Если в процессе принимают участие ионы H^+ или OH^- , то их концентрации также включают в уравнение Нернста. Например, для полуреакции



$$\varphi_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = \varphi_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^o + \frac{0,059}{n_e} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Молярная масса эквивалента вещества, участвующего в ОВР, определяется по формуле

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{n_e}, \quad (2.3.3)$$

где n_e – число электронов, участвующих в полуреакции в расчете на 1 моль ОК (ВОС);

M – молярная масса вещества, г/моль.

2.3.2. Методы и индикаторы окислительно-восстановительного титрования

Методы титриметрического анализа, основанные на ОВР, называют окислительно-восстановительными или редоксметрией.

Редоксметрия используется для определения в растворах различных ОК и ВОС. В зависимости от природы применяемого раствора титранта различают следующие методы определения ВОС или ОК:

- перманганатометрия ($KMnO_4$);
- хроматометрия ($K_2Cr_2O_7$);
- йодометрия (KI);
- ванадатометрия (NH_4VO_3) и др.

В методах редоксметрии точку эквивалентности определяют различными способами:

- 1) физическими методами с помощью приборов;
- 2) с помощью индикаторов;
- 3) по окраске избытка приготовленного рабочего раствора (безиндикаторное титрование).

В редоксметрии применяют редокс-индикаторы – органические соединения, окисленная и восстановленная форма которых имеет различную окраску. Изменение окраски происходит при определенных значениях потенциала. Например, бесцветная восстановленная форма дифениламина при $\varphi = 0,76$ В переходит в окисленную форму синего цвета.

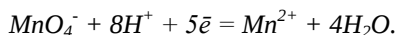
Основой для выбора индикатора служат кривые титрования, построенные в координатах «величина потенциала (φ , B) – фактор оттитрованности (f_{om})».

В редоксметрии используют и специфические индикаторы, которые образуют окрашенные соединения с определяемым веществом или титрантом. Например, крахмал образует с йодом соединение синего цвета. Точку эквивалентности при титровании в присутствии крахмала определяют по исчезновению синей окраски.

При безиндикаторном титровании используют изменение окраски одного из реагентов. Например, при титровании раствором перманганата калия одна избыточная капля его окрашивает раствор в розовый цвет.

Перманганатометрия

Метод основан на окислительных свойствах перманганата калия, которые особенно сильно проявляются в кислой среде



Молярная масса эквивалента KMnO_4 равна в этом случае

$$M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5};$$

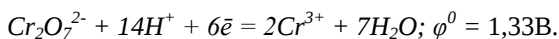
$$M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

Титрование перманганатом калия проводят без индикатора.

Перманганатометрию используют для количественного определения восстановителей и окислителей. Восстановители определяют прямым титрованием раствором KMnO_4 . Для определения окислителей используют обратное титрование, то есть к анализируемому раствору приливают заведомый избыток вспомогательного раствора восстановителя с известным титром, затем остаток восстановителя оттитровывают стандартным раствором KMnO_4 и делают расчёт.

Хроматометрия

Хроматометрия основана на реакции окисления дихроматом калия в кислой среде многих восстановителей, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше потенциала дихромата.



Молярная масса эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равна $M/6$

$$M_{\text{экв}}(K_2Cr_2O_7) = \frac{294,2}{6} = 49,03 \text{ г/моль.}$$

Дихромат калия имеет перед перманганатом калия ряд преимуществ:

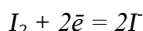
- состав дихромата калия строго соответствует формуле, т.к. его можно получить в химически чистом виде;
- раствор устойчив, поэтому титр его не изменится при хранении;
- устойчивость дихромата калия к нагреванию позволяет его использовать для окисления при нагревании, даже при кипячении.

Недостатком хроматометрии является не очень четкий переход окраски в точке эквивалентности из-за образования соли хрома (III) зеленого цвета, поэтому точку эквивалентности фиксируют с помощью редокс-индикаторов: дифениламина, дифениламиносульфоновой кислоты, фенилантрахиновой кислоты и др.

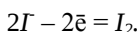
Применяют хроматометрию для определения железа в растворах, полученных после растворения руды, шлака, сплавов, для определения урана, нитратов, некоторых органических веществ (метанола, глицерина и др.).

Йодометрия

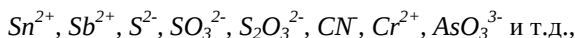
Йодометрические методы основаны на окислительно-восстановительной реакции превращения свободного йода в ионы



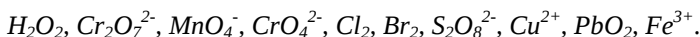
или обратно



По количеству выделившегося или поглощенного йода судят о количестве определяемого вещества. Величина потенциала окислительно-восстановительной пары йода ($\varphi^0_{I_2/I^-} = +0,54 \text{ В}$) невелика, поэтому свободный йод – слабый окислитель, а ионы йода – сравнительно слабый восстановитель. Йодометрическими методами определяют восстановители с редокс-потенциалом, меньшим $+0,54 \text{ В}$



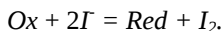
и окислители с величиной потенциала больше $+0,54 \text{ В}$



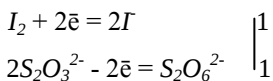
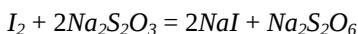
Сильные восстановители: сульфид-, сульфит-, тиосульфат-ионы и другие легко окисляются раствором йода и могут определяться прямым титрованием, которое, однако, применяется редко из-за неполноты протекания реакции и низкой устойчивости раствора йода.

Более слабые восстановители обрабатывают избытком раствора йода и через некоторое время оттитровывают избыток йода стандартным раствором восстановителя, т.е. применяют метод обратного титрования.

Окислители определяют методом замещения, где определяемый окислитель замещается эквивалентным количеством йода, выделяющегося при взаимодействии окислителя с избытком раствора йодида калия



Выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором восстановителя – тиосульфата натрия



$$n_{экв}(Ox) = n_{экв}(I_2) = n_{экв}(Na_2S_2O_3),$$

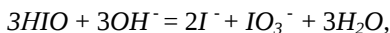
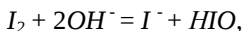
где $n_{экв}$ – количество эквивалента вещества.

Точку эквивалентности фиксируют при помощи специфического индикатора – крахмала, который образует с йодом адсорбционный комплекс синего цвета. Растворимость этого комплекса в воде мала, поэтому крахмал добавляют вблизи точки эквивалентности, в конце титрования, когда йода останется мало, и раствор приобретет соломенно-желтую окраску.

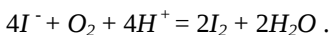
Метод йодометрии имеет высокую точность благодаря высокой чувствительности крахмала как индикатора, что позволяет применять титранты меньшей концентрации, чем в других методах.

Условия проведения йодометрических операций

1) Нейтральная или слабокислая среда, т.к. в щелочной среде ($pH > 8$), возможно образование гипоиодита



а в сильноокислой среде ($pH < 5$) йодид-ионы окисляются кислородом воздуха



2) Проведение реакции в темноте, т.к. свет ускоряет окисление йодид-ионов кислородом воздуха.

3) Выдерживание реакционной смеси после прибавления окислителя в течение необходимого времени (~5 мин) для завершения реакции из-за ее низкой скорости в темноте.

4) Титрование при комнатной температуре из-за летучести йода и снижения чувствительности крахмала при нагревании.

2.3.3. Расчет кривых окислительно-восстановительного титрования

Анализ процесса титрования и выбор индикаторов проводят на основании кривых титрования.

Кривая окислительно-восстановительного титрования – графическое изображение зависимости потенциала системы $\varphi_{Ox/Red}$ от объема титранта V_T или степени оттитрованности f_{om} .

Значения потенциала системы $\varphi_{Ox/Red}$ в каждый момент титрования до и после точки эквивалентности рассчитывают по формуле Нернста.

До ТЭ расчет ведут по потенциалу той ОВ-пары, в которую входит определяемое вещество.

После ТЭ расчет ведут по системе титранта.

Приняв исходные концентрации ОК и БОС, а также концентрации ионов среды (H^+ , OH^-), равными 1 моль/дм³, задав конкретные значения факторов оттитрованности (f_{om}), например:

0,010; 0,500; 0,800; {0,999; 1,000; 1,001}*; 1,200; 1,500; 2,000,

где { }* – значения факторов оттитрованности в области «скачка титрования», формулу (2.3.2) можно представить в более удобном для расчетов виде (см. формулы ниже).

В ОВ-титровании выбирают те индикаторы, которые изменяют окраску при потенциале в области «скачка титрования», т.е. в точке эквивалентности (ТЭ).

Титрование восстановителя окислителем

До ТЭ ($f_{om} < 1$) расчет ведут для ОВ-пары БОС по формуле

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(BOC) + \frac{0,059}{n_e(BOC)} \cdot \lg \frac{f_{om}}{1 - f_{om}}. \quad (2.3.4)$$

В ТЭ ($f_{om} = 1$) по формуле

$$\varphi_{TЭ} = \frac{n_e(BOC) \cdot \varphi_{Ox/Red}^0(BOC) + n_e(OK) \cdot \varphi_{Ox/Red}^0(OK)}{n_e(BOC) + n_e(OK)}. \quad (2.3.5)$$

После ТЭ ($f_{om} > 1$) для ОВ-пары ОК

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(OK) + \frac{0,059}{n_e(OK)} \cdot \lg \frac{f_{om} - 1}{1}. \quad (2.3.6)$$

Титрование окислителя восстановителем

До ТЭ ($f_{om} < 1$) расчет ОВ-пары ОК ведут по формуле

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(OK) + \frac{0,059}{n_e(OK)} \cdot \lg \frac{1 - f_{om}}{f_{om}}. \quad (2.3.7)$$

В ТЭ ($f_{om} = 1$) по формуле (2.3.5).

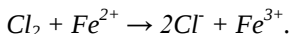
После ТЭ ($f_{om} > 1$) для ОВ-пары ВОС

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(BOC) + \frac{0,059}{n_e(BOC)} \cdot \lg \frac{1}{f_{om} - 1}. \quad (2.3.8)$$

Стандартный потенциал $\varphi_{Ox/Red}^0$ характеризует окислительно-восстановительную способность редокс-пары. Чем больше положительное значение потенциала, тем более сильным ОК является окисленная форма данной пары. Восстановленная форма сильного ОК обладает очень слабо выраженными восстановительными свойствами. Например, среди галогенов самый большой потенциал у фтора ($\varphi_{F_2/2F}^0 = 2,87$ В), это означает, что F_2 – самый сильный ОК, восстановительные же свойства у фторид-ионов практически отсутствуют.

Чем меньше положительное значение потенциала редокс-пары (или чем больше отрицательное значение потенциала редокс-пары), тем более сильным ВОС является ее восстановленная форма, тем слабее окислительные свойства окисленной формы. Так, металлический алюминий является довольно сильным ВОС ($\varphi_{Al^0/Al^{3+}}^0 = -1,70$ В), но Al^{3+} очень слабый ОК.

В системах $Cl_2/2Cl^-$ ($\varphi^2 = 1,36$ В) и Fe^{3+}/Fe^{2+} ($\varphi^2 = 0,36$ В) более сильным ОК является Cl_2 , а более сильным ВОС – Fe^{2+} . В соответствии с этим реакция идет в направлении

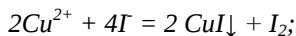


Таким образом, ОК пары с наиболее высоким стандартным потенциалом может окислять ВОС пары, обладающей меньшим стандартным потенциалом. Однако это справедливо для реакций в системах с концентрациями участников 1 моль/дм³.

При изменении концентрации отдельных компонентов редокс-пар их потенциалы могут так измениться, что реакция пройдет в обратном направлении.

Существенное влияние на потенциал оказывают pH раствора, процессы комплексообразования, образования осадков и другие факторы.

Например, для определения меди используют реакцию



$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = 0,17 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ = 0,54 \text{ В},$$

т.е. реакция должна протекать в обратном направлении. Однако образование осадка CuI так снижает концентрацию ионов Cu^+ в растворе, что $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ$ становится больше $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ$ и иодид-ионы восстанавливают Cu^{2+} .

