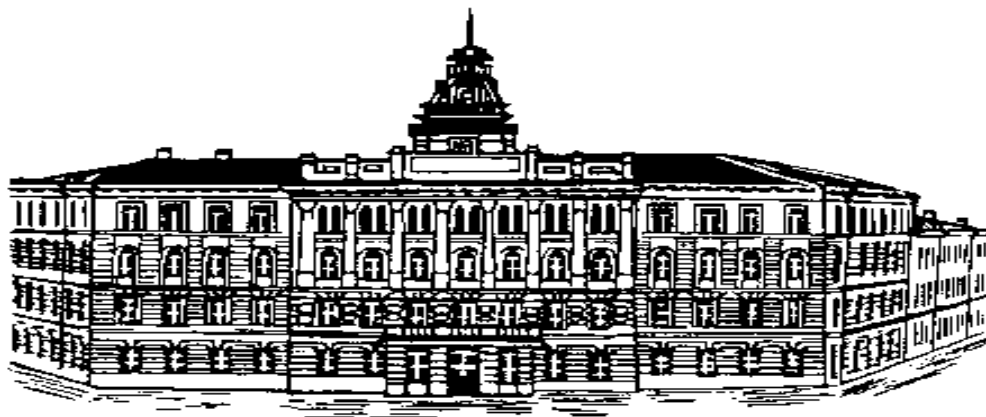


МИНОБРНАУКИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
СПбГТИ(ТУ)»



Кафедра аналитической химии

Л.М. Аладжалова, Д.В. Зарембо

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2017 г.

УДК 543.544

Аладжалова, Л.М. Аналитическая химия: учебное пособие / Л.М. Аладжалова, Д.В. Зарембо. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2017. – 85 с.

Учебное пособие содержит основные темы и понятия дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» раздела «Аналитическая химия». Для оказания помощи студентам в овладении необходимыми расчетами, перед контрольной работой приведены расчетные примеры, которые охватывают практически все варианты контрольных расчетных задач.

Учебное пособие предназначено для бакалавров 2 курса, обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и 19.03.01 «Биотехнология» заочной формы обучения, и соответствуют рабочей программе дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». Учебное пособие направлено на формирование следующих компетенций: ОПК-2, ОПК-3.

Рис. 2, табл. 5, библиогр. 10 назв.

Рецензенты:

- 1 Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет. А.М. Харитонов, профессор кафедры технологии строительных материалов и метрологии, д-р техн. наук, доцент
- 2 А.В. Беляков, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой общей физики СПбГТИ(ТУ)

Издание подготовлено в рамках выполнения внутривузовского задания по оказанию образовательных услуг.

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета химии веществ и материалов 15.12.2017.

Рекомендовано к изданию РИС СПбГТИ(ТУ)

ВВЕДЕНИЕ

Цель курса «Аналитическая химия» состоит в формировании у студентов заочной формы обучения знаний по теории и практике основных химических методов анализа.

Для этого необходимо:

- 1 Усвоить принципы – проявления характеристических химических свойств веществ, на которых основаны соответствующие химические методы анализа.
- 2 Иметь четкое представление о требованиях, предъявляемых к химическим реакциям в химических методах.
- 3 Усвоить сущность основных химических методов анализа.

Работа студента заочной формы обучения над курсом аналитической химии включает самостоятельное изучение материала по учебникам и учебным пособиям, выполнение контрольной работы и лабораторного практикума, а также посещение лекций во время зачетной сессии и сдачу зачета.

Настоящее учебное пособие содержит разделы, соответствующие программе по аналитической химии (химическим методам анализа) для студентов 2-го курса химико-технологических специальностей.

Темы и задания, отражающие структуру и программу изучаемой дисциплины, изложены в контрольных работах. Для оказания помощи студентам в овладении необходимыми расчетами, перед контрольной работой приведены расчетные примеры, которые охватывают практически все варианты контрольных расчетных задач.

В процессе изучения курса аналитической химии студенты (бакалавры) выполняют 1 контрольную работу, которая является не только формой контроля, но и формой методической помощи студентам при изучении предмета. К выполнению контрольной работы можно приступать только после изучения соответствующего раздела курса.

Все справочные данные, необходимые при решении расчетных задач, можно найти в «Справочнике по аналитической химии» Ю.Ю. Лурье (см. раздел «Литература» [10]).

Контрольная работа должна иметь титульный лист (образец заполнения титульного листа приведен в разделе 2.9), быть аккуратно оформлена (рукописно или напечатана), для замечаний рецензента следует оставлять широкие поля, писать ясно и четко; номера и условия заданий необходимо писать в том порядке, в котором они указаны в варианте. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Если работа не зачтена, студент должен внести исправления в соответствии с указаниями преподавателя. Работа должна быть датирована и подписана студентом.

Каждый студент выполняет вариант контрольной работы, обозначенный начальной буквой фамилии студента и последней цифрой номера зачетной книжки. Если цифра четная, выполняется четный вариант, если цифра нечетная – нечетный вариант. Если последняя цифра 0, то выполняется четный вариант.

В контрольной работе студент должен изложить ответ по существу указанного задания, привести математические выкладки или соответствующие формулы, если это требуется в задании.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается!

Контрольную работу на проверку можно приносить заранее на кафедру аналитической химии.

Наряду с контрольными заданиями студенты должны выполнить лабораторный практикум, посетить лекции и практические занятия в период зачетной сессии. Выполнив все контрольные задания и лабораторный практикум, студенты сдают зачет по аналитической химии.

1 ПРЕДМЕТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия – одна из важнейших областей знаний в современном цивилизованном обществе.

Точная и экспрессная информация о химическом составе веществ и соединений имеет важное, а во многих случаях, и решающее значение для контроля технологических процессов, разработки новых технологий, создания материалов с заданными свойствами, контроля состава окружающей среды и качества (сертификации) любого вида продукции и т.д.

Информацию о химическом составе веществ, т.е. о содержании химических элементов или их соединений в различных природных и промышленных материалах представляет аналитическая химия. Ярким свидетельством огромной роли аналитической химии является тот факт, что в промышленно развитых странах около 10% стоимости валового национального продукта составляет стоимость его контроля и сертификации.

Аналитическая химия – это наука о принципах, методах и средствах идентификации и определения химического состава веществ и соединений. Под идентификацией понимают определение качественного состава, структуры и химического строения рассматриваемых соединений. Под химическим составом понимают элементный, молекулярный, вещественный и фазовый составы анализируемых объектов.

Теоретические основы аналитической химии во многом формируются на теоретической базе смежных химических дисциплин: неорганической, физической, органической, коллоидной химии, электрохимии. Вместе с тем, современная аналитическая химия широко использует теоретические и экспериментальные достижения многих направлений современной физики, математики и информатики.

Структура и классификация современной аналитической химии по методам анализа многопланова. Прежде всего, выделяют **качественный** и **количественный** анализ.

В основе качественного анализа лежат либо химические реакции, сопровождающиеся визуальным изменением качественного состояния раствора (изменение окраски, выпадение осадка и т.п.), либо индивидуальные характеристические физические свойства обнаруживаемых веществ или элементов (характеристическое излучение или поглощение света определенных длин волн).

Количественные определения базируются на законе сохранения массы веществ в процессе их химического превращения и на законе эквивалентов при химическом взаимодействии веществ. В основу определения могут быть положены различные принципы – проявление характеристических химических или физических свойств определяемых компонентов (аналитов).

При систематизации методов аналитической химии, основанной на природе обнаруживаемых или определяемых компонентов, различают: **элементный, молекулярный, вещественный, фазовый и структурно-групповой** виды анализа.

В любом виде анализа для получения результатов применяют одноименные методы, т.е. возможные способы получения оптимальной аналитической информации на основе применяемого принципа анализа. При этом во всех методах получение достоверной информации обеспечивается созданием оптимальных условий, как для протекания химической реакции, так и для измерения **аналитического сигнала** – регистрируемой физической величины, функционально связанной с концентрацией определяемого компонента (аналита).

Классические химические методы анализа широко используют при количественных определениях больших и средних содержаний компонентов (от 100% до 0,1%). Они и в настоящее время являются незаменимыми при анализе различных материалов на основные компоненты. А для определения малых содержаний примесей (10^{-4} – 10^{-10} %) применяют различные физические и физико-химические методы анализа.

Все основные методы элементного и молекулярного анализа, исходя из их сущности и назначения, подразделяют на методы пробоотбора, разложения проб, концентрирования и разделения компонентов, обнаружения, идентификации и количественного определения.