2.3.4. Примеры решения расчетных заданий

Пример 2.10

Навеску массой 0,2151 г технического KClO_3 перевели в раствор и обработали 45 см³ 0,132 Н раствором FeSO_4 . После завершения реакции на обратное титрование избытка этого раствора израсходовали 17,5 см³ стандартизованного 0,120 Н раствора KClO_3 , приготовленного из чистого препарата. Составить уравнение ОВР между KClO_3 и FeSO_4 в кислой среде и рассчитать факторы эквивалентности ($f_{\text{экв}}$) для каждого из веществ. Вычислить массовую долю KClO_3 в техническом образце и титр FeSO_4 по KClO_3 .

Решение. Рассчитаем общее количество FeSO_4 по формуле закона эквивалентов для растворов

$$n_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4)_{\text{общ}} = V(\text{FeSO}_4) \cdot C_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = 45,0 \cdot 0,132 = 5,94 \text{ ммоль-экв.}$$

Рассчитаем избыточное количество FeSO_4

$$n_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4)_{\text{изб}} = n_{\text{экв}}(\text{KClO}_3) = V(\text{KClO}_3) \cdot C_{\text{экв}}(\text{KClO}_3) = 17,5 \cdot 0,12 = 2,10 \text{ ммоль-экв.}$$

Рассчитаем количество FeSO_4 , вступившего в реакцию с KClO_3 в техническом образце

$$n_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4)_r = n_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4)_{\text{общ}} - n_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4)_{\text{изб}} = 5,94 - 2,10 = 3,84 \text{ ммоль-экв.}$$

По закону эквивалентов

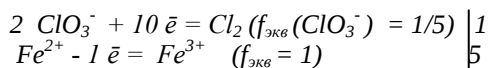
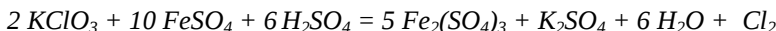
$$n_{\text{экв}}(\text{KClO}_3)_{\text{тех.обр}} = n_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4)_r = 3,84 \text{ ммоль-экв.}$$

Рассчитаем массу KClO_3 в техническом образце

$$m(\text{KClO}_3) = n_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{KClO}_3),$$

где $M_{\text{экв}}$ рассчитывают по формуле (2.3.3).

Уравнение реакции между $KClO_3$ и $FeSO_4$ в кислой среде:



$$m(KClO_3)_{\text{тех.обр.}} = 3,84 \cdot 122,3 \cdot 1/5 = 93,92 \text{ мг} = 0,09392 \text{ г}.$$

Рассчитаем массовую долю $KClO_3$ в техническом образце

$$\omega_{\%} = \frac{m(KClO_3)_{\text{тех.обр.}}}{m_{\text{н}}} \cdot 100 = \frac{0,09392}{0,2151} = 43,66\%.$$

Рассчитаем титр раствора $FeSO_4$ по $KClO_3$

$$\begin{aligned} T_{FeSO_4/KClO_3} &= \frac{C_{\text{экв}}(FeSO_4) \cdot M_{\text{экв}}(KClO_3)}{1000} = \\ &= \frac{0,132 \cdot 122,3 / 5}{1000} = 0,00323 \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

Ответ: массовая доля $KClO_3$ в техническом образце равна 3,66 %; титр раствора $FeSO_4$ по $KClO_3$ равен 0,00323 г/см³.

Пример 2.11

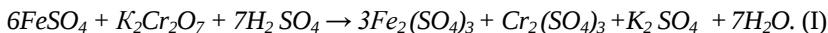
Построить кривую титрования раствора восстановителя $FeSO_4$ раствором окислителя $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде и подобрать ОВ-индикатор, изменяющий окраску в области «скачка титрования». Принять $C(FeSO_4) = C(K_2Cr_2O_7) = C(H^+) = 1 \text{ моль/дм}^3$. Расчёты провести при следующих значениях фактора оттитрованности $f_{\text{ом}}$:

$$0,100; 0,500; 0,800; \{0,999; 1,000; (TЭ); 1,001\}^*; 1,200; 1,500; 2,000,$$

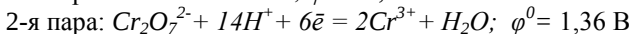
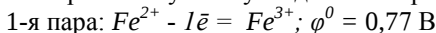
где $\{...\}^*$ - факторы оттитрованности в области «скачка титрования».

ОВ-индикатор подобрать с помощью справочной таблицы (табл. П11).

Решение. При титровании в кислой среде протекает реакция



В титровании участвуют две ОВ-пары



До точки эквивалентности (ТЭ) расчет проводят по изменению потенциала ОВ-пары титруемого вещества (см. ф-лу (2.3.4)).

1-я точка ($f_{om} = 0,100$). Расчет ведут по формуле

$$\begin{aligned}\phi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}(1) &= \phi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{f_{om}}{1 - f_{om}} = \\ &= 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,100}{1 - 0,100} = 0,71 \text{ В.}\end{aligned}$$

2-я точка ($f_{om} = 0,500$)

$$\phi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}(2) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,500}{1 - 0,500} = 0,77 \text{ В.}$$

3-я точка ($f_{om} = 0,800$)

$$\phi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}(3) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,800}{1 - 0,800} = 0,80 \text{ В.}$$

4-я точка ($f_{om} = 0,999$)

$$\phi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}(4) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,999}{1 - 0,999} = 0,95 \text{ В.}$$

В ТЭ расчет проводят по формуле (2.3.5)

5-я точка ($f_{om} = 1,000 - TЭ$)

$$\phi(TЭ) = \frac{0,77 + 6 \cdot 1,36}{1 + 6} = 1,276 \text{ В.}$$

6-я точка ($f_{om} = 1,001$). В данном случае вещество титранта $K_2Cr_2O_7$ находится в избытке, поэтому расчет удобнее проводить по ОВ-паре ОК (см. ф-лу (2.3.6)) с учетом среды

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{f_{om} - 1}{1^*},$$

где 1^* означает, что ОВ-реакция закончена, т.е. $C(Fe^{3+})$ и $C(Cr^{3+})$ остаются постоянными и на значения φ будет влиять только избыток титранта в соответствии со значением f_{om}

$$\phi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}(6) = 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1,001 - 1}{1} + \lg [H^+]^{14} = 1,330 \text{ В.}$$

7-я точка ($f_{om} = 1,200$)

$$\phi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}(7) = 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1,200 - 1}{1} = 1,350 \text{ В.}$$

8-я точка ($f_{om} = 1,500$)

$$\phi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}(8) = 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1,500 - 1}{1} = 1,357 \text{ В.}$$

9-я точка ($f_{om} = 2,000$)

$$\phi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}(9) = 1,36 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{2,000 - 1}{1} = 1,360 \text{ В.}$$

Полученные значения потенциалов при различных факторах оттитрованности вносят в табл. 17.

Таблица 17

Результаты расчета кривой титрования

Номер точки	f_{om}	$\varphi, \text{ В}$
1	0,100	0,710
2	0,500	0,770
3	0,800	0,800
4	0,999	0,950
5(ТЭ)	1,000	1,276
6	1,001	1,330
7	1,200	1,350
8	1,500	1,357
9	2,000	1,360

По данным табл. 17 строят кривую титрования в координатах $\varphi - f_{om}$ (рис. 7).

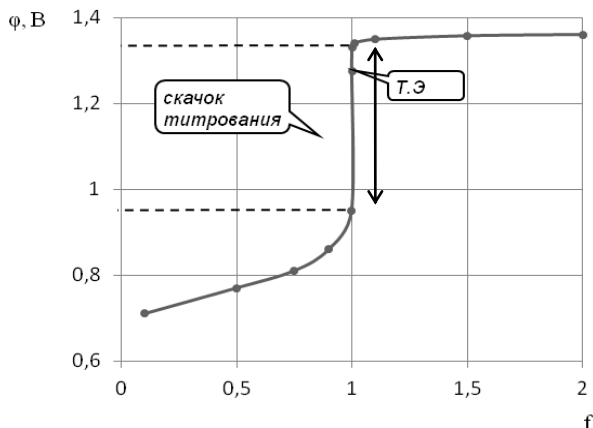


Рис. 7. Кривая титрования раствора $FeSO_4$ раствором $K_2Cr_2O_7$

Из рис.7 видно, что область «скачка титрования» находится в пределах значений потенциалов 0,950–1,330 В.

По справочной таблице (см. прил. 1, табл. П11) подбирают ОВ-индикатор, изменяющий окраску в области «скачка титрования», т.е. при значениях φ от 0,950 до 1,330 В.

Пример 2.12

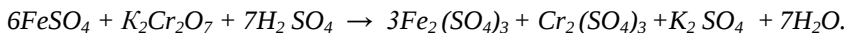
Построить кривую титрования раствора окислителя $K_2Cr_2O_7$ раствором восстановителя $FeSO_4$ в кислой среде и подобрать ОВ-индикатор, изменяющий окраску в области «скачка титрования». Принять $C(K_2Cr_2O_7) = C(FeSO_4) = C(H^+) = 1$ моль/дм³. Расчёты провести при следующих значениях фактора оттитрованности f_{om} :

$$0,100; 0,500; \{0,999; 1,000; (ТЭ); 1,001\}^*; 1,500; 2,000,$$

где {... }* – факторы оттитрованности в области «скачка титрования».

ОВ-индикатор подобрать с помощью справочной таблицы (см. прил. 1, табл. П11).

Решение. При титровании в кислой среде протекает реакция



До достижения ТЭ расчет проводят по изменению потенциала ОВ-потенциалов титруемого вещества, т.е. по ОВ-паре

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{1 - f_{om}}{(2f_{om})^2},$$

где * – в соответствии с уравнением реакции из одного иона $Cr_2O_7^{2-}$ получается два катиона Cr^{3+} .

В ТЭ расчет проводят по формуле (2.3.5).

При дальнейшем титровании расчет проводят для 2-й ОВ-пары системы по формуле (2.3.8), но с учетом того, что в данной системе концентрация восстановленной формы Cr^{3+} , а также концентрация окисленной формы 2-й ОВ-пары Fe^{3+} не изменяются, поэтому эти величины принимаются за условные единицы.

Полученные значения потенциалов при различных факторах оттитрованности вносят в табл. 18.

Таблица 18

Результаты расчета кривой титрования

Номер точки	f_{om}	φ , В
1	0,100	1,37
2	0,500	1,36
3	0,999	1,32
4	1,000 (ТЭ)	1,276
5	1,001	0,95
6	1,500	0,79
7	2,000	0,77

По данным табл. 18 строят кривую титрования в координатах $\varphi - f_{om}$ (рис. 8).

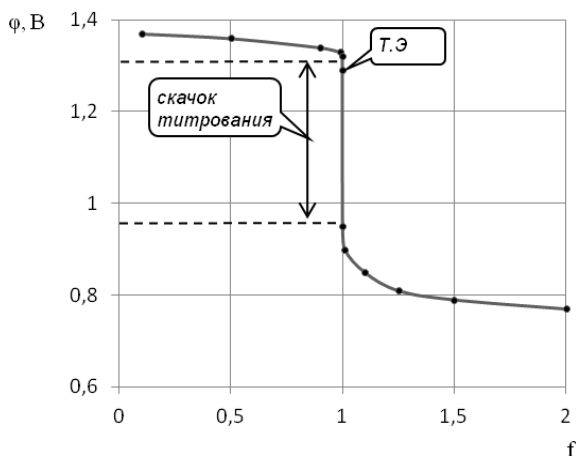


Рис. 8. Кривая титрования раствора $K_2Cr_2O_7$ раствором $FeSO_4$

Из рис. 8 видно, что область «скачка титрования» находится в пределах значений потенциалов от 1,320 до 0,950 В.

По справочной таблице (см. прил. 1, табл. П11) подбирают ОВ-индикатор, изменяющий окраску в области «скачка титрования», т.е. при значениях φ от 1,320 до 0,950 В.

2.3.5. Задачи для самостоятельного решения

Задача 2.6

Навеску массой m технического образца на основе вещества A (окислителя или восстановителя) растворили в подходящем растворителе и обработали V_1 , см³, раствора с молярной концентрацией эквивалента C_1 вещества B (восстановителя или окислителя). Избыток раствора вещества B оттитровали V_2 , см³, стандартного или стандартизованного раствора с молярной концентрацией эквивалента C_2 , приготовленного из чистого вещества A . Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции (ОВР) между веществами A и B . Учесть, что реакции в вариантах 1-12 (табл. 19) протекают в кислой среде (H_2SO_4), в вариантах 13-16 – в присутствии воды, 17-20 – без участия среды.

Подбор коэффициентов провести при помощи электронно-ионных уравнений (метод полуреакций). Вычислить массовую долю вещества A в техническом образце и титр раствора вещества B по A .

Таблица 19

Данные к задаче 2.6

Вариант	Для вещества A		Для вещества B			Для стандартизованного раствора вещества A	
	Формула	m , г	Формула	V_1 , см ³	C_1 , моль-экв/дм ³	V_2 , см ³	C_2 , моль-экв/дм ³
1	$KMnO_4$	0,1580	Na_2SO_3	50	0,10	11,1	0,08
2	$K_2Cr_2O_7$	0,3017	$V_2(SO_4)_3$	51	0,11	9,4	0,09
3	Na_2SeO_3	0,5000	KJO_3	52	0,12	13,4	0,10
4	$K_2C_2O_4$	0,6211	$KClO_3$	53	0,13	8,9	0,11
5	$FeSO_4$	1,0000	$KMnO_4$	54	0,14	12,3	0,12
6	$(NH_4)_2C_2O_4$	0,4964	$KMnO_4$	55	0,15	9,5	0,13
7	$FeSO_4$	1,2013	$K_2Cr_2O_7$	56	0,16	14,1	0,14
8	$K_2C_2O_4$	0,8400	$KClO_3$	57	0,17	13,2	0,15
9	$Na_2C_2O_4$	0,7320	Br_2	58	0,18	10,5	0,16
10	$K_2Cr_2O_7$	0,6631	KJ	59	0,19	7,9	0,17
11	$KMnO_4$	0,5810	$FeCl_2$	60	0,20	12,4	0,18
12	$K_2C_2O_4$	1,0000	$K_2Cr_2O_7$	49	0,21	6,7	0,19
13	KJO_3	0,5030	$K_2S_2O_3$	48	0,26	11,2	0,20

Вариант	Для вещества А		Для вещества В			Для стандартизованного раствора вещества А	
	Формула	m_n , г	Формула	V_1 , см ³	C_1 , моль-экв/дм ³	V_2 , см ³	C_2 , моль-экв/дм ³
14	$KBrO_3$	0,4440	$KAsO_2$	47	0,22	11,3	0,21
15	$KAsO_2$	0,6010	$KClO_3$	46	0,20	13,6	0,22
16	$NaCrO_2$	0,4990	Na_2SeO_3	45	0,21	9,7	0,23
17	$Na_2S_2O_3$	1,5344	J_2	44	0,22	10,8	0,24
18	$SnCl_2$	0,7474	$FeCl_3$	43	0,23	16,3	0,25
19	$NaAsO_2$	0,5008	$Ca(OCl)Cl$	42	0,24	15,1	0,26
20	$Na_2S_2O_3$	1,0000	J_2	41	0,25	12,6	0,05

Задача 2.7

Построить кривую титрования раствора вещества А раствором вещества В (табл. 20) в координатах $\varphi - f_{om}$ и подобрать подходящий ОВ-индикатор (см. прил. 1, табл. П11), изменяющий окраску в области «скачка титрования». Начальные концентрации титруемого раствора и титранта, а также $C(H^+)$ принять за 1 моль/дм³. Расчёты провести при следующих значениях фактора оттитрованности f_{om} :

0,100; 0,500; 0,800; 0,900; 0,990; {0,999; 1,000(ТЭ); 1,001}*; 1,010; 1,100; 1,200; 1,500; 2,000,

где {...}* – факторы оттитрованности в области «скачка титрования».

Для расчета значений φ можно воспользоваться формулами табл. П12. Значения стандартных потенциалов φ^0 – табл. П10.

Таблица 20

Данные к задаче 2.7

Вариант	Вещество А	Вещество В	Примечание
1	VCl_2	$SnCl_4$	$V^{2+} \rightarrow V^{3+}$
2	$Fe(CN)_6^{3-}$	$CrCl_2$	$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$
3	$Fe(CN)_6^{3-}$	$TiCl_3$	$Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$
4	$FeCl_3$	$SnCl_2$	-
5	UCl_4	$KMnO_4$	$U^{4+} \rightarrow (UO_2)^{2+}$
6	$SnCl_2$	$FeCl_3$	-
7	$TiCl_2$	$SnCl_4$	$Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$
8	$FeCl_2$	$KMnO_4$	-
9	$FeCl_2$	$K_2Cr_2O_7$	-
10	$TiCl$	$CeCl_4$	$Ti^{+} \rightarrow Ti^{3+}$ $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$

Вариант	Вещество А	Вещество В	Примечание
11	FeCl_2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	-
12	TiCl_3	VCl_3	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+}$
13	UCl_4	KMnO_4	$\text{U}^{4+} \rightarrow (\text{UO}_2)^{2+}$
14	TiCl_2	SnCl_4	$\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$
15	TiCl	CeCl_4	$\text{Ti}^{+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$
16	FeCl_3	SnCl_2	-
17	FeCl_2	CeCl_4	$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$
18	TiCl_3	KMnO_4	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow (\text{TiO})^{2+}$
19	HNO_2	KMnO_4	-
20	FeSO_4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	-

2.3.6. Контрольные вопросы

1. Окислительно-восстановительное титрование. Особенности реакций окисления – восстановления. Окислительно-восстановительный потенциал, его зависимость от природы окислителя и восстановителя, температуры, кислотности среды. Уравнение Нернста. Определение направления реакций окисления-восстановления.

2. Требования к окислительно-восстановительным реакциям, используемым в титриметрическом анализе. Методы окислительно-восстановительного титрования в химическом анализе. Титранты.

3. Кривая титрования. Скачок титрования, его зависимость от различных факторов. Титрование смесей окислителей (восстановителей).

4. Окислительно-восстановительные индикаторы. Требования к индикаторам.

5. Безиндикаторное титрование. Сущность метода перманганатометрии. Какие вещества можно определить методом перманганатометрии? Как определяется конец титрования в перманганатометрии?

6. Определение восстановителей в перманганатометрии – методе окислительно-восстановительного титрования. Установление концентрации раствора KMnO_4 по исходному веществу - раствору $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Определение точки эквивалентности.

7. Какие вещества (окислители или восстановители) и с какими значениями стандартного электродного потенциала можно определять прямым титрованием KMnO_4 ($\varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$)? Определение железа (2) в соли Мора.

2.4. Комплексонометрическое титрование

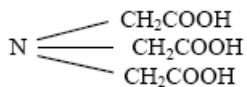
Комплексометрия основана на реакциях образования комплексов. Используя реакции комплексообразования, можно определять как катионы многих металлов, так и анионы (методы меркуриметрии, фторидометрии, цианидометрии и др.). Для того чтобы реакция комплексообразования могла быть использована в комплексометрии, она должна протекать с достаточной скоростью, стехиометрично и количественно.

Известно много монодентатных неорганических и органических лигандов, однако их применению в комплексометрии препятствует то, что ступенчатые константы неустойчивости (K_n) или устойчивости (K_y) соответствующих комплексов мало различаются между собой. Поэтому при увеличении количества добавляемого лиганда концентрация иона металла изменяется постепенно и кривая титрования не имеет скачка.

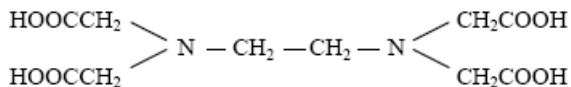
Более перспективно использовать полидентатные лиганды.

Титрование с использованием полидентатных органических реагентов называют **комплексонометрией** (комплексонометрическое титрование). К комплексонам относят группу полиамино-полиуксусных кислот, содержащих иминодиацетатные фрагменты $-N(CH_2COOY)_2$, связанные с различными алифатическими и ароматическими радикалами:

Простейший комплексон - нитрилотриуксусная кислота (НТА), известная под названием КОМПЛЕКСОН I (H_3Y)



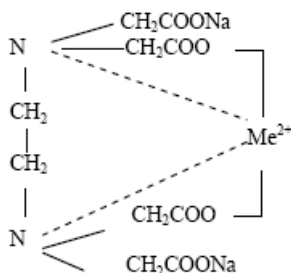
Наибольшее значение имеет четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) - КОМПЛЕКСОН II (H_4Y)



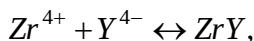
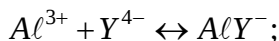
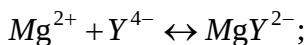
В комплексометрии в качестве титрующего реагента-комплексона чаще всего используют динатриевую соль этилендиаминотетрауксусной кислоты $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, иначе называемую комплексон III, трилон Б, ЭДТА (условная формула $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$). Эта соль более растворима в воде (108 г/дм^3 при 22°C), чем кислота ($0,25 \text{ г/дм}^3$ при 22°C).

ЭДТА образует с металлами прочные внутрикомплексные соединения, т.к. кроме ионов водорода карбоксильной группы молекула ЭДТА содержит два атома азота, имеющие каждый по неподеленной паре электронов, т.е. обладает потенциальной возможностью образовывать шесть

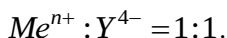
связей с ионом металла и рассматривается как шестидентатный лиганд. Например,



Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе можно представить уравнениями:



из которых видно, что независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением



Это уникальное свойство ЭДТА позволяет выразить титр ЭДТА по металлу формулой

$$T_{Y/Me} = \frac{C_{\text{эк}}(Y) \cdot M_{\text{эк}}(Me)}{1000}, \quad (2.4.1)$$

$$\left(f_{\text{эк}}(Y) = f_{\text{эк}}(Me) = \frac{1}{2} \right),$$

где $C_{\text{эк}}(Y)$ – молярная концентрация эквивалента ЭДТА, моль/дм³;

$M_{\text{эк}}$ – молярная масса эквивалента металла, г/моль.

Прочность комплекса $MeY^{(n-4)+}$ выражается значением константы устойчивости комплексного иона

$$Me^{n+} + Y^{4-} \leftrightarrow MeY^{(n-4)+}; \quad K_{Me} = \frac{[Me^{(n-4)+}]}{[Me^{n+}][Y^{4-}]}. \quad (2.4.2)$$

Квадратными скобками обозначены равновесные концентрации ионов.

Значения K_{MeY} для некоторых металлов приведены в прил. 1, табл. П13.

Прочность комплекса зависит не только от природы металла, но и от величины pH раствора. При установившемся равновесии в растворе присутствуют как частицы полностью диссоциировавшего комплексона, так и все другие продукты протонизации аниона ЭДТА: H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} . Молярную долю каждой из форм можно рассчитать в зависимости от pH раствора.

В табл. 21 приведены оптимальные значения pH, рекомендуемые для титрования раствором ЭДТА катионов некоторых металлов.

Таблица 21

Оптимальные значения pH для удовлетворительного титрования катионов некоторых металлов раствором ЭДТА

Интервал pH	1–2	3–4	4–6	8–12
Интервал $\lg K_{MeY}^*$	25–22	20–17	17–13	11–8
Me^{n+}	Fe^{3+} , In^{3+}, Th^{4+} , Sc^{3+}, Hg^{2+}	Ga^{3+}, Lu^{3+} , VO^{2+}, Cu^{2+}, V^{3+} , Pb^{2+}, Sm^{3+}	Zn^{2+}, Cd^{2+} , Al^{3+}, Co^{2+} , La^{3+}, Fe^{2+} , Mn^{2+}	Ca^{2+}, Sr^{2+} , Mg^{2+}

* $\lg K_{MeY}$ – логарифмы констант устойчивости комплексов MeY .