Аналитическую химию условно подразделяют на две составляющие: фундаментальную и прикладную. Фундаментальная составляющая или аналитическая химия, как наука, разрабатывает теоретические основы аналитической химии и практические приемы методов анализа, определяет границы применимости методов, их аналитические и метрологические характеристики, предлагает способы и методики анализа различных объектов. Прикладная составляющая – это сервисная аналитическая служба: совокупность обслуживающих аналитических лабораторий на промышленных предприятиях и в отраслевых научно-исследовательских организациях. Здесь используются, как правило, уже известные методы и разработанные методики анализа, которые содержат подробное описание всех операций при проведении анализа, обеспечивающих получение результатов с регламентированными (метрологическими) характеристиками.

В большинстве ВУЗов в дисциплине «Аналитическая химия» учебным планом предусматривается изучение, главным образом, методов элементного и молекулярного анализа.

2 ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1 Методические рекомендации к работе над разделами химических методов анализа

Химические методы анализа основаны на химических реакциях, в которых проявляются характеристические свойства анализируемых веществ, позволяющие их идентифицировать и определять количественно.

Химические методы включают гравиметрические и титриметрические методы. Их называют классическими и широко применяют в двух направлениях: в аналитическом контроле на основные компоненты (с массовой долей $> 1\%$) и в разработке и создании стандартных образцов для физико-химических и физических методов анализа.

При изучении курса химических методов анализа студенты в значительной степени закрепляют знания, полученные в курсе неорганической химии, и одновременно получают знания по применению химических реакций в аналитических целях. При подготовке контрольных работ студенты должны четко усвоить какие химические реакции используют в химических методах анализа и какие требования к ним предъявляются; знать основные теоретические предпосылки возможности получения хороших результатов: в гравиметрии – малая растворимость получаемых осадков ($s \leq 10^{-5}$ моль/л) и строго стехиометрический состав гравиметрической формы осадка; в титриметрии – высокая скорость реакции и строгая стехиометричность взаимодействия реагирующих веществ.

Неотъемлемой частью подготовки студентов по химическим методам анализа является умение решать расчетные задачи. Необходимо уметь выполнять расчеты, связанные с приготовлением и стандартизацией растворов, с вычислением результатов анализа в гравиметрических и титриметрических методах. Для приобретения навыков расчетов рекомендуется выводить расчетные формулы самостоятельно на основе стехиометрии превращений в каждом конкретном случае.

Перед решением задач студенты должны ознакомиться с соответствующими разделами рекомендуемых учебников и данного учебного пособия. Прежде всего, следует четко усвоить понятие количества вещества и его взаимосвязь с другими физическими величинами (массой, концентрацией); знать способы выражения концентрации растворов и уметь переводить концентрации, выраженные в одних единицах, в другие. Особое внимание следует обратить на понятие эквивалента вещества, его зависимость от конкретной реакции и способы определения эквивалента вещества в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях, используемых в титриметрии.

При выполнении контрольной работы следует использовать общепринятые обозначения физических величин и их единиц. Поскольку в литературе встречаются разные символы для обозначения одних и тех же величин, ниже приводятся наименования и обозначения физических величин и их единиц, принятые на кафедре аналитической химии СПбГТИ(ТУ) в соответствии с требованиями Международной системы единиц (СИ) и рекомендациями Международного Союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

2.2 Физические величины и соотношения между ними. Единицы физических величин

Основными физическими величинами СИ, используемыми при расчетах в химических методах анализа, являются масса и количество вещества. Это две различные величины, но обе связаны с числом частиц.

- **Масса вещества A ($m(A)$)** – величина, являющаяся мерой его инерционных и гравитационных свойств. Массу вещества определяют взвешиванием его на весах. Основная единица массы – килограмм (кг), но в расчетах обычно используют дольные единицы – граммы (г) и миллиграммы (мг).

- **Количество вещества A ($n(A)$, моль)** – величина, пропорциональная числу элементарных частиц этого вещества (атомов, молекул, ионов, эквивалентов и т.д.). Одни элементарные частицы существуют реально (реальные частицы), например, молекула H_2 , ион MnO_4^- . Другие – выделяют искусственно (условные частицы), например, молекула $NaCl$ в растворе, часть молекулы $\frac{1}{2}H_2SO_4$.

Основной единицей количества вещества является моль (дольная - ммоль).

Моль – это количество вещества, содержащее столько же реальных или условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12, т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$.

Остальные величины, рассматриваемые ниже, являются производными, т.е. определяются через основные физические величины.

- **Молярная масса вещества A ($M(A)$, г/моль)** – величина, равная массе 1 моль вещества A . Она выражается отношением массы вещества A к количеству вещества A в этой массе:

$$M(A) = \frac{m(A)}{n(A)} \quad (1)$$

Значение молярной массы вещества в г/моль численно равно значению относительной молекулярной массы этого вещества – $M_r(A)$.

$M_r(A)$ – безразмерная величина, численно равная сумме относительных атомных масс (A_r) всех атомов, входящих в состав молекулы данного вещества A . Относительные атомные массы химических элементов приведены в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Из уравнения (1) следует, что количество вещества связано с массой этого вещества соотношением:

$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} \quad (2)$$

- **Молярная концентрация вещества A ($c(A)$, моль/л)** – величина, равная отношению количества вещества A к объему его раствора:

$$c(A) = \frac{n(A)}{V(A)} \quad (3)$$

Растворы с молярной концентрацией атомов, молекул, ионов называют молярными. В тексте слово «молярный» сокращенно обозначают буквой М. Например, 0,1М HCl . Эта запись означает, что $c(HCl) = 0,1$ моль/л.

Из уравнения (3) следует, что количество вещества связано с молярной концентрацией вещества и объемом его раствора соотношением:

$$n(A) = c(A) \cdot V(A) \quad (4)$$

- **Массовая доля вещества A ($\omega(A)$, %)** – величина, равная отношению массы вещества A к общей массе раствора или смеси веществ:

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m_{\text{общ}}} \cdot 100 \quad (5)$$

Из соотношений (2) и (5) можно найти связь количества вещества с массовой долей вещества:

$$n(A) = \frac{\frac{\omega(A)}{100} m_{\text{общ}}}{M(A)} \quad (5')$$

- **Плотность раствора (ρ , г/см³)** – величина, равная отношению массы раствора к его объему:

$$\rho = \frac{m_{p-ra}}{V_{p-ra}} \quad (6)$$

Плотности растворов (ρ) наиболее распространенных веществ (кислот и оснований), представлены в таблицах. Там же приведены соответствующие значения массовой доли вещества $\omega(A)$ в %. Зная ρ и $\omega(A)$, можно рассчитать молярную концентрацию раствора, используя формулу:

$$c(A) = \frac{\omega(A) \cdot \rho \cdot 10}{M(A)} \quad (7)$$

В некоторых справочных таблицах приведены сразу 3 величины: ρ , $\omega(A)$ и $c(A)$. Поэтому, зная ρ или $\omega(A)$, можно без вычислений, по таблице найти молярную концентрацию раствора.

- **Эквивалент вещества A ($\frac{1}{z}A$)**

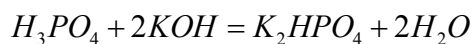
Часть физических величин связана с понятием **эквивалента**. Это понятие применяют в расчетах чаще всего для кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций. В общем случае **эквивалентом вещества A называют условную частицу вещества - $\frac{1}{z}A$, равноценную в данной кислотно-основной реакции одному иону водорода (протону), а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.**

$\frac{1}{z}$ - называют фактором эквивалентности и обозначают символом $f_{\text{экв}}$.