Влияние концентрации ионов водорода и образования комплексов с вспомогательными лигандами L можно количественно оценить с помощью соответствующих величин α – молярной доли незакомплексованных ионов $Y^{4-}(\alpha_Y)$ или $Me^{n+}(\alpha_{Me})$.

В табл. П14 приведены величины α_Y для некоторых значений pH.

Для расчета значений α_{Me} воспользуемся следующими соображениями.

Определяемый металл часто присутствует в титруемом растворе не только в виде свободного иона Me^{n+} или комплекса с ЭДТА $MeY^{(n-4)+}$, но и в виде комплексов с компонентами буферного раствора или гидроксид-ионами. Так, при титровании многозарядных ионов, даже в кислой среде, могут образовываться гидроксо-комплексы. Для предотвращения выпадения гидроксидов металлов к раствору часто прибавляют вспомогательные комплексообразующие вещества, например аммиак, тартрат, цитрат и т.п.

Компоненты буферных смесей, добавляемые в титруемые растворы для поддержания постоянного значения pH, также способны образовывать комплексы с ионами металлов. Комплексы $MeL_q^{(n-ql)+}$ должны быть менее устойчивыми, чем комплекс $MeY^{(n-4)+}$, поэтому при прибавлении ЭДТА в раствор с определенным значением pH, содержащим ионы

металла и вспомогательный лиганд L , происходит реакция обмена лигандами.

Концентрацию незакомплексованного иона Me^{n+} представляют в виде молярной доли металла α_{Me} .

$$\alpha_{Me} = \frac{[Me^{n+}]}{C_{Me}^{эф}}, \quad (2.4.3)$$

где $C_{Me}^{эф}$ – общая концентрация металла, не связанного с ЭДТА:

$$C_{Me}^{эф} = [Me^{n+}] + [Me^{(n-\ell)+}] + [MeL_2^{(n-2\ell)+}] + \dots + [Me_q^{(n-q\ell)+}].$$

Значение α_{Me} может быть рассчитано по соответствующим формулам или взято из справочных таблиц.

Определив значения α_Y и α_{Me} для соответствующих условий, можно рассчитать значение так называемой *эффективной* (иначе условной или кажущейся) константы устойчивости

$$K_{MeY}^{эф} = K_{MeY} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_{Me} = \frac{[MeY]}{C_Y^{эф} \cdot C_{Me}^{эф}}. \quad (2.4.4)$$

2.4.1. Индикаторы для комплексонометрии

Установление конечной точки титрования КТТ (точки эквивалентности – ТЭ) можно проводить как визуально, так и инструментально.

При визуальном способе установления КТТ применяют так называемые **металлоиндикаторы**.

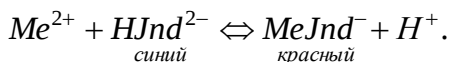
Например, ЭРИОХРОМЧЕРНЫЙ Т



H_3Jnd может диссоциировать ступенчато с образованием ионов H^+ , H_2Jnd^- , $HJnd^{2-}$, Jnd^{3-} .

Индикатор окрашен в синий цвет.

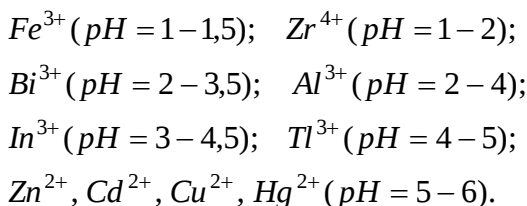
В нейтральной или щелочной среде при $pH = 7-11$ он образует с ионами металлов Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} и др. соединения красного цвета. Реакцию можно изобразить схемой



Часто в анализе используют металлоиндикатор КСИЛЕНОЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ (3,3-бис(ди(карбоксиметил)-аминометил)-с-крезолсульфоталеин), сокращенно КО.

В кислой среде при pH значительно меньше 7 он дает с ионами Zn^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} и другие комплексные соединения красного цвета.

Ксиленоловый оранжевый используют для установления точки эквивалентности при определении



К другим распространенным индикаторам относится КИСЛОТНЫЙ ХРОМ ТЕМНО-СИНИЙ.

Индикатор окрашен в синий цвет. С катионами металлов в щелочной среде он образует комплексные соединения вишнево-красного цвета. Его применяют при титровании растворами комплексонов катионов цинка, кадмия (pH=9–10), марганца (pH=10), магния (pH=10–11), кальция (pH>12) и др.

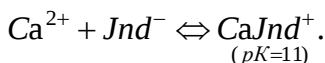
МУРЕКСИД (пурпурат аммония) – темно-красный порошок.

Водный раствор мурексида окрашен в фиолетово-красный цвет, изменяющийся в зависимости от среды: при pH≤9 – красно-фиолетовый, pH=9-10 – фиолетовый, pH>11 – сине-фиолетовый. С катионами кальция, никеля, кобальта, меди и другими мурексид образует комплексные растворимые в воде соединения красного или желтого цвета.

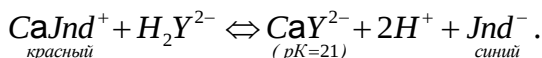
Основным условием комплексонометрического титрования является требование, предъявляемое к реакции, которая должна протекать таким образом, чтобы в точке эквивалентности определяемые катионы были практически полностью связаны в комплекс.

Константа устойчивости таких комплексов должна быть достаточно большой. При этом определяемые катионы должны образовывать с металлоиндикатором комплексы, отличающиеся меньшей прочностью, чем их комплексы с комплексоном.

Например,



При титровании раствором ЭДТА эти комплексы разрушаются по реакции



Титрование раствором ЭДТА проводится при строго определенных условиях, из которых наибольшее значение имеет соблюдение требуемого значения pH титруемого раствора.

Необходимо учитывать, что при образовании комплекса катиона металла с комплексом освобождаются ионы водорода, что понижает значение pH раствора, поэтому для титрования используют буферные растворы с определенным значением pH.

2.4.2. Кривые комплексометрического титрования

Кривая комплексометрического титрования – графическое изображение зависимости показателя системы pMe ($-\lg C_{Me}$) от объема титранта V_T или степени оттитрованности f_{om} .

Степень оттитрованности f_{om} , как и в других методах титриметрии, можно рассчитать по формуле

$$f_{om} = \frac{V_T}{V_{TЭ}}, \quad (2.4.5)$$

$$\text{при } C_0 = C_T, \quad f_{om} = \frac{V_T}{V_0},$$

где V_T – добавленный объем титранта, см^3 ;

$V_{TЭ}$ – объем титранта в точке эквивалентности, см^3 ;

V_0 – начальный объем титруемого раствора, см^3 ;

C_0 – начальная концентрация титруемого раствора, моль/дм^3 ;

C_T – концентрация титранта, моль/дм^3 .

До ТЭ ($f_{om} < 1$) равновесную концентрацию неоттитрованных ионов металла при наличии побочных реакций можно рассчитать по уравнению (без учета разбавления при титровании)

$$[Me] = C_{0,Me} \cdot \alpha_{Me} \cdot (1 - f_{om}), \quad (2.4.6)$$

$$pMe = -\lg[Me],$$

где $C_{0,Me}$ – начальная молярная концентрация титруемых ионов металла;

α_{Me} – молярная доля незакомплексованных ионов Me^{n+} .

В ТЭ ($f_{om} = 1$) фактически все ионы металла вошли в комплекс $MeY^{(n-4)+}$, и равновесная концентрация комплекса с учетом разбавления будет равна

$$[MeY] = C_{0,Me}. \quad (2.4.7)$$

В точке эквивалентности в формуле для расчета $K_{MeY}^{\varepsilon\phi}$ (см. выше) можно принять $C_{Me}^{\varepsilon\phi} = C_Y^{\varepsilon\phi}$ (эти величины незначительны и определяются степенью диссоциации комплекса). Тогда

$$[Me] = \alpha_{Me} \sqrt{\frac{C_{0,Me}}{K_{MeY}^{\varepsilon\phi}}}. \quad (2.4.8)$$

После ТЭ ($f_{om} > 1$) равновесную концентрацию ионов металла $[Me]$ рассчитывают из выражения для условной константы устойчивости, подставляя в него значение $[MeY]$ из формулы (2.4.7) и концентрацию избытка ЭДТА ($C_Y^{\varepsilon\phi}$), равную

$$C_Y^{\varepsilon\phi} = C_{0,Y} (f_{om} - 1). \quad (2.4.9)$$

После преобразования формула для расчета $[Me]$ имеет вид

$$[Me] = \frac{C_{0,Me} \cdot \alpha_{Me}}{K_{MeY}^{\varepsilon\phi} \cdot C_{0,Y} \cdot (f_{om} - 1)}. \quad (2.4.10)$$

Формулы для расчета кривой титрования приведены в прил. 1, табл. П.15.

2.4.3. Методы комплексонометрического титрования

Прямое титрование

Его проводят, если реакция комплексообразования анализируемого металла с раствором ЭДТА отвечает требованиям, предъявляемым к реакциям титриметрии (достаточная скорость, отсутствие побочных реакций, возможность фиксирования ТЭ).

Прямым титрованием при правильно выбранных условиях и правильно выбранном металлоиндикаторе можно определить содержание около 30 ионов металлов. Если разности логарифмов условных констант устойчивости $(\Delta \lg K^{\varepsilon\phi} = \lg K_{MeY}^{\varepsilon\phi} - \lg K_{Me_2Y}^{\varepsilon\phi})$ отличаются более чем на четыре единицы, можно последовательно определить несколько элементов в растворе.

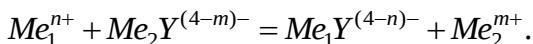
Селективность комплексонометрического титрования можно повысить путем разделения или маскировки мешающих компонентов (например, маскировку мешающих ионов Fe (III) проводят путем связывания их в комплекс $[FeF_6]^{3-}$ и т.д.).

Обратное титрование

Его проводят в том случае, когда реакция образования комплекса с ЭДТА протекает медленно или нет подходящего металлоиндикатора. При обратном титровании к исследуемому раствору добавляют избыток раствора ЭДТА, выдерживают (иногда подогревают) смесь до окончания реакции, затем избыток ЭДТА титруют стандартным раствором подходящего вещества.

Вытеснительное титрование

Основано на реакции, при которой определяемый ион металла Me_1^{n+} вытесняет в эквивалентных количествах ион металла Me_2^{m+} из его менее устойчивого комплекса с ЭДТА



Ионы Me_2^{m+} титруют раствором ЭДТА с подходящим металлоиндикатором. Например, определение ионов бария проводят путем вытеснения цинка (II) из комплексов с ЭДТА в аммиачном буферном растворе с $pH \geq 10$.

Косвенное титрование применяют для определения элементов, не образующих комплексы с ЭДТА. Например, сульфид-, сульфат-, фосфат-анионы и др., осаждают избытком стандартного раствора какого-либо иона металла, осадок отделяют, а в фильтрате определяют избыток катиона-осадителя путем титрования раствором ЭДТА.

2.4.4. Примеры решения расчетных заданий

Пример 2.13

Построить кривую титрования раствора $Zn(II)$ раствором ЭДТА в координатах $pZn - f_{om}$. В расчетах учесть, что в раствор $Zn(II)$ добавлен аммиачно-буферный раствор, имеющий $pH \sim 10$, $\alpha_{me} = 8,0 \cdot 10^{-6}$. Значение $C_{0,Me}$ принять за условную единицу.

Рассчитать значения pZn при следующих значениях факторов оттитрованности f_{om} :

0,000; 0,500; 0,800; 0,990; {0,999; 1,000; 1,001}*; 1,010; 1,100 1,500; 2,000,

где {...}* – значения f_{om} в области «скачка титрования».

По разности pZn в области «скачка титрования» и по виду кривой титрования сделать вывод о правильности выбранных условий титрования (состав буферного раствора и значение pH).

Решение. Для расчета pZn в зависимости от f_{om} воспользуемся формулами табл. П15.