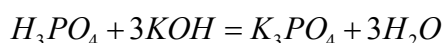
Фактор эквивалентности – число, показывающее, какая доля реальной частицы (атома, молекулы, иона) вещества A эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции ($f_{\text{экв}} \leq 1$).

z – называют **числом эквивалентности**. Значение z определяется для каждого вещества на основании стехиометрии реакции и равняется числу отдаваемых (принимаемых) протонов или электронов. ($z \geq 1$)

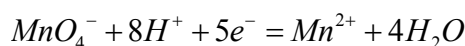
Эквивалент вещества постоянен и зависит от типа химической реакции и ее стехиометрии. Например, в реакции



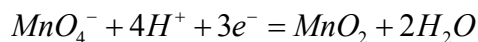
молекула H_3PO_4 отдает два протона, $z = 2$, $f_{\text{экр}} = \frac{1}{2}$; эквивалент ортофосфорной кислоты – $\frac{1}{2} H_3PO_4$, а в реакции



молекула H_3PO_4 отдает три протона, $z = 3$, $f_{\text{экр}} = \frac{1}{3}$; эквивалент ортофосфорной кислоты – $\frac{1}{3} H_3PO_4$. В полуреакции



ион MnO_4^- принимает пять электронов, $z = 5$, $f_{\text{экр}} = \frac{1}{5}$; эквивалент перманганата калия – $\frac{1}{5} KMnO_4$. А в полуреакции



ион MnO_4^- принимает три электрона, $z = 3$, $f_{\text{экр}} = \frac{1}{3}$, эквивалент перманганата калия – $\frac{1}{3} KMnO_4$

- **Количество вещества эквивалентов A ($n(\frac{1}{z}A)$, моль)** – величина, пропорциональная числу эквивалентов вещества A . (В ряде учебников количество вещества эквивалентов называют числом моль эквивалентов).

Поскольку в одной реальной частице вещества A (атоме, молекуле, ионе) может содержаться z эквивалентов этого вещества, то количество вещества A связано с количеством вещества эквивалентов A соотношением:

$$n(\frac{1}{z}A) = z \cdot n(A) \quad (8)$$

- **Молярная масса эквивалентов вещества A ($M(\frac{1}{z}A)$, г/моль)** – величина, равная массе 1 моль эквивалентов вещества A :

$$M(\frac{1}{z}A) = \frac{m(A)}{n(\frac{1}{z}A)} \quad (9)$$

Из уравнения (8) и (9) следует, что молярная масса эквивалентов вещества A в конкретной химической реакции в z раз меньше молярной массы этого вещества (при $z = 1$, равна ей):

$$M\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{1}{z} \cdot M(A) \equiv f_{\text{экв}} \cdot M(A) \quad (10)$$

Согласно уравнению (9):

$$n(A) = \frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z}A\right)} \quad (11)$$

- **Молярная концентрация эквивалентов вещества A ($c\left(\frac{1}{z}A\right)$, моль/л)** – величина, равная отношению количества вещества эквивалентов A к объему раствора:

$$c\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}A\right)}{V(A)} \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что:

$$n\left(\frac{1}{z}A\right) = c\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot V(A) \quad (13)$$

Молярную концентрацию эквивалентов вещества традиционно называют нормальной концентрацией, а растворы с нормальной концентрацией – нормальными.

В тексте для слова «нормальный» используют сокращение «н.» с указанием в скобках фактора эквивалентности ($f_{\text{экв}}$). Например, 1н. раствор H_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = \frac{1}{2}$) или 1н. H_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = \frac{1}{2}$). Запись означает, что нормальная концентрация серной кислоты – $c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 1 \text{ моль/л}$.

Из приведенных выше формул (3), (8) и (12) следует, что нормальная концентрация раствора в z больше его молярной концентрации (при $z = 1$, равна ей):

$$c\left(\frac{1}{z}A\right) = z \cdot c(A) \quad (14)$$

В практической работе наряду с молярной и нормальной концентрациями применяют и другие способы выражения концентрации раствора: массовую концентрацию, титр и титр по определяемому веществу.

- **Массовая концентрация вещества A ($\rho(A)$, г/л)** – величина, равная отношению массы вещества A к объему его раствора:

$$\rho(A) = \frac{m(A)}{V(A)} \quad (15)$$

Молярная и нормальная концентрации связаны с массовой концентрацией соотношениями:

$$c(A) = \frac{\rho(A)}{M(A)} \quad (16)$$

$$c\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{\rho(A)}{M\left(\frac{1}{z}A\right)} \quad (17)$$

- **Титр раствора вещества A ($T(A)$, г/мл)** – величина, равная массе вещества A , содержащегося в 1 мл раствора:

$$T(A) = \frac{m(A)}{V(A)} \quad (18)$$

Титр раствора связан с молярной и нормальной концентрациями соотношениями:

$$c(A) = \frac{T(A) \cdot 10^3}{M(A)} \quad (19)$$

$$c\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{T(A) \cdot 10^3}{M\left(\frac{1}{z}A\right)} \quad (20)$$

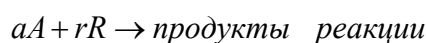
- **Титр стандартного раствора по определяемому веществу A ($T_{R/A}$, г/мл)** – величина, равная массе определяемого вещества A , соответствующей 1 мл стандартного раствора реагента R :

$$T(R/A) = \frac{m(A)}{V(R)} \quad (21)$$

Титр стандартного раствора по определяемому веществу связан с молярной и нормальной концентрациями стандартного раствора реагента R соотношениями:

$$c(R) = \frac{r}{a} \cdot \frac{T(R/A) \cdot 10^3}{M(A)}, \quad (22)$$

где a и r – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции:



$$c\left(\frac{1}{z_R}R\right) = \frac{T(R/A) \cdot 10^3}{M\left(\frac{1}{z_A}A\right)} \quad (23)$$

2.3 Гравиметрический анализ (гравиметрия). Основные понятия гравиметрического анализа

Гравиметрический анализ (гравиметрия) – метод количественного химического анализа, основанный на выделении определяемого компонента в виде соединения постоянного состава или в виде элемента с последующим точным измерением выделенной массы.

Исходя из способа выделения определяемого компонента, гравиметрические методы подразделяют на методы осаждения, отгонки и выделения. Наибольшее применение находит метод осаждения. В этом методе определяемый компонент выделяют в виде малорастворимого соединения (осаждаемая форма осадка) и после отделения его от раствора и соответствующей термической обработки (высушивания или прокаливания) измеряют массу гравиметрической формы осадка взвешиванием на аналитических весах. По массе гравиметрической формы осадка $m(\Gamma\Phi)$ рассчитывают массу определяемого компонента $m(X)$:

$$m(X) = m(\Gamma\Phi) \cdot F, \quad (24)$$

где F – гравиметрический фактор (фактор пересчета), т.е. коэффициент пересчета массы определяемого компонента из массы гравиметрической формы осадка.

Численные значения F для различных гравиметрических форм приведены в справочниках. При вычислении гравиметрического фактора необходимо учитывать стехиометрию реакции осаждения или термического превращения.

Если в общем случае количества вещества определяемого компонента X и его гравиметрической формы $\Gamma\Phi$ связаны стехиометрическим соотношением

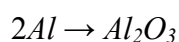
$$\frac{n(X)}{n(\Gamma\Phi)} = \frac{a}{b},$$

то гравиметрический фактор выражается формулой:

$$F = \frac{a}{b} \cdot \frac{M(X)}{M(\Gamma\Phi)}, \quad (25)$$

где $M(X)$ и $M(\Gamma\Phi)$ – молярные массы определяемого компонента и гравиметрической формы, соответственно;
 a ; b – стехиометрические коэффициенты.

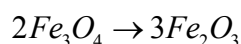
Например, при определении алюминия в виде оксида алюминия гравиметрический фактор F определяют, исходя из схемы:



Поскольку в этом превращении $a = 2$, $b = 1$, то

$$F = \frac{2 \cdot M(Al)}{M(Al_2O_3)}$$

При расчете массы Fe_3O_4 по массе гравиметрической формы Fe_2O_3 исходят из схемы:



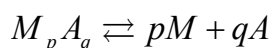
В этом случае $a = 2$, $b = 3$, тогда

$$F = \frac{2 \cdot M(Fe_3O_4)}{3 \cdot M(Fe_2O_3)}$$

Использование малорастворимого соединения определяемого элемента для гравиметрического анализа возможно при соблюдении ряда требований к этому соединению. Одним из таких требований является малая растворимость осаждаемой формы осадка, что обеспечивает полноту осаждения определяемого иона.

Растворимость осадка (S , моль/л) – это молярная концентрация вещества в его насыщенном растворе.

Для количественной оценки растворимости малорастворимых соединений используют **термодинамическую константу растворимости** – K_S^0 (в литературе ее часто называют термодинамическим произведением растворимости и обозначают PP^0). Для малорастворимого соединения $M_p A_q$, исходя из равновесия



выражение константы растворимости имеет вид:

$$K_S^0 = a_M^p \cdot a_A^q, \quad (26)$$

где a_M и a_A – активности катиона и аниона осадка, соответственно.

K_S^0 зависит от температуры, давления, природы растворителя, и ее значение приводится в справочниках (например, в [10]).

Константа растворимости, выраженная через молярные равновесные концентрации, называется **концентрационной константой растворимости** K_S (концентрационным произведением растворимости – PP):

$$K_S \equiv PP = [M]^p \cdot [A]^q \quad (27)$$

В отличие от термодинамической, концентрационная константа растворимости зависит также и от ионной силы раствора – I .

Значениями K_S^0 можно пользоваться только при малой ионной силе раствора ($I \leq 0,001$) или при проведении приближенных расчетов. Если пренебречь влиянием ионной силы раствора нельзя, то в расчетах используют K_S , которую рассчитывают из табличного значения K_S^0 по формуле:

$$K_S = \frac{K_S^0}{\gamma_M^p \cdot \gamma_A^q}, \quad (28)$$

где γ_M и γ_A – коэффициенты активности катиона и аниона осадка, соответственно.

Для нахождения значений коэффициентов активности первоначально рассчитывают ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum (c_i \cdot z_i^2), \quad (29)$$

где c_i и z_i - молярная концентрация и заряд каждого из ионов, соответственно.

Затем, зная I , находят значение коэффициентов активности по справочным таблицам (либо рассчитывают по соответствующим формулам) и вычисляют K_S по формуле (28).

Используя численное значение K_S , находят условие начала образования осадка или условие, при котором осадок не образуется.

$$\text{Если } [M]^p \cdot [A]^q > K_S(M_pA_q), \quad \text{осадок образуется} \quad (30)$$

$$\text{Если } [M]^p \cdot [A]^q < K_S(M_pA_q), \quad \text{осадок не образуется} \quad (31)$$

По численному значению константы растворимости вычисляют растворимость осадка. В насыщенном растворе малорастворимого соединения M_pA_q устанавливается равновесие



Если растворимость осадка M_pA_q обозначить S моль/л, то в соответствии с уравнением (32) равновесные концентрации ионов осадка будут равны:

$$[M] = p \cdot S$$

$$[A] = q \cdot S$$

При подстановке этих значений в уравнение (26), получим:

$$K_S = [M]^p \cdot [A]^q = (pS)^p \cdot (qS)^q = p^p \cdot q^q \cdot S^{p+q} \quad (33)$$

Отсюда:

$$S = \sqrt[p+q]{\frac{K_S}{p^p \cdot q^q}} \quad (34)$$

В случае, когда $p = q = 1$ (например, $BaSO_4$; $AgCl$):

$$S = \sqrt{K_S} \quad (35)$$

При использовании уравнений (34) и (35) для расчета растворимости осадков в воде (или без учета влияния ионной силы раствора) полагают, что $K_S = K_S^0$.

По значению растворимости, в свою очередь, рассчитывают:

- 1 массу части осадка, растворяющегося в чистом растворителе;
- 2 равновесные концентрации ионов осадка или их массу в насыщенном растворе.

Значение растворимости используют также при оценке полноты осаждения определяемого иона. Осаждение считается практически полным, если масса потери осадка не превышает абсолютной погрешности взвешивания на аналитических весах ($\pm 10^{-4}$ г), т.е. $m_{\text{потери}} \leq 10^{-4}$ г.

При объеме раствора $\approx 0,5$ л и молярной массе осадка ≈ 200 г/моль допустимое значение растворимости осадка ($S_{\text{дон.}}$) не должно превышать 10^{-6} моль/л:

$$S_{\text{дон.}} \leq \frac{n_{\text{ном.}}}{V} = \frac{m_{\text{ном.}}}{V \cdot M_{\text{ос.}}} = \frac{10^{-4}}{0,5 \cdot 200} = 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Выполнение неравенств

$$m_{\text{потери}} \leq 10^{-4} \text{ (г)} \quad (36)$$

$$S_{\text{дон.}} \leq 10^{-6} \text{ (моль/л)} \quad (37)$$

принимается как количественный критерий полного осаждения.

Для обеспечения выполнения неравенств (36) и (37) осаждение обычно ведут при 1,5 – 2-х кратном избытке иона-осадителя по отношению к стехиометрическому.

Расчеты показывают, что в случае бинарных малорастворимых соединений ($p = q = 1$) при 1,5 – 2-х кратном избытке осадителя количественное осаждение достигается лишь при значении $K_S^0 < 10^{-8}$. Поэтому в гравиметрии бинарные малорастворимые соединения, для которых $K_S^0 > 10^{-8}$, как правило, не используются.

Ион осадителя добавляют также к жидкостям, используемым для промывания осадков. При расчете необходимой концентрации осадителя в промывной жидкости задаются значением допустимой растворимости осадка ($S_{\text{дон.}} = 10^{-6}$ моль/л) и используют следующее уравнение:

$$K_S = (p \cdot S)^p \cdot (q \cdot S + C_A)^q, \quad (38)$$

где C_A – избыточная концентрация осадителя (моль/л).

Обычно $C_A \gg S$, поэтому величиной $q \cdot S$ можно пренебречь. Тогда уравнение (38) примет вид:

$$K_S = (p \cdot S)^p \cdot C_A^q \quad (39)$$

Исходя из уравнения (39) рассчитывают также растворимость осадка в присутствии избытка осадителя. При этом полагают, что $K_S = K_S^0$ (если влиянием ионной силы раствора можно пренебречь). Тогда:

$$S = \sqrt[p]{\frac{K_S^0}{p^p \cdot C_A^q}} \quad (40)$$

Если $p = q = 1$, уравнение (40) упрощается:

$$S = \frac{K_S^0}{C_A} \quad (41)$$

Поскольку численные значения K_S^0 известны с погрешностью 5-10%, удовлетворительную достоверность численных значений в расчетах получают при использовании одной – двух значащих цифр.

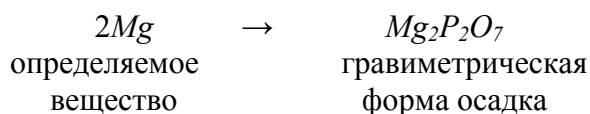
2.4 Примеры расчетов в гравиметрии

Поскольку гравиметрическое определение состоит из ряда этапов, на некоторых из них необходимы расчеты. Так, следует рассчитать величину навески пробы и количество осадителя, потери осадка при промывании, вычислить результат анализа с определенной точностью.

2.4.1 Расчет результатов гравиметрического анализа

Общую схему расчета результатов гравиметрического анализа рассмотрим на примере определения магния в виде пирофосфата магния ($ГФ - Mg_2P_2O_7$).

1) На первом этапе составляют уравнение реакции или записывают схему превращения, например:



2) На втором этапе составляют уравнение материального баланса, исходя из постоянства количества вещества, участвующего в реакции.

Поскольку стехиометрическое соотношение компонентов в данном случае выражается как

$$\frac{n(Mg)}{n(Mg_2P_2O_7)} = \frac{2}{1},$$

уравнение материального баланса имеет вид:

$$n(Mg) = 2 \cdot n(Mg_2P_2O_7)$$

3) Далее выражают количество вещества через массу, используя уравнение (2):

$$\frac{m(Mg)}{M(Mg)} = \frac{2 \cdot m(Mg_2P_2O_7)}{M(Mg_2P_2O_7)}$$

Отсюда:

$$m(Mg) = \frac{2 \cdot m(Mg_2P_2O_7) \cdot M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)} = m(Mg_2P_2O_7) \cdot F,$$

$$\text{где } F = \frac{2 \cdot M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)}.$$

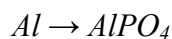
4) На последнем этапе в полученное выражение подставляют численные значения и рассчитывают искомую величину. При определении значащих цифр следует помнить, что достоверность вычисленного результата должна соответствовать наименьшей достоверности измеренных величин.

Приведем примеры решения задач с расчетами результата гравиметрического анализа.

Пример 1. Из навески 0,5000 г сплава, содержащего алюминий, получили 0,1288 г фосфата алюминия. Вычислить массовую долю алюминия в сплаве.

Решение.

Записываем схему превращения:



Составляем уравнение материального баланса.

$$\text{Поскольку } \frac{n(Al)}{n(AlPO_4)} = \frac{1}{1},$$

$$n(Al) = n(AlPO_4)$$

Выражаем количество вещества через массу, используя уравнение (2):

$$\frac{m(Al)}{M(Al)} = \frac{m(AlPO_4)}{M(AlPO_4)}$$

Отсюда:

$$m(Al) = m(AlPO_4) \cdot F,$$

$$\text{где } F = \frac{M(Al)}{M(AlPO_4)} = \frac{26,98}{121,95} = 0,2212.$$

Вычисляем массу алюминия

$$m(Al) = 0,1288 \cdot 0,2212 = 0,02849 \text{ (г)}$$

По формуле (5) рассчитываем массовую долю Al в сплаве:

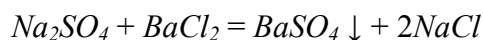
$$\omega(Al) = \frac{m(Al)}{m_{\text{общ.}}} \cdot 100 = \frac{0,02849}{0,5000} \cdot 100 = 5,70 \%$$

Ответ: $\omega(Al) = 5,70\%$.