Эффективную (иначе условную или кажущуюся) константу устойчивости $K_{MeY}^{эф}$ рассчитаем по формуле

$$K_{MeY}^{эф} = K_{MeY} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_{Me}.$$

Величина α_{Me} задана в условии, величину α_Y – молярную долю некомплексованного иона Y^{4-} для ЭДТА в растворе $pH \sim 10$ определим по табл. П14: $\alpha_Y = 0,35$; а величину термодинамической константы устойчивости K_{ZnY} – по табл. П13: $K_{ZnY} = 3,2 \cdot 10^{16}$.

$$K_{ZnY}^{эф} = 3,2 \cdot 10^{16} \cdot 0,35 \cdot 8 \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{10}.$$

Результаты расчета внесем в табл. 22.

Таблица 22

Результаты расчета кривой титрования

Номер точки	f_{om}	pZn	Номер точки	f_{om}	pZn
1	0,000	5,10	7	1,001	13,00
2	0,500	5,40	8	1,010	14,00
3	0,800	5,80	9	1,200	15,35
4	0,990	7,10	10	1,500	15,80
5	0,999	8,10	11	2,000	16,00
6 (ТЭ)	1,000	10,60			

По данным табл. 22 построим кривую титрования в координатах $pZn - f_{om}$ (рис. 9).

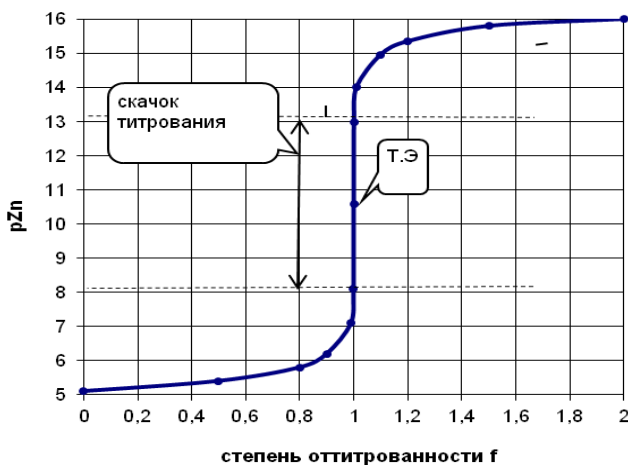


Рис. 9. Кривая титрования Zn (II) раствором ЭДТА

Вывод: условия для титрования выбраны правильно, т.к. изменение pZn в области «скачка титрования» значительно (см. рис.9).

$$\Delta pZn = 13 - 8,1 = 3,9,$$

т.е. изменение окраски индикатора будет заметно даже при одной избыточной капле титранта, о чем свидетельствует и плавный вид кривой.

Пример 2.14

Определить массовую долю вещества Fe_2O_3 в исследуемом образце, навеску которого массой 0,2500 г ($m_{обр}$) растворили, объем раствора довели до 100 cm^3 и аликвоту 15 cm^3 его оттитровали 20 cm^3 0,02N раствора ЭДТА (Y).

Решение:

1) Определим массу титруемого металла ($m(Me)$) в аликвотной части ($V_{ал}$) исследуемого раствора по формуле

$$m(Me) = T_{Y/Me} \cdot V_Y,$$

где $T_{Y/Me}$ – титр раствора ЭДТА (трилона Б) по титруемому металлу, который можно рассчитать по формуле (2.4.1).

В приведенном примере титруемый металл – железо, тогда

$$T_{Y/Fe} = \frac{C_{эк}(Y) \cdot M_{эк}(Fe)}{1000} = \frac{0,02 \cdot 28}{1000} = 0,00056 \text{ г/см}^3;$$

$$m(Fe)_{ал} = T_{Y/Fe} \cdot V_Y = 0,00056 \cdot 20 = 0,0112 \text{ г.}$$

2) Определим массу искомого вещества, в данном случае Fe_2O_3 , соответствующую объему аликвоты, по формуле

$$m(x) = m(Me) \cdot F,$$

где F – фактор пересчета.

$$F = \frac{M(x)}{a \cdot M(Me)},$$

где $M(x)$ – молярная масса искомого вещества, г/моль;

$M(Me)$ – молярная масса титруемого металла;

a – число атомов титруемого металла в молекуле вещества x , в рассматриваемом примере

$$F_{Fe_2O_3/Fe} = \frac{M(Fe_2O_3)}{2 \cdot M(Fe)} = \frac{160}{2 \cdot 56} = 1,43, \text{ тогда}$$

$$m(Fe_2O_3)_{ал} = m(Fe)_{ал} \cdot F_{Fe_2O_3/Fe} = 0,0112 \cdot 1,43 = 0,016 \text{ г.}$$

3) Определим массу искомого вещества в образце по формуле

$$m(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3)_{ал} \cdot V_p}{V_{ал}} = \frac{0,016 \cdot 100}{15} = 0,1076 \text{ г,}$$

где V_p – объем исследуемого раствора.

4) Определим массовую долю Fe_2O_3 в образце

$$\omega(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3)}{m_{обр.}} = \frac{0,1066}{0,2500} = 0,4264 (42,64\%).$$

Ответ: $\omega \% (Fe_2O_3) = 42,64 \%$.

Пример 2.15

Определите массу ионов Zr^{4+} в растворе, если после прибавления 25 см^3 (V_1) $0,01 \text{ Н}$ раствора ЭДТА (Y) избыток последнего оттитровали 10 см^3 (V_2) $0,01 \text{ Н}$ раствора стандартного вещества $MgSO_4$ (B).

Решение. По закону эквивалентов количество эквивалентов Zn^{4+} будет равно количеству эквивалентов ЭДТА, израсходованного на реакцию с этими ионами: $n_{эк}(Zn^{4+}) = n_{эк}(Y)_r$.

1) Определим общее количество ЭДТА

$$n_{эк}(Y)_{общ} = 25 \cdot 0,01 = 0,25 \text{ ммоль-эк} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль-эк.}$$

2) Определим избыток ЭДТА

$$n_{эк}(Y)_{изб} = n_{эк}(MgSO_4) = 10 \cdot 0,01 = 0,1 \text{ ммоль-эк} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль-эк.}$$

3) Определим количество Zr^{4+} в растворе, равное количеству ЭДТА ($n_{эк}(Y)_r$), пошедшего на взаимодействие с Zr^{4+}

$$\begin{aligned} n_{эк}(Zn^{4+}) = n_{эк}(Y)_r &= n_{эк}(Y)_{общ} - n_{эк}(Y)_{изб} = 2,5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4} = \\ &= 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль-эк.} \end{aligned}$$

4) Определим массу Zr^{4+}

$$m(Zr^{4+}) = n_{эк}(Zr^{4+}) \cdot M(Zr^{4+}) \cdot f_{эк} = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 91 \cdot \frac{1}{2} = 0,007 \text{ г.}$$

Пример 2.16

Титр раствора ЭДТА (Y) по веществу А (TiO₂) равен 0,00040 г/см³.

Определить молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора ЭДТА (Y).

Решение. По формуле (2.4.1)

$$T(Y / \text{TiO}_2) \frac{C_Y \cdot M(\text{TiO}_2)}{1000},$$

отсюда

$$C(Y) = \frac{0,00040 \cdot 1000}{79,90} = 0,0055 \text{ моль/дм}^3,$$

$$C_{\text{эк}}(Y) = \frac{0,00040 \cdot 1000}{39,95} = 0,011 \text{ моль/дм}^3,$$

или

$$C_{\text{эк}}(Y) = C(Y) / f_{\text{эк}} = 0,0055 / \frac{1}{2} = 0,011 \text{ моль-эк/дм}^3$$

Ответ: $C(Y) = 0,0055 \text{ моль/дм}^3$; $C_{\text{эк}}(Y) = 0,011 \text{ моль-эк/дм}^3$ или $C(1/2Y) = 0,011 \text{ моль/дм}^3$.

Пример 2.17

Вещество А (MgCl₂) перевели в раствор общим объемом 100 см³. На титрование аликвоты объемом V₁ (10 см³) пошло V₂ (6,9 см³) раствора ЭДТА (Y), концентрация которого равна 0,03 моль-эк/дм³. Определить навеску вещества А (MgCl₂).

Решение. Определим массу титруемого катиона металла (Mg²⁺) в аликвоте по закону эквивалентов

$$n_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) = n_{\text{эк}}(Y) = V_2 \cdot C_{\text{эк}}(Y) = 6,9 \cdot 0,03 = 0,207 \text{ ммоль-эк.}$$

Определим массу катионов Mg²⁺ в аликвоте

$$m(\text{Mg}^{2+})_{\text{ал}} = n_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot M(\text{Mg}^{2+}) \cdot f_{\text{эк}} = 0,207 \cdot 24,3 \cdot \frac{1}{2} = 2,5 \text{ мг.}$$

Определим массу катионов Mg²⁺ в навеске

$$m(\text{Mg}^{2+}) = m(\text{Mg}^{2+})_{\text{ал}} \cdot V_{\text{общ}} / V_{\text{ал}} = \frac{2,5 \cdot 100}{10} = 25 \text{ мг.}$$

Определим массу навески вещества А ($MgCl_2$)

$$m(MgCl_2) = m(Mg^{2+}) \cdot F = 25 \cdot 3,92 = 98 \text{ мг} = 0,0980 \text{ г.}$$

$$F = \frac{M(MgCl_2)}{M(Mg)} = \frac{95,3}{24,3} = 3,92.$$

Ответ: навеска $MgCl_2$ равна 0,0980 г.

2.4.5. Задачи для самостоятельного решения

Задача 2.8

Построить кривую титрования раствора Me^{n+} (...) раствором ЭДТА при рН (...) (табл. 23) в координатах $pMe - f_{om}$. Значение α_{Me} указано в условии задачи (см. табл. 23). Значения $C_{0,Me}$ и C_Y принять за условную единицу.

Расчеты pMe провести при следующих значениях фактора оттитрованности f_{om} :

0,000; 0,500; 0,800; 0,990; {0,999; 1,000; 1,001}*; 1,010; 1,100,

где {...}* – значения f_{om} в области «скачка титрования».

При расчете $[Me^{n+}]$ можно воспользоваться формулами из табл. П15 прил. 1.

По разности ΔpMe в области «скачка титрования» и по виду кривой титрования сделать вывод о правильности выбранных условий титрования.

Таблица 23

Данные к задаче 2.8

Вариант	Me^{n+}	рН	α_{Me}	Вариант	Me^{n+}	рН	α_{Me}
1	Ag^+	6	$2 \cdot 10^{-6}$	11	Ag^+	7	$7 \cdot 10^{-6}$
2	Cd^{2+}	5	$5 \cdot 10^{-3}$	12	Cd^{2+}	8	$5 \cdot 10^{-3}$
3	Co^{2+}	9	$4,1 \cdot 10^{-3}$	13	Co^{2+}	6	$4,1 \cdot 10^{-5}$
4	Cu^{2+}	9	$9,3 \cdot 10^{-13}$	14	Cu^{2+}	10	$9,3 \cdot 10^{-13}$
5	Mg^{2+}	7	1	15	Mg^{2+}	9	1
6	Ni^{2+}	7	$4,7 \cdot 10^{-5}$	16	Ni^{2+}	9	$4,7 \cdot 10^{-5}$
7	Zn^{2+}	9	$8,0 \cdot 10^{-6}$	17	Zn^{2+}	6	$8,0 \cdot 10^{-6}$
8	Sr^{2+}	12	1	18	Sr^{2+}	11	1
9	Ca^{2+}	8	1	19	Ca^{2+}	12	1
10	Fe^{3+}	1	1	20	Fe^{3+}	2	1

Задача 2.9

Определите массовую долю вещества А (...) в исследуемом образце, навеску которого массой В (...) г растворили, объем раствора довели до 200 см³ и аликвоту V₁ см³ (...) его оттитровали V₂ см³ (...) 0,02 Н раствора ЭДТА (Y) (табл. 24).