Пример 2. Для анализа взяли 0.1534 г технического сульфата натрия и после обработки хлоридом бария получили 0,2233 г сульфата бария. Рассчитать массовую долю сульфата натрия в навеске сухой соли, если влажность составляет 4,25%.

Решение.

Записываем уравнение реакции:



Составляем уравнение материального баланса с учетом стехиометрии реакции:

$$n(Na_2SO_4) = n(BaSO_4)$$

Выражаем количество вещества через массу, используя уравнение (2):

$$\frac{m(Na_2SO_4)}{M(Na_2SO_4)} = \frac{m(BaSO_4)}{M(BaSO_4)}$$

отсюда:

$$m(Na_2SO_4) = m(BaSO_4) \cdot F,$$

$$\text{где } F = \frac{M(Na_2SO_4)}{M(BaSO_4)} = \frac{142,04}{233,4} = 0,6086.$$

Вычисляем массу Na_2SO_4 :

$$m(Na_2SO_4) = 0,2233 \cdot 0,6086 = 0,1359 \text{ (г)}$$

Вычисляем массу сухой соли технического сульфата натрия, исходя из общей массы и влажности (т.е. массовой доли воды – $\omega(H_2O)$):

$$m_{\text{сух.}} = m_{\text{общ.}} \cdot \frac{100 - \omega(H_2O)}{100} = 0,1534 \cdot \frac{100 - 4,25}{100} = 0,1469 \text{ (г)}$$

По формуле (5) рассчитываем массовую долю сульфата натрия:

$$\omega(Na_2SO_4) = \frac{m(Na_2SO_4)}{m_{\text{сух.}}} \cdot 100 = \frac{0,1359}{0,1469} \cdot 100 = 92,51\%$$

Ответ: $\omega(Na_2SO_4) = 92,51\%$.

2.4.2 Расчет начальной навески пробы

При расчете оптимальной массы начальной навески исходят из того, что масса гравиметрической формы осадка должна составить не менее 0,1 г. В этом случае относительная погрешность взвешивания на аналитических весах не превысит допустимой погрешности гравиметрического анализа, т.е. 0,1%.

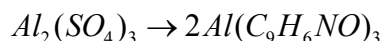
При расчете используется та же схема, что и при расчете результата гравиметрического анализа.

Расчет начальной навески носит приближенный характер, что обеспечивается численными значениями величин с двумя значащими цифрами.

Пример. Рассчитать массу навеску сульфата алюминия, которую следует взять для получения 0,30 г высушенного осадка оксихинолината алюминия $Al(C_9H_6NO)_3$.

Решение.

Записываем схему превращения:



Исходя из стехиометрического соотношения компонентов

$$\frac{n(Al_2(SO_4)_3)}{n(Al(C_9H_6NO)_3)} = \frac{1}{2}$$

составляем уравнение материального баланса:

$$2 \cdot n(Al_2(SO_4)_3) = n(Al(C_9H_6NO)_3)$$

Используя уравнение (2), выражаем количество вещества через массу:

$$\frac{2 \cdot m(Al_2(SO_4)_3)}{M(Al_2(SO_4)_3)} = \frac{m(Al(C_9H_6NO)_3)}{M(Al(C_9H_6NO)_3)}$$

Отсюда: $m(Al_2(SO_4)_3) = m(Al(C_9H_6NO)_3) \cdot F$,

$$\text{где } F = \frac{M(Al_2(SO_4)_3)}{2 \cdot M(Al(C_9H_6NO)_3)} = \frac{342,2}{2 \cdot 459,4} = 0,3724$$

Вычисляем массу начальной навески:

$$m(Al_2(SO_4)_3) = m(Al(C_9H_6NO)_3) \cdot F = 0,30 \cdot 0,3724 = 0,11 \text{ (г)}$$

Ответ: $m(Al_2(SO_4)_3) = 0,11 \text{ г}$.

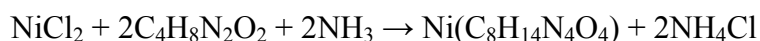
2.4.3 Расчет количества осадителя

Для более полного выделения осаждаемого иона обычно добавляют избыток осадителя по сравнению со стехиометрическим количеством. Стехиометрическое количество осадителя рассчитывают, исходя из уравнения соответствующей реакции осаждения.

Пример. Рассчитать объем 1% раствора осадителя ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), необходимого для осаждения ионов Ni^{2+} из раствора, содержащего 00300 г $NiCl_2$, в виде диметилглиоксимата никеля $Ni(C_8H_{14}N_4O_4)$.

Решение.

Исходя из уравнения реакции хлорида никеля с диметилглиоксимом



можно записать, что $\frac{n(\text{NiCl}_2)}{n(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)} = \frac{1}{2}$

Тогда уравнение материального баланса примет вид:

$$2 \cdot n(\text{NiCl}_2) = n(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)$$

Используя уравнения (2) и (4), получим:

$$\frac{2 \cdot m(\text{NiCl}_2)}{M(\text{NiCl}_2)} = c(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)$$

Отсюда
$$V(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{2 \cdot m(\text{NiCl}_2)}{M(\text{NiCl}_2) \cdot c(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)}$$

Предварительно рассчитаем молярную концентрацию осадителя по уравнению (7):

$$c(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{\omega(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \rho \cdot 10}{M(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)} = \frac{1 \cdot 1 \cdot 10}{116,0} = 0,0862 \text{ (моль/л)}$$

Теперь можно рассчитать объем осадителя:

$$V(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{2 \cdot 0,0300}{129,7 \cdot 0,0862} = 0,0054 \text{ (л)} = 5,4 \text{ (мл)}$$

Ответ: $V(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2) = 5,4$ мл.

2.4.4 Расчет потери осадка при промывании

Для промывания кристаллических осадков с низкой растворимостью ($S \leq 10^{-6}$ моль/л) используют дистиллированную воду, а осадки с заметной растворимостью ($S > 10^{-6}$ моль/л) промывают жидкостями, содержащими ион осадителя. Осадок частично растворяется в промывной жидкости, поэтому расчет потери осадка сводится к расчету растворимости в воде или в присутствии избытка осадителя (см. формулы (34), (35), (40) и (41)).

Пример 1. Рассчитать массу потери кальция при промывании оксалата кальция 0,2 л воды и таким же объемом $7 \cdot 10^{-3}$ М раствора оксалата аммония?

Решение.

С учетом объема промывной жидкости (V) потеря кальция ($m_{\text{ном.}}$) за счет растворимости осадка составит:

$$m_{nom.} = S \cdot V \cdot M(Ca)$$

1) Если осадок промывают водой, то растворимость его можно рассчитать из табличного значения $K_s^0 = 2,3 \cdot 10^{-9}$ по формуле (35):

$$S = \sqrt{K_s^0(CaC_2O_4)} = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

Тогда: $m_{nom.} = 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 \cdot 40,08 = 4 \cdot 10^{-4}$ (г).

2) Если осадок промывают раствором оксалата аммония, то растворимость рассчитывают по уравнению (41). При этом ионную силу раствора можно не учитывать, полагая, что $K_s(CaC_2O_4) = K_s^0(CaC_2O_4)$:

$$S = \frac{K_s^0(CaC_2O_4)}{c((NH_4)_2C_2O_4)} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{7 \cdot 10^{-3}} = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

Тогда масса потери осадка составит:

$$m_{nom.} = 3,3 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2 \cdot 40,08 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ (г)}$$

Ответ: 1) $m_{nom.} = 4 \cdot 10^{-4}$ (г); 2) $m_{nom.} = 3 \cdot 10^{-6}$ (г).

Пример 2. На промывание 0,45 г осадка сульфата бария затратили 300 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ М раствора H_2SO_4 . Рассчитать массовую долю потери осадка при промывании.

Решение.

Для расчета массовой доли потери осадка ($\omega_{nom.}$) необходимо знать массу полученного осадка ($m_{oc.}$) и массу осадка, растворенного в ходе промывания ($m_{nom.}$):

$$\omega_{nom.} = \frac{m_{nom.}}{m_{oc.}} \cdot 100, \%$$

Для расчета $m_{nom.}$ сначала рассчитаем растворимость осадка (S), используя уравнение (41) и табличное значение $K_s^0(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ (ионную силу не учитываем):

$$S = \frac{K_s^0(BaSO_4)}{c(H_2SO_4)} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{2,5 \cdot 10^{-4}} = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

Рассчитаем массу потери осадка через его растворимость

$$m_{nom.} = 4,4 \cdot 10^{-7} \cdot 0,3 \cdot 233 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ (г)}$$

Тогда: $\omega_{nom.} = \frac{3,1 \cdot 10^{-5}}{0,45} \cdot 100 = 7 \cdot 10^{-3}$ (%)

Ответ: $\omega_{nom.} = 7 \cdot 10^{-3} \%$.

2.4.5 Расчет условий образования и растворения осадков

Условия образования или растворения осадка рассчитывают, исходя из постоянства произведения концентраций ионов в насыщенном растворе (см. неравенства (30) (31)).

Количественным критерием полного осаждения является выполнение неравенств (36) и (37).

Пример 1. Насыщенный раствор $CaSO_4$ смешали с равным объемом раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-2}$ г/л. Образуется ли осадок CaC_2O_4 ?

Решение.

Полагаем, что $K_S(CaC_2O_4) = K_S^0(CaC_2O_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ (влиянием ионной силы раствора пренебрегаем).

Условие образования осадка: $[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] > K_S(CaC_2O_4)$

Исходную молярную концентрацию насыщенного раствора $CaSO_4$ рассчитываем, исходя из $K_S^0(CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$. В соответствии с уравнением (35) получим:

$$c(CaSO_4) \equiv S = \sqrt{K_S^0(CaSO_4)} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

Исходную молярную концентрацию раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ рассчитаем через его заданную массовую концентрацию:

$$c((NH_4)_2C_2O_4) = \frac{\rho((NH_4)_2C_2O_4)}{M((NH_4)_2C_2O_4)} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{124,1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

После смешивания равных объемов растворов их исходные концентрации уменьшились в 2 раза, следовательно:

$$[Ca^{2+}] = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

Тогда: $[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-7}$

Поскольку $2,5 \cdot 10^{-7} > 2,3 \cdot 10^{-9}$, осадок образуется.

Ответ: осадок CaC_2O_4 образуется.

Пример 2. Можно ли практически полностью осадить Ca^{2+} в виде CaF_2 ? Рассчитать избыточную концентрацию NH_4F , необходимую для обеспечения полноты осаждения кальция.

Решение.

Условие полного осаждения ионов Ca^{2+} : $[Ca^{2+}] \leq 10^{-6}$ моль/л.

Рассчитаем равновесную концентрацию ионов Ca^{2+} в насыщенном растворе. Для этого запишем равновесие растворимости CaF_2 :



Исходя из стехиометрии равновесия растворимости, равновесные концентрации ионов Ca^{2+} и F^- составят: $[Ca^{2+}] = S$; $[F^-] = 2S$.

Выражение для константы растворимости будет иметь вид:

$$K_s(CaF_2) = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

Отсюда:

$$[Ca^{2+}] \equiv S = \sqrt[3]{\frac{K_s(CaF_2)}{4}}$$

(Такую же формулу для расчета растворимости CaF_2 получим, если в уравнение (34) подставим $p = 1$; $q = 2$).

Полагая, что $K_s(CaF_2) = K_s^0(CaF_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$, получим:

$$[Ca^{2+}] \equiv S = \sqrt[3]{\frac{4,0 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Расчет показывает, что концентрация ионов кальция \approx в 200 раз больше допустимой. Следовательно, полностью осадить кальций можно только в том случае, если использовать избыток осадителя, например, NH_4F .

Избыточную молярную концентрацию NH_4F рассчитываем, из уравнения (39):

$$c(NH_4F) = \sqrt{\frac{K_s(CaF_2)}{[Ca^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4,0 \cdot 10^{-11}}{10^{-6}}} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

Используя формулу (16), по полученному значению молярной концентрации рассчитываем массовую концентрацию NH_4F :

$$\rho(NH_4F) = c(NH_4F) \cdot M(NH_4F) = 6,2 \cdot 10^{-3} \cdot 37 = 0,23 \text{ (г/л)}$$

Ответ: $\rho(NH_4F) = 0,23$ г/л.

Пример 3. Ионы серебра осадил стехиометрическим количеством хлорид-ионов из раствора общим объемом 100 мл. Рассчитать массу серебра, оставшегося в растворе. Будет ли полным осаждение ионов серебра?

Решение.

Сначала рассчитаем растворимость $AgCl$, используя уравнение (35). Полагая, что $K_s(AgCl) = K_s^0(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, получим:

$$S = \sqrt{K_s(AgCl)} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Зная растворимость, можно рассчитать массу серебра, оставшегося в растворе:

$$m(Ag) = S \cdot V \cdot M(Ag) = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \cdot 108 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ (г/л)}.$$

Поскольку $m(Ag) > 10^{-4}$ (больше погрешности взвешивания на аналитических весах), осаждение ионов серебра из раствора будет неполным.

Ответ: $m(Ag) = 1,4 \cdot 10^{-4}$ г/л. Осаждение неполное.

Пример 4. К 150 мл 0,05М раствора H_2SO_4 добавили 100 мл раствора, содержащего 0,42 г $BaCl_2$. Вычислить массу бария в растворе над осадком. Будет ли осаждение бария полным?

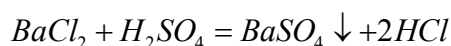
Решение.

Сначала рассчитаем количество вещества H_2SO_4 и $BaCl_2$ в исходных растворах:

$$n(H_2SO_4) = c(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) = 0,05 \cdot 150 = 7,5 \text{ (ммоль)}$$

$$n(BaCl_2) = \frac{m(BaCl_2)}{M(BaCl_2)} = \frac{420,0}{208,3} \approx 2,0 \text{ (ммоль)}$$

Исходя из стехиометрии реакции



с 2,0 ммоль $BaCl_2$ взаимодействует 2,0 ммоль H_2SO_4 , следовательно, в результате реакции образуется 2,0 ммоль $BaSO_4$ и в избытке остается H_2SO_4 :

$$n(H_2SO_4)_{изб.} = 7,5 - 2,0 = 5,5 \text{ (ммоль)}$$

Избыточная концентрация H_2SO_4 составит:

$$c(H_2SO_4)_{изб.} = \frac{n(H_2SO_4)_{изб.}}{V_{общ.}} = \frac{5,5}{150 + 100} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ (ммоль/мл)} \equiv 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

Растворимость $BaSO_4$ в присутствии избытка осадителя рассчитываем по формуле (41):

$$S \equiv [Ba] = \frac{K_s^0(BaSO_4)}{c(H_2SO_4)_{изб.}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{2,2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}$$

Тогда: $m(Ba) = S \cdot V \cdot M(Ba) = 5 \cdot 10^{-9} \cdot 0,250 \cdot 137 = 2 \cdot 10^{-7}$ (г)

$m(\text{Ba}) \ll 10^{-4}$ г, следовательно, осаждение бария полное.

Ответ: $m(\text{Ba}) = 2 \cdot 10^{-7}$ г. Осаждение полное.

Пример 5. Рассчитать, при какой концентрации гидроксид-ионов начнется осаждение гидроксида магния из 0,010М раствора хлорида магния. Расчет выполнить с учетом влияния ионной силы раствора.

Решение.