Таблица 24

Данные к задаче 2.9

Вариант	Вещество А	Навеска В, г	Аликвота V ₁ , см ³	Объем Y V ₂ , см ³
1	Mg	0,5000	20	12,1
2	MgO	0,2434	5	11,3
3	MgCO ₃	0,4006	10	16,4
4	Ca	0,1011	15	18,5
5	CaO	0,3000	25	32,4
6	CaCO ₃	1,7000	5	16,7
7	Al	0,1000	10	13,1
8	Al ₂ O ₃	0,4000	15	10,5
9	Fe	0,3500	20	30,6
10	Fe ₂ O ₃	0,3640	25	29,4
11	Zn	0,4550	5	11,7
12	ZnO	1,7000	10	7,8
13	ZnCl ₂	0,4510	15	23,9
14	ZnSO ₄	3,1060	20	35,4
15	MgSO ₄	0,2000	25	19,9
16	CaCl ₂	0,1570	5	6,9
17	FeCl ₃	0,2400	10	15,6
18	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,1580	15	10,9
19	Ni	0,4610	20	32,4
20	NiSO ₄	0,2818	25	17,8

Задача 2.10

Определите массу катиона А (...) в растворе, если после прибавления V₁ см³ (...) 0,01 Н раствора ЭДТА (Y) избыток последнего оттитровали V₂ см³ (...) 0,01 Н раствора стандартного вещества В (...) (табл. 25).

Таблица 25

Данные к задаче 2.10

Вариант	Катион А	V ₁ (Y), см ³	Вещество В	V ₂ (B), см ³
1	Hg ²⁺	25	MgSO ₄	10,5
2	Al ³⁺	25	ZnSO ₄	15,6
3	Ag ⁺	30	MgCl ₂	22,1
4	Ba ²⁺	30	MgSO ₄	17,4

Вариант	Катион А	$V_1(Y), \text{см}^3$	Вещество В	$V_2(B), \text{см}^3$
5	Tl^{3+}	20	$ZnCl_2$	8,9
6	Cu^{2+}	20	$CaCl_2$	16,3
7	Th^{4+}	40	$Zn(NO_3)_2$	31,8
8	Fe^{3+}	40	$CuSO_4$	30,0
9	Tl^{d+}	35	$MgCl_2$	10,8
10	Co^{2+}	35	$MgSO_4$	7,9
11	Mg^{2+}	15	$NiCl_2$	11,4
12	Zn^{2+}	15	$NiSO_4$	9,7
13	Cr^{3+}	10	$FeCl_3$	5,4
14	Pb^{2+}	10	$Bi(NO_3)_3$	7,3
15	Ge^{4+}	20	$MgSO_4$	12,3
16	In^{3+}	20	$ThCl_4$	11,5
17	La^{3+}	25	$ZnCl_2$	16,7
18	Mo^{3+}	25	$CaCl_2$	15,9
19	W^{2+}	50	$CuSO_4$	22,2
20	Zr^{4+}	50	$MgSO_4$	19,3

Задача 2.11

Титр раствора ЭДТА (Y) по веществу А (...) равен ...г/см³ (табл. 26).
 Определите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора ЭДТА (Y).

Таблица 26

Данные к задаче 2.11

Вариант	Вещество А	Титр Y/A, г/см ³	Вариант	Вещество А	Титр Y/A, г/см ³
1	CaO	0,00056	11	MgCO ₃	0,00049
2	Mg	0,00041	12	FeCl ₃	0,00043
3	ZnSO ₄	0,00120	13	ThCl ₄	0,00110
4	Fe ₂ O ₃	0,00037	14	PtCl ₂	0,00084
5	Al ₂ O ₃	0,00029	15	Ga(NO ₃) ₃	0,00130
6	CaCO ₃	0,00073	16	Bi ₂ (SO ₄) ₃	0,00090
7	MgSO ₄	0,00038	17	InCl ₃	0,00061
8	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,00310	18	Ba(NO ₃) ₂	0,00039
9	NiO	0,00062	19	TlCl ₃	0,00081
10	ZrO ₂	0,00110	20	MgO	0,00074

Задача 2.12

Вещество А (...) перевели в раствор общим объемом 250 см³. На титрование аликвоты объемом V₁(...) пошло V₂(...) раствора ЭДТА (Y), концентрация которого C(Y). Определить навеску вещества А(...) (табл. 27).

Таблица 27

Данные к задаче 2.12

Вариант	Вещество А	V ₁ , см ³	V ₂ , см ³	C _{эк} (Y), моль-эк/дм ³
1	Ca	5	6,0	0,020
2	Mg	10	9,8	0,010
3	Fe	15	12,0	0,010
4	Al	20	19,3	0,020
5	Ti	25	26,4	0,012
6	Zr	5	7,1	0,050
7	Zn	10	13,2	0,041
8	Ni	15	16,7	0,038
9	Th	20	19,6	0,022
10	Pt	25	24,4	0,038
11	Cu	5	7,3	0,019
12	Hg	10	8,8	0,049
13	CaO	15	16,4	0,031
14	MgO	20	21,9	0,011
15	Fe ₂ O ₃	25	24,2	0,023
16	Al ₂ O ₃	5	5,4	0,041
17	ZrO ₂	10	11,9	0,021
18	NiO	15	13,9	0,019
19	ThO ₂	20	22,3	0,043
20	PtO ₂	25	26,1	0,051

2.4.6. Контрольные вопросы

1. Сущность комплексонометрического метода анализа.
2. В чем сущность прямого, обратного, вытеснительного и косвенного титрования?
3. Способы обнаружения конечной точки титрования.
4. Каким требованием должны отвечать металлоиндикаторы?
5. Укажите причины индикаторных погрешностей при комплексонометрическом титровании.
6. Требования к реакциям комплексонометрического титрования.
7. Напишите структурные формулы ЭДТА: с 2-х, 3-х, 4-хзарядными катионами металлов.
8. Кривые комплексонометрического титрования. Назовите факторы, влияющие на величину скачка титрования.

9. Способы вычисления pMe в различных точках титрования: до ТЭ; в ТЭ; после ТЭ.

10. Влияние разбавления раствора на величину pMe .

11. Расскажите о способах прямого и обратного титрования катионов алюминия раствором ЭДТА.

12. Назовите условия титрования смеси катионов в одной аликвоте.

13. Как определить жесткость воды методом комплексонометрии? Приведите уравнения реакций, расчетные формулы, укажите индикаторы.

14. Приведите примеры комплексонометрического определения катионов:

- в щелочной среде при pH 10-13;
- в среде аммонийного буфера при pH 9-11;
- в кислой среде при pH 1-3;
- в среде ацетатного буфера при pH 3,5-6,5.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия [Текст]: учебник. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.:ил. (Высшее образование). – ISBN 5-7101-4725-4.
2. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии [Текст]: учебник. В 2 т. Т. 1 / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Академия, 2012. – 384 с.:ил. – ISBN 5769591242.
3. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии [Текст]: учебник. В 2 т. Т. 2 / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Академия, 2012. – 416 с.:ил. – ISBN 5769591250.
4. Отто, М. Современные методы аналитической химии [Текст]: учебник. В 2 т. / М. Отто; под ред. А.В. Гармаша. – М.: Техносфера, 2003. – 412 с. – ISBN 5-94836-014-8.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство [Текст]: учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
6. Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа [Текст] / У. Кунце, Г. Шведт. – М.: Мир, 1997. – 424 с. – ISBN 5-03-002859-5.
7. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии [Текст]: справ. изд. / Ю.Ю. Лурье. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.: ил. – ISBN 5-7245-0000-0.
8. Толстоусов, В.Н. Задачник по количественному анализу [Текст] / В.Н. Толстоусов, С.М. Эфрос. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
9. Алексеев В.Н. Количественный анализ [Текст]: учебник / под ред. П.К. Агасяна. – М.: Химия, 1972. – 504 с.: ил.
10. Короткова, В.И. Аналитическая химия [Текст]: учеб. пособие / В.И. Короткова, З.И. Костина, С.А. Крылова. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2005. – 82 с. – ISBN 5-89514-509-4.
11. Крылова, С.А. Кислотно-основное титрование в водных растворах [Текст]: учеб. пособие / С.А. Крылова, З.И. Костина, И.В. Понурко. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015. – 65 с. – ISBN 978-5-9967-0666-2.
12. Крылова, С.А. Практическое руководство по аналитической химии. Качественный анализ [Текст]: учеб. пособие/ С.А. Крылова, З.И. Костина, И.В. Понурко. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015. – 133 с. – ISBN 978-5-9967-0680-8
13. Костина, З.И. Титриметрические методы анализа: окислительно-восстановительное и комплексонометрическое титрование: учеб. пособие / З.И. Костина, С.А. Крылова, И.В. Понурко. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016. – 63 с.
14. Костина, З.И. Физико-химические методы анализа [Текст]: рабочая тетрадь / З.И. Костина, С.А. Крылова, И.В. Понурко. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015. – 54 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П1

Способы выражения концентраций растворов
и определение масс растворенных веществ

Название концентрации	Формула для расчета концентрации	Единица измерения	Формула для расчета массы растворенных веществ, z
Массовая доля	$\omega = \frac{m(B)}{m(p)}$	-	$m(B) = \omega \cdot m(p)$
Процентная концентрация	$\omega_{\%} = \frac{m(B)}{m(p)} \cdot 100$	%	$m(B) = m(p) \cdot \frac{\omega}{100}$
Молярная	$C = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V(p)} = \frac{n(B)}{V(p)}$	$\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$	$m(B) = C \cdot M(B) \cdot V(p)$
Молярная концентрация эквивалента (нормальность)	$C_{\text{эк}} = \frac{m(B)}{M_{\text{эк}}(B) \cdot V(p)} = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V(p)}$ $C_{\text{эк}} = \frac{C}{f_{\text{эк}}}$	$\frac{\text{моль-эк}}{\text{дм}^3}$	$m(B) = C_{\text{эк}} \cdot M(B) \cdot f_{\text{эк}} \times V(p)$
Моляльная	$C_m = \frac{n(B)}{m(H_2O)}$	$\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	$m(B) = C_m \cdot M(B) \times m(H_2O)$
Мольная доля	$\chi = \frac{n(B)}{n(B) + n(H_2O)}$	-	$m(B) = n(B) \cdot M(B)$
Титр	$T = \frac{m(B)}{V(p)} = \frac{C_{\text{эк}}(B) \cdot M_{\text{эк}}(B)}{1000}$	$\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$m(B) = T \cdot V(p)$
Титр рабочего раствора А по определяемому веществу В	$T_{A/B} = \frac{m(B)}{V_p(A)} = \frac{C_{\text{эк}}(A) \cdot M_{\text{эк}}(B)}{1000}$	$\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$m(B) = T_{A/B} \cdot V_p(A)$

Обозначения:

m – масса; В – вещество; p – раствор;

фактор эквивалентности рассчитывается по формуле

$$f_{\text{эк}} = \frac{1}{\text{число кат(ан)} \cdot \text{с.о.кат(ан)}} \quad (\text{для реакций обмена})$$

Произведения растворимости некоторых малорастворимых
электролитов (293К)

Формула электролита	ПР	Формула электролита	ПР
Ag_2CO_3	$8 \cdot 10^{-12}$	$FeCO_3$	$3,5 \cdot 10^{-11}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$(Hg_2)Cl_2$	$1,3 \cdot 10^{-18}$
$AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$(Hg_2)I_2$	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$Mg(OH)_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
$AgSCN$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$MgCO_3$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ag_3AsO_4	$1 \cdot 10^{-22}$	MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$
$AlPO_4$	$5,8 \cdot 10^{-18}$	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$BaCO_3$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	MgF_2	$6,5 \cdot 10^{-9}$
$BaCrO_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$MnCO_3$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
BaF_2	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$Mn(OH)_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Bi_2S_3	$1,0 \cdot 10^{-97}$	$NiCO_3$	$6,6 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$
$Ca(OH)_2$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$CaSO_4$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$CrPO_4$	$2,4 \cdot 10^{-23}$	$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$CuBr$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$Zn(CN)_2$	$2,6 \cdot 10^{-13}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	$\alpha\text{-ZnS}$	$1,6 \cdot 10^{-24}$
$Fe(OH)_2$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$\beta\text{-ZnS}$	$2,5 \cdot 10^{-22}$
$Fe(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	$ZnCO_3$	$1,6 \cdot 10^{-11}$

Кислотно-основные индикаторы

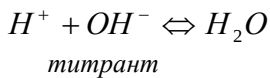
Индикатор	Область перехода в воде, рН	Показатель титрования рТ	Изменение окраски
Тимоловый синий (1-й переход)	1,2–2,8	2,0	Красная – желтая
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	4,0	Красная – желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,9–5,4	4,5	Желтая – синяя
Метиловый красный	4,4–6,2	5,0	Красная – желтая
Бромкрезоловый пурпурный	5,2–6,8	6,0	Желтая – пурпурная
Лакмус	5,0–8,0	7,0	Красная – синяя
Бромфеноловый синий	6,0–7,6	7,3	Желтая – синяя
Нейтральный красный	6,8–8,0	7,0	Красная – желтая
Фенолфталеин	8,2–9,8	9,0	Бесцветная – малиновая
о-крезол-фталеин	8,2–9,8	9,0	Бесцветная – красная
Бромтимоловый синий (2-й переход)	8,0–9,6	9,2	Желтая – синяя
Тимолфталеин	9,4–10,6	10,0	Бесцветная – синяя
Индигокармин	11,6–14,0	12,8	Синяя – желтая

Формулы для расчета pH в растворах

Система	Формула
Сильная кислота	$pH = -\lg C_{H^+}$
Щелочь	$C_{OH^-} = C_{осн}; pOH = -\lg C_{OH^-};$ $pH = 14 - pOH$ или $pH = 14 + \lg C_{OH^-}$
Слабая кислота	$C_{H^+} = C_K \cdot \alpha$ или $C_{H^+} = \sqrt{K_K \cdot C_K};$ $pH = -\lg C_{H^+}$
Слабое основание	$C_{OH^-} = C_{осн} \cdot \alpha$ или $C_{OH^-} = \sqrt{K_{осн} \cdot C_{осн}};$ $pOH = -\lg C_{OH^-}; pH = 14 - pOH$
Буфер: слабая кислота + соль	$pH = pK_K - \lg \frac{C_K}{C_C}$
Буфер: слабое основание + соль	$pH = 14 - pK_O + \lg \frac{C_{осн}}{C_C}$
Соль <u>слабой</u> кислоты и щелочи	$pH = 14 + \lg \sqrt{K_F \cdot C_C},$ где $K_F = \frac{K_{H_2O}}{K_K};$ или $pH = 14 + \lg C_C \cdot h$
Соль <u>слабого</u> основания и сильной кислоты	$pH = -\lg \sqrt{K_F \cdot C_C},$ где $K_F = K_{H_2O} / K_{осн};$ или $pH = -\lg C_C \cdot h$
Соль <u>слабой</u> кислоты и <u>слабого</u> основания	$pH = -\lg \sqrt{K_F \cdot C_C},$ где $K_F = \frac{K_{H_2O}}{K_K \cdot K_{осн}}$

 α – степень диссоциации вещества в растворе; h – степень гидролиза соли; K_K – константа диссоциации слабой кислоты; $K_{осн}$ – константа диссоциации слабого основания; K_F – константа гидролиза соли; C_K – концентрация кислоты, моль/дм³; $C_{осн}$ – концентрация основания, моль/дм³; C_C – концентрация соли, моль/дм³.

Формулы для расчета кривой титрования сильной кислоты
сильным основанием
(без учета изменения объема при титровании)



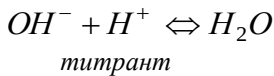
Степень оттитрованности f_{om}	Формула для расчета концентрации ионов H^+
$f_{om} = 0$	$[H^+] = C_{\kappa}$
$f_{om} < 1$	$[H^+] = C_{\kappa} \cdot (1 - f_{om})$
$f_{om} = 1$	$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7}$
$f_{om} > 1$	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{C_{\text{щ}} \cdot (f_{om} - 1)}$

C_{κ}^0 – начальная концентрация кислоты, моль-эк/дм³,

$C_{\text{щ}}$ – концентрация титранта (щелочи), моль-эк/дм³,

$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$ (при 22 °С).

Формулы для расчета кривой титрования сильного основания сильной кислотой (без учета изменения объема при титровании)

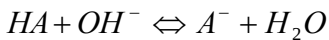


Степень оттитрованности f_{om}	Формула для расчета концентрации ионов H^+
$f_{om} = 0$	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{C_{осн}^0}$
$f_{om} < 1$	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{C_{осн}^0 \cdot (1 - f_{om})}$
$f_{om} = 1$	$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7}$
$f_{om} > 1$	$[H^+] = C_{\kappa} \cdot (f_{om} - 1)$

$C_{осн}^0$ – начальная концентрация сильного основания, моль-эк/дм³,

C_{κ} – концентрация титранта (кислоты), моль-эк/дм³.

Формулы для расчета кривой титрования слабой кислоты сильным основанием (без учета изменения объема при титровании)



титрант

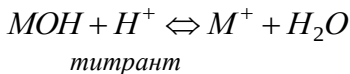
Степень оттитрованности f_{om}	Формула для расчета концентрации ионов H^+
$f_{om} = 0$	$[H^+] = \sqrt{K_\kappa \cdot C_\kappa^0}$
$f_{om} < 1$	$[H^+] = \frac{K_\kappa \cdot (1 - f_{om})}{f_{om}}$
$f_{om} = 1$	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_K}{C_\kappa^0}}$
$f_{om} > 1$	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{C_{\text{щ}} (f_{om} - 1)}$

C_κ^0 – начальная концентрация слабой кислоты, моль-эк/дм³,

$C_{\text{щ}}$ – концентрация титранта (щелочи), моль-эк/дм³,

K_κ – константа диссоциации слабой кислоты.

Формулы для расчета кривой титрования слабого основания сильной кислотой (без учета изменения объема при титровании)



Степень оттитрованности f_{om}	Формула для расчета концентрации ионов H^+
$f_{om} = 0$	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{осн} C_{осн}^0}}$
$f_{om} < 1$	$[H^+] = \frac{K_{H_2O} \cdot f_{om}}{K_{осн} \cdot (1 - f_{om})}$
$f_{om} = 1$	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{осн}^0}{K_{осн}}}$
$f_{om} > 1$	$[H^+] = C_{\kappa} \cdot (f_{om} - 1)$

$C_{осн}^0$ – начальная концентрация слабого основания, моль-эк/дм³,

C_{κ} – концентрация титранта (кислоты), моль-эк/дм³,

$K_{осн}$ – константа диссоциации слабого основания.

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований (Т = 298 К)

Наименование кислоты или основания	Формула	K_a
Азотистая кислота	HNO_2	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Бензойная кислота	HC_6H_5COO	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Борная кислота	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
Масляная кислота	C_3H_7COOH	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Молочная кислота	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная кислота	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-3}$
Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	HCH_3COO	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1 = 7,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$
Щавелевая кислота	$H_2C_2O_4$	$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$
Бериллия гидроксид	$Be(OH)_2$	$K_2 = 5,0 \cdot 10^{-11}$
Гидразин	$N_2H_4 \cdot H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Гидроксид аммония	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Гидроксиламин	NH_2OH	$9,3 \cdot 10^{-9}$
Кальция гидроксид	$Ca(OH)_2$	$K_2 = 4,3 \cdot 10^{-2}$
Меди (II) гидроксид	$Cu(OH)_2$	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$
Никеля (II) гидроксид	$Ni(OH)_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
Свинца (II) гидроксид	$Pb(OH)_2$	$K_1 = 8,7 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-8}$
Цинка гидроксид	$Zn(OH)_2$	$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$

Стандартные электродные потенциалы φ° в водных растворах
по отношению к нормальному водородному электроду

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	φ° , В
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{\text{e}} = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,68
Br	$\text{Br}_2 (\text{водный}) + 2\bar{\text{e}} = 2\text{Br}^-$	+1,087
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{\text{e}} = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,49
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{\text{e}} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
C	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+0,19
	$\text{HCH}_3\text{COO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$2\text{CO}_2 + 2\bar{\text{e}} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0,47
Ce	$\text{Ce}^{4+} + 1\bar{\text{e}} = \text{Ce}^{3+}$	+1,743
Cl	$\text{Cl}_2 (\text{водн.}) + 2\bar{\text{e}} = 2\text{Cl}^-$	+1,395
	$\text{Cl}_2 (\text{газ}) + 2\bar{\text{e}} = 2\text{Cl}^-$	+1,395
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Cl}_2 (\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,494
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\bar{\text{e}} = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
Co	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \bar{\text{e}} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,10
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{\text{e}} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,17

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	ϕ^0 , В
Cr	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333
	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,165
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$	+0,153
	$\text{CuCl} + \bar{e} = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,137
F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	+2,87
Fe	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,70
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \bar{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,364
H	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	$\pm 0,000$
	$\text{H}_2 + 2\bar{e} = 2\text{H}^-$	-2,251
Hg	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,267
J	$\text{J}_2 + 2\bar{e} = 2\text{J}^-$	+0,536
	$\text{HJO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{J}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$2\text{JO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{JO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} = \text{J}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$\text{JO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{J}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
Mn	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,257
	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	ϕ^0 , В
Mn	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{\text{e}} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,507
N	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{\text{e}} = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0,10
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0,42
N	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{\text{e}} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,004
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\bar{\text{e}} = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,864
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
P	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{\text{e}} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \bar{\text{e}} = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{OH}^-$	-1,57
Pb	$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Pb}^{2+}$	+1,694
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,449
S	$\text{S} + 2\bar{\text{e}} = \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17

Продолжение прил. 1

Окончание табл. П10

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	ϕ^0 , В
S	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,449
Se	$\text{Se} + 2\bar{\text{e}} = \text{Se}^{2-}$	-0,92
	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,741
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\bar{\text{e}} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,92
Tl	$\text{Tl}^{3+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Tl}^+$	+1,25
Ti	$\text{Ti}^{3+} + \bar{\text{e}} = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,10
Te	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{\text{e}} = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57
	$\text{TeO}_2(\kappa) + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,53
	$\text{H}_6\text{TeO}_6(\kappa) + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,02
U	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,33
V	$\text{V}^{3+} + \bar{\text{e}} = \text{V}^{2+}$	-0,255
	$\text{V}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{V}$	-1,175
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{\text{e}} = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,337
	$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,958

Важнейшие окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	φ^0 , В	Окраска	
		окисленной формы	восстановленной формы
А. Индикаторы, мало зависящие от рН и ионной силы раствора			
2,2'-Дипиридил (комплекс с рутением)	+1,33	Бесцветная	Желтая
Нитрофенантролин (комплекс с Fe^{2+})	+1,25	Бледно-голубая	Красная
<i>n</i> -Фенилантраниловая кислота	+1,08	Фиолетово-красная	Бесцветная
<i>o</i> -Фенантролин (комплекс с Fe^{2+}) (ферроин)	+1,06	Бледно-голубая	Красная
<i>n</i> -Этоксихризоидин	+1,00	Красная	Желтая
2,2'-Дипиридил (комплекс с Fe^{2+})	+0,97	Бледно-голубая	Красная
5,6-Диметил-1,10- фенантролин (комплекс с Fe^{2+})	+0,97	Желто-зеленая	Красная
<i>o</i> -Дианизидин	+0,85	Красная	Бесцветная
Дифениламинсульфонат натрия или бария	+0,84	Красно-фиолетовая	Бесцветная
Дифенилбензидин	+0,76	Фиолетовая	Бесцветная
Дифениламин	+0,76	Фиолетовая	Бесцветная

Б. Индикаторы, чувствительные к изменению pH и ионной силе раствора				
Индикатор	φ^0 , В (при pH, равном)		Окраска	
	0	7	окисленной формы	восстановленной формы
2,6-Дибромбензолиндофенол	+0,64	+0,22	Синяя	Бесцветная
2,6-Дихлорфенолиндофенол	+0,64	+0,22	-«-	
<i>o</i> -Крезолиндофенол	+0,62	+0,19	-«-	
Тионин (диаминофенотиазин)	+0,56	+0,06	Фиолетовая	
Метиленовая синяя	+0,53	+0,01	Синяя	
Индиготетрасульфоновая кислота	+0,37	-0,05	-«-	
Индиготрисульфоновая кислота	+0,33	-0,08	-«-	
Индигокармин (индигодисульфоновая кислота)	+0,29	-0,13	-«-	
Индигомоносульфовая кислота	+0,26	-0,16	-«-	
Феносафранин	+0,26	-0,25	Красная	
Сафранин Т	+0,24	-0,29	Фиолетово-красная	
Нейтральный красный	+0,24	-0,33	Красная	

Формулы для расчета кривой
окислительно-восстановительного титрования
(без учета изменения объема раствора при титровании)

Участок кривой титрования	Титруемое вещество	
	Восстановитель (ВОС)	Окислитель (ОК)
До ТЭ	$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(BOC) + \frac{0,059}{n(BOC)} \cdot \lg \frac{f_{om}}{1 - f_{om}}$	$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(OK) + \frac{0,059}{n(OK)} \cdot \lg \frac{1 - f_{om}}{f_{om}}$
ТЭ	$\varphi_{TЭ} = \frac{n(BOC) \cdot \varphi_{Ox/Red}^0(BOC) + n(OK) \cdot \varphi_{Ox/Red}^0(OK)}{n(BOC) + n(OK)}$	
После ТЭ	$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(OK) + \frac{0,059}{n(OK)} \cdot \lg \frac{f_{om} - 1}{1}$	$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0(BOC) + \frac{0,059}{n(BOC)} \cdot \lg \frac{1}{f_{om} - 1}$

$n(BOC)$ – число электронов, отданных 1 моль восстановителя;

$n(OK)$ – число электронов, принятых 1 моль окислителя в соответствии с уравнением полуреакции.