Осадок начнет образовываться при условии (см.(30)):

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \geq K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)$$

Отсюда:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}}$$

Для расчета $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ необходимо знать ионную силу раствора, создаваемую ионами магния и хлорид-ионами. В соответствии с (29):

$$I = \frac{1}{2} \cdot (c(\text{Mg}^{2+}) \cdot z^2(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-)) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,01 \cdot 1^2) = 0,03$$

Из таблицы справочника при $I = 0,03$ находим коэффициенты активности ионов:

$$\begin{aligned} \gamma(\text{Mg}^{2+}) &= 0,54; \\ \gamma(\text{OH}^-) &= 0,85 \end{aligned}$$

и вычисляем концентрационную константу растворимости гидроксида магния по уравнению (28):

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \frac{K_s^0(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{\gamma(\text{Mg}^{2+}) \cdot \gamma^2(\text{OH}^-)} = \frac{1,12 \cdot 10^{-11}}{0,54 \cdot (0,85)^2} = 2,87 \cdot 10^{-11}$$

Тогда:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2,87 \cdot 10^{-11}}{0,010}} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

Ответ: $[\text{OH}^-] = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2.5 Тематические вопросы для самостоятельной подготовки студентов к контрольной работе по аналитической химии по теме «Гравиметрический анализ»

- 1 Сущность гравиметрического анализа. Методы отгонки и осаждения. Краткая характеристика основных стадий в методе осаждения.
- 2 Принцип вычисления результатов гравиметрического анализа. Понятие о гравиметрическом факторе.
- 3 Осаждаемая и гравиметрическая формы осадка. Требования, предъявляемые к ним.
- 4 Термодинамическая и концентрационная константа растворимости (произведение растворимости). Растворимость осадка.
- 5 Условие образования и растворения осадка.
- 6 Условие количественного осаждения определяемого иона.
- 7 Растворимость осадка в его насыщенном растворе при отсутствии избытка осадителя и при избытке осадителя.
- 8 Влияние посторонних электролитов (ионной силы раствора) на растворимость осадка. «Солевой эффект».
- 9 Влияние температуры и природы осадителя на растворимость осадка.
- 10 Влияние pH и конкурирующих реакций комплексообразования на растворимость осадка (качественный аспект).
- 11 Механизм процесса осаждения. Относительное пересыщение раствора и его влияние на структуру и дисперсность осадков.
- 12 Условия получения кристаллических осадков. Способы укрупнения частиц. Старение (созревание) кристаллических осадков. Осаждение из гомогенных растворов.
- 13 Условия получения аморфных осадков. Образование и коагуляция коллоидных растворов. Пептизация осадка.
- 14 Загрязнение осадков примесями. Виды соосаждения: адсорбция, окклюзия, изоморфизм. Послеосаждение. Способы уменьшения соосаждения.
- 15 Выбор осадителя. Преимущества органических осадителей.
- 16 Фильтрация осадков. Виды фильтров.
- 17 Промывание осадков. Требования, предъявляемые к жидкости для промывания кристаллических и аморфных осадков.
- 18 Высушивание и прокаливание осадков.
- 19 Принципиальные основы методов гравиметрического определения. Схема анализа, уравнение реакций, структура осадка, обоснование условий получения осаждаемой и гравиметрической форм осадка (численные значения рецептуры не запоминать), принципы загрязнения осадка и меры по его устранению, выбор промывной жидкости, вычисление результатов анализа при определении следующих веществ:
 - а) бария в виде сульфата бария;
 - б) серы в растворимых сульфатах;
 - в) кальция оксалатным методом;
 - г) магния фосфатным методом;
 - д) кальция и магния при совместном присутствии;
 - е) никеля в стали;
 - ж) алюминия (осадитель – гидроксид аммония; 8-окихинолин);
 - з) железа в соли Мора (осадитель – гидроксид аммония);
 - и) хлора в растворимых хлоридах.

2.6 Титриметрические методы анализа (титриметрия). Основные понятия титриметрического анализа

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реагента R , затраченного на реакцию с определяемым веществом A в ходе титрования.

Титрование – основная операция титриметрии – заключается в постепенном добавлении стандартного раствора реагента к раствору определяемого вещества.

Стандартный раствор – это раствор с точно известной концентрацией химически активного вещества.

Стандартный раствор, которым проводится титрование, называется **титрантом**.

В классической титриметрии он подается в исследуемый раствор механически, небольшими порциями (каплями), из стеклянной градуированной бюретки, которая позволяет тщательно измерить объем титранта.

Титрование продолжают до тех пор, пока количество добавленного титранта не станет эквивалентным количеству определяемого вещества. Этот момент при титровании называется точкой эквивалентности (Т.Э.).

На практике конец титрования обычно устанавливают по изменению окраски индикатора – вещества, предварительно введенного в титруемый раствор.

В момент изменения окраски индикатора, который называют конечной точкой титрования (К.Т.Т.), титрование прекращают и по шкале бюретки измеряют затраченный объем стандартного раствора R (титранта) в мл. Исходя из измеренного объема титранта и его концентрации, рассчитывают количество вещества определяемого вещества.

Обычно К.Т.Т. не совпадает с Т.Э. и это обуславливает систематическую погрешность титрования (ее часто называют индикаторной погрешностью).

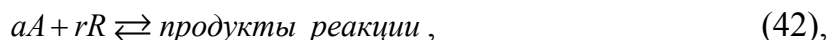
Для титрования могут быть использованы разные типы реакций, но они обязательно должны удовлетворять ряду требований: протекать быстро, количественно, стехиометрично. При этом должен существовать удобный способ фиксации окончания реакции.

По типу используемой реакции в титриметрическом анализе различают следующие методы: кислотно-основного, осадительного, комплексиметрического и окислительно-восстановительного титрования.

В зависимости от способа титрования выделяют следующие приемы титрования: прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

Расчет результатов титрования проводят исходя из уравнения химической реакции и стехиометрических соотношений между прореагировавшими веществами.

Если реакцию титрования представить в виде



то в Т.Э. количества стехиометрически прореагировавших веществ A и R относятся, как стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции этих веществ:

$$\frac{n(A)}{n(R)} = \frac{a}{r}, \quad (43)$$

откуда

$$n(A) = \frac{a}{r} \cdot n(R) \quad (44)$$

Раскрывая обе части уравнения (44) с использованием формул (2) и (4), и учитывая совместимость единиц измерения, получают следующее выражение:

$$\frac{m(A)}{M(A)} = \frac{a}{r} \cdot c(R) \cdot V(R) \cdot 10^{-3}, \quad (45)$$

откуда

$$m(A) = \frac{a}{r} \cdot c(R) \cdot V(R) \cdot M(A) \cdot 10^{-3} \quad (46)$$

Расчет результатов анализа при кислотно-основном и окислительно-восстановительном титровании обычно проводят на основе принципа эквивалентности (закона эквивалентов), согласно которому вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах. В соответствии с принципом эквивалентности для реакции (42) можно записать:

$$n\left(\frac{1}{z_A} A\right) = n\left(\frac{1}{z_R} R\right) \quad (47),$$

где $n\left(\frac{1}{z_A} A\right)$ и $n\left(\frac{1}{z_R} R\right)$ - соответственно, количество вещества эквивалентов A и R , моль.

Раскрывая обе части уравнения с использованием формул (11) и (13) и учитывая совместимость единиц измерения, получают:

$$\frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z_A} A\right)} = c\left(\frac{1}{z_A} R\right) \cdot V(R) \cdot 10^{-3}, \quad (48)$$

откуда

$$m(A) = c\left(\frac{1}{z_A} R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z_A} A\right) \cdot 10^{-3} \quad (49)$$

Если требуется вычислить другой параметр определяемого вещества A ($\omega(A)$, $c(A)$, $T(A)$ и др.), то пользуются соответствующими формулами (см. раздел 2.2).

2.7 Примеры расчетов в титриметрии

2.7.1 Расчеты при приготовлении растворов

Растворы реагентов готовят либо разбавлением концентрированных растворов известной концентрации, либо растворением соответствующей навески твердого вещества в определенном объеме дистиллированной воды. Поскольку в процессе разбавления исходного раствора или растворения твердого вещества количество вещества не изменяется, в расчетах исходят из одного из соотношений:

$$n(A)_{\text{исх.р-р}} = n(A)_{\text{получ.р-р}} \quad \text{или} \quad n(A)_{\text{мв.}} = n(A)_{\text{р-р}}$$

Иногда растворы готовят путем повышения их концентрации («укрепления»), добавляя к исходному разбавленному раствору соответствующий объем концентрированного раствора этого вещества. В этом случае расчетное уравнение имеет вид:

$$n(A)_{\text{исх.р-р}} + n(A)_{\text{доб.р-р}} = n(A)_{\text{получ.р-р}}$$

Пример 1. Какую навеску препарата с массовой долей $NaOH$ 95% следует взять для приготовления 5 л 0,2М раствора гидроксида натрия?

Решение.