Значения констант устойчивости $K_{MeY}^{(n-4)+}$
и $\lg K_{MeY}^{(n-4)+}$ катионов некоторых металлов с ЭДТА (Y)

Катион Me^{n+}	$MeY^{(n-x)+}$	$K_{MeY}^{(n-4)+}$	$\lg K_{MeY}^{(n-4)+}$
Ag^+	AgY^{3-}	$2,1 \cdot 10^7$	7,32
Al^{3+}	AlY^-	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,13
Ba^{2+}	BaY^{2-}	$6 \cdot 10^7$	7,80
Ca^{2+}	CaY^{2-}	$3,7 \cdot 10^{10}$	10,70
Cd^{2+}	CdY^{2-}	$4,0 \cdot 10^{16}$	16,60
Co^{2+}	CoY^{2-}	$1,6 \cdot 10^{16}$	16,30
Cu^{2+}	CuY^{2-}	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
Fe^{2+}	FeY^{2-}	$2,1 \cdot 10^{14}$	14,30
Fe^{3+}	FeY^-	$1,26 \cdot 10^{25}$	25,10
Hg^{2+}	HgY^{2-}	$6,3 \cdot 10^{21}$	21,80
In^{3+}	InY^-	$8,9 \cdot 10^{24}$	24,90
Mg^{2+}	MgY^{2-}	$4,9 \cdot 10^8$	8,70
Mn^{2+}	MnY^{2-}	$1,1 \cdot 10^{14}$	14,11
Ni^{2+}	NiY^{2-}	$4,2 \cdot 10^{18}$	18,62
Pb^{2+}	PbY^{2-}	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
Sr^{2+}	SrY^{2-}	$4,3 \cdot 10^8$	8,62
Th^{4+}	ThY	$1,6 \cdot 10^{23}$	23,20
TiO_2^{2+}	TiO_2Y^{2-}	$2,0 \cdot 10^{17}$	17,30
Zn^{2+}	ZnY^{2-}	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
V^{3+}	VY^-	$7,9 \cdot 10^{25}$	25,90

Таблица П14

Величины α_Y для ЭДТА в растворах
с различным значением pH

pH	α_Y	pH	α_Y
1,0	$2,1 \cdot 10^{-18}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

Таблица П15

Формулы для расчета
кривой комплексометрического титрования
(без учета изменения объема раствора при титровании)

Участок кривой титрования	Формула для расчета
До ТЭ	$[Me^{n+}] = C_{0,Me} \cdot \alpha_{Me} \cdot (1 - f_{om})$
ТЭ	$[Me^{n+}] = \alpha_{Me} \sqrt{\frac{C_{0,Me}}{K_{MeY}^{\text{эф}}}}$
После ТЭ	$[Me^{n+}] = \frac{C_{0,Me} \cdot \alpha_{Me}}{K_{MeY}^{\text{эф}} \cdot C_{0,Y} \cdot (f_{om} - 1)}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Вопросы для подготовки к зачету и экзамену по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»

1. Метрологические основы аналитической химии. Аналитический сигнал. Точность результатов анализа: воспроизводимость и правильность. Погрешности химического анализа. Точность результатов анализа: воспроизводимость и правильность. Доверительный интервал. Предел обнаружения.

2. Пробоотбор и пробоподготовка. Представительность пробы в химическом анализе. Отбор средней пробы. Подготовка пробы к анализу. Взятие навески, ее растворение.

3. **Качественный анализ.** Предмет и методы качественного анализа. Аналитические реакции и их типы. Условия выполнения аналитических реакций. Дробный и систематический качественный анализ.

4. **Качественный анализ.** Групповые реагенты и требования к ним. Классификация катионов по кислотно-основному методу. Привести примеры качественных реакций на катионы 3 и 4 аналитических групп.

5. Регулирование pH растворов. Буферные растворы. Принцип действия буферных растворов. Привести пример.

6. **Гравиметрический метод.** Сущность гравиметрического анализа. Операции в гравиметрическом анализе. Величина навески. Осаждаемая и гравиметрическая формы. Требования к ним. Изменения состава осадка при высушивании и прокаливании. Гравиметрический фактор.

7. **Титриметрические методы.** Требования к реакциям. Методы титрования (прямое, обратное, титрования по замещению). Стандартные и стандартизованные растворы.

8. Кривые титрования. Скачок титрования. Точка эквивалентности и точка конца титрования. Способы установления конечной точки титрования.

9. **Кислотно-основное титрование.** Кривые титрования (сильных кислот и оснований, слабых кислот и оснований). Значения pH в точке эквивалентности.

10. Выбор индикаторов. Индикаторные погрешности.

11. Титрование многокислотных оснований и многоосновных кислот. Определение соды в растворе.

12. Окислительно-восстановительное титрование. Окислительно-восстановительный потенциал, его зависимость от природы окислителя и восстановителя, температуры, кислотности среды. Уравнение Нернста. Определение направления реакций окисления-восстановления. Требования к окислительно-восстановительным реакциям, используемым в титриметрическом анализе.

13. Окислительно-восстановительное титрование. Кривые титрования. Факторы, влияющие на величину скачка титрования. Расчет кривых титрования. Редокс-индикаторы. Титрование смесей окислителей (восстановителей).

14. Методы окислительно-восстановительного титрования в химическом анализе (перманганатометрия, хроматометрия, иодометрия, броматометрия). Реакции, протекающие между титрантом и определяемым веществом. Использование понятия фактора эквивалентности при расчете результатов анализа.

15. Сущность метода перманганатометрии. Приготовление и стандартизация титранта. Условия титрования. Определение конечной точки титрования.

16. Комплексонометрическое титрование. Комплексон 3 (трилон Б) как основной комплексообразующий реагент. Индикаторы, требования к ним. Кривые титрования. Расчет кривых титрования. Условные константы устойчивости. Факторы, влияющие на величину скачка титрования в комплексонометрии: концентрация дополнительного лиганда и pH раствора.

17. Практическое применение комплексонометрического титрования (определение ионов кальция, магния, железа).

18. Статистическая обработка результатов измерений. Случайные погрешности. Их оценка. Закон нормального распределения. t-распределение. Сравнение дисперсий и средних двух методов анализа.

Физико-химические методы анализа (ФХМА)

19. Общая характеристика электрохимических методов. Природа аналитического сигнала. Классификация электрохимических методов.

20. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Равновесные и неравновесные электрохимические системы.

21. Явления, возникающие при протекании тока (омическое падение напряжения, концентрационная и кинетическая поляризация). Поляризационные кривые и их использование в различных электрохимических методах.

22. Прямая потенциометрия. Равновесный потенциал. Измерение потенциала. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы.

23. Индикаторные электроды. Металлические и мембранные индикаторные электроды. Электроды первого и второго рода.

24. Электроды сравнения. Хлорсеребряный электрод. Каломельный электрод.

25. Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования; индикаторы.

26. Вольтамперометрия. Основы метода. Особенности электрохимической ячейки. Электроды. Теоретические основы классической полярографии. Устройство, достоинства и недостатки ртутного капаящего микроэлектрода.

27. Характеристики полярограммы. Потенциал полуволны. Диффузионный ток. Зависимость диффузионного тока от концентрации деполаризатора: уравнение Ильковича.

28. Практическое применение полярографии. Качественный анализ. Количественный анализ. Методы определения концентрации (градуировочного графика, стандартов, добавок). Возможности и ограничения метода.

29. Амперометрическое титрование. Выбор условий амперометрического титрования. Виды кривых титрования. Примеры практического применения. Преимущества амперометрического титрования перед прямой вольтамперометрией.

30. Кондуктометрия. Теоретические основы метода. Электропроводность растворов (удельная, эквивалентная). Электрофоретический и релаксационные эффекты. Зависимость электропроводности от концентрации электролита в растворе. Электропроводность бесконечно разбавленного раствора.

31. Кондуктометрическое титрование. Вид кривых кондуктометрического титрования. Примеры. Особенности и достоинства метода.

32. Высокочастотное титрование. Типы измерительных ячеек. Поляризация молекул в поле высокой частоты (ориентационная и деформационная). Активная и реактивная составляющие электропроводности ячейки. Возможности и ограничения метода.

33. Кулонометрия. применение законов Фарадея в анализе. Выход по току. Кулонометрия прямая и косвенная (потенциостатическая и гальваностатическая). Потенциостатическая кулонометрия. Выбор величины потенциала. Определение времени электролиза. Способы определения количества электричества.

34. Кулонометрическое титрование. Генераторный электрод. Электрогенерированный титрант. Вспомогательный реагент. Особенности кулонометрического титрования, достоинства и недостатки метода.

35. Спектроскопические методы. Общая характеристика и классификация. Электромагнитный спектр. Взаимодействие электромагнитного излучения с анализируемым веществом. Частицы, формирующие аналитический сигнал: атомные и молекулярные спектры, их происхождение. Взаимосвязь основных характеристик спектральных линий с природой и количеством вещества (качественный и количественный анализ).

36. Молекулярная абсорбционная спектроскопия: ее сущность. Фотометрический анализ. Основной закон светопоглощения, оптическая плотность, пропускание, молярный коэффициент светопоглощения. Аддитивность светопоглощения. Условия соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера.

37. Приборы для фотометрии и спектрофотометрии. Основные узлы приборов для абсорбционных измерений. Выбор оптимальных условий фотометрического определения. Способы определения концентрации.

38. Эмиссионная спектроскопия. Молекулярная люминесцентная спектроскопия. Классификация видов люминесценции по источникам возбуждения (хемилюминесценция, биолюминесценция, электролюминесценция, фотолюминесценция и др.); механизму и длительности свечения. Флуоресценция и фосфоресценция. Выход люминесценции. Закон Стокса-Ломмеля, правило зеркальной симметрии Левшина. Факторы, влияющие на интенсивность люминесценции. Тушение люминесценции. Количественный анализ люминесцентным методом.

Учебное издание

Светлана Александровна КРЫЛОВА
Зинаида Ивановна КОСТИНА
Ирина Витальевна ПОНУРКО

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Учебное пособие

Редактор Н.В. Кутекина
Компьютерная верстка Т.В. Леонтьевой

Подписано в печать 27.02.2017. Рег. № 79-17. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага тип. № 1.
Плоская печать. Усл.печ.л. 7,25. Тираж 50 экз. Заказ 72.



Издательский центр ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38
Участок оперативной полиграфии ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»