Количество $NaOH$ в навеске такое же, как и в растворе. Следовательно:

$$n(NaOH)_{\text{мв.}} = n(NaOH)_{\text{р-р}}$$

Раскрывая обе части уравнения с использованием формул (2) и (4), получим:

$$\frac{m(NaOH)}{M(NaOH)} = c(NaOH) \cdot V(NaOH),$$

откуда

$$m(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(NaOH) = 0,2 \cdot 5 \cdot 40 = 40 \text{ (г)}.$$

Зная $m(NaOH)$ и $\omega(NaOH)$, вычислим массу навески препарата:

$$m_{\text{нав.}} = \frac{m(NaOH)}{\omega(NaOH)} \cdot 100 = \frac{40}{95} \cdot 100 = 42 \text{ (г)}$$

Ответ: масса навески препарата равна 42 г.

Пример 2. Какой объем раствора с массовой долей аммиака, равной 12%, требуется для приготовления 8,0 л 2,0М раствора?

Решение.

Количество аммиака в исходном растворе такое же, как и в полученном растворе. Следовательно:

$$n(NH_3)_{\text{исх.р-р}} = n(NH_3)_{\text{получ.р-р}}$$

Исходя из формулы (4) это уравнение можно записать в виде:

$$c(NH_3)_{\text{исх.р-р}} \cdot V(NH_3)_{\text{исх.р-р}} = c(NH_3)_{\text{получ.р-р}} \cdot V(NH_3)_{\text{получ.р-р}}$$

откуда

$$V(NH_3)_{исх.р-р} = \frac{c(NH_3)_{получ.р-р} \cdot V(NH_3)_{получ.р-р}}{c(NH_3)_{исх.р-р}}$$

Значение $c(NH_3)_{исх.р-р}$ находим из таблицы задачника [5] или справочника [10].

При заданном значении $\omega(NH_3)_{исх.р-р} = 12\%$ молярная концентрация водного раствора аммиака $c(NH_3)_{исх.р-р} = 6,71$ моль/л.

Подставив это значение в расчетное уравнение, вычисляем $V(NH_3)_{исх.р-р}$:

$$V(NH_3)_{исх.р-р} = \frac{2,0 \cdot 8,0}{6,71} = 2,4 \text{ (л)}.$$

Ответ: $V(NH_3)_{исх.р-р} = 2,4$ л.

Пример 3. Какой объем воды следует добавить к 1,2 л 0,24М раствора HCl , чтобы получить 0,20М раствор?

Решение.

При разбавлении раствора водой общее количество растворенного вещества (HCl) не изменяется.

Следовательно:

$$n(HCl)_{исх.р-р} = n(HCl)_{получ.р-р}$$

Выразив количество HCl по уравнению (4), получим:

$$c(HCl)_{исх.р-р} \cdot V(HCl)_{исх.р-р} = c(HCl)_{получ.р-р} \cdot V(HCl)_{получ.р-р},$$

откуда

$$V(HCl)_{получ.р-р} = \frac{c(HCl)_{исх.р-р} \cdot V(HCl)_{исх.р-р}}{c(HCl)_{получ.р-р}} = \frac{0,24 \cdot 1,2}{0,20} = 1,44 \text{ (мл)}$$

$$V(H_2O) = V(HCl)_{получ.р-р} - V(HCl)_{исх.р-р} = 1,44 - 1,2 = 0,24 \text{ (л)} = 240 \text{ (мл)}$$

Ответ: следует добавить 240 мл воды.

Пример 4. Какой объем раствора плотностью 1,30 г/см³ и массовой долей H_2SO_4 39,7% нужно добавить к 1200 мл 0,16н. раствора ($f_{эkv.} = \frac{1}{2}$), чтобы получить 0,10М раствор H_2SO_4 ?

Решение.

Добавляя к исходному раствору H_2SO_4 концентрированную серную кислоту, «укрепляют» раствор. Следовательно, расчетное уравнение можно записать в виде:

$$n(H_2SO_4)_{исх.р-р} + n(H_2SO_4)_{доб.р-р} = n(H_2SO_4)_{получ.р-р}$$

С учетом формулы (4) это уравнение примет вид:

$$c(H_2SO_4)_{исх.р-р} \cdot V_{исх.р-р} + c(H_2SO_4)_{доб.р-р} \cdot V_{доб.р-р} = c(H_2SO_4)_{получ.р-р} \cdot (V_{исх.р-р} + V_{доб.р-р})$$

Молярная концентрация 0,16н. раствора H_2SO_4 с учетом фактора эквивалентности

$f_{эв.} = \frac{1}{z} = \frac{1}{2}$ в соответствии с формулой (14) составит:

$$c(H_2SO_4)_{исх.р-р} = \frac{1}{2} \cdot 0,16 = 0,080 \text{ (моль/л)}$$

Молярную концентрацию добавленной концентрированной серной кислоты вычислим по формуле (7):

$$c(H_2SO_4)_{доб.р-р} = \frac{39,7 \cdot 1,30 \cdot 10}{98,06} = 5,26 \text{ (моль/л)}$$

Подставив найденные значения концентрации в расчетное уравнение, получим:

$$0,080 \cdot 1,2 \cdot 10^3 + 5,26 \cdot V_{доб.р-р} = 0,10 \cdot (1,2 \cdot 10^3 + V_{доб.р-р}),$$

откуда $V_{доб.р-р} = 21$ (мл).

Ответ: нужно добавить 21 мл раствора H_2SO_4 .

2.7.2 Расчет результатов титрования

2.7.2.1. Общие указания к проведению расчетов

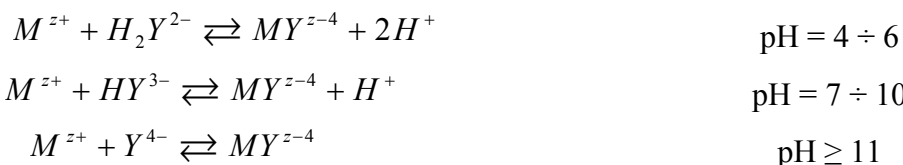
Решение расчетных задач рекомендуется проводить в несколько этапов:

- 1) указание типа реакции или названия метода титриметрического анализа;
 - 2) написание уравнения химической реакции, на которой основано титрование;
 - 3) составление расчетного уравнения в общем виде, исходя из стехиометрических отношений реагирующих веществ (уравнения (43) - (44)) или на основе принципа эквивалентности (уравнение (47));
 - 4) выражение количества вещества в расчетном уравнении через другие физические величины (см. раздел 2.2);
 - 5) подстановка числовых значений в полученное выражение и расчет результата анализа.
- При вычислении результата следует грамотно записывать нужное число значащих цифр.

Студенты должны уметь вычислять результаты анализа в трех способах титрования (прямом, обратном и титровании заместителя) в различных методах титриметрического анализа: кислотно-основном, осадительном, комплексиметрическом, окислительно-восстановительном титровании.

При написании уравнений реакций в комплексонометрическом титровании (частный случай комплексиметрии) следует помнить, что ионное состояние ЭДТА (титранта) зависит от рН раствора.

Схематически равновесия реакций комплексообразования в зависимости от pH можно представить следующими уравнениями:



где z – заряд иона металла M ($2 \leq z \leq 4$).

При этом образуются комплексоны металлов (MY^{z-4}) состава 1:1 независимо от pH раствора и заряда иона металла, т.е. 1 моль ЭДТА всегда реагирует с 1 моль ионов металла. Расчеты, таким образом, существенно упрощаются.

2.7.2.2 Расчеты в прямом титровании

В прямом титровании определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Для проведения анализа в этом случае достаточно одного титрованного раствора.

Результат анализа рассчитывают по уравнению (44) или (47). Прямое титрование часто используют при стандартизации растворов.

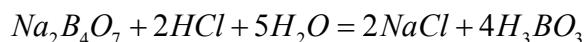
• Расчеты при стандартизации растворов

Стандартизация раствора – это процедура нахождения точного значения концентрации приготовленного раствора. Для стандартизации используют специальные установочные вещества (первичные стандарты) или другие стандартные растворы (вторичные стандарты).

Пример 1. Вычислить молярную концентрацию раствора HCl , если на титрование 0,7841 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ затрачено 22,15 мл раствора HCl .

Решение.

Для стандартизации раствора HCl используется метод кислотно-основного титрования, результат которого рациональнее рассчитывать на основе принципа эквивалентности. Для вывода расчетного уравнения в эквивалентной форме (см. уравнение (47)) необходимо определить эквиваленты реагирующих веществ – $Na_2B_4O_7$ и HCl . Исходя из уравнения реакции



следует, что одна молекула HCl отдает один протон ($z = 1$; $f_{\text{э.кв.}} = \frac{1}{z} = 1$), следовательно, эквивалент хлороводородной кислоты – HCl . Одна молекула $Na_2B_4O_7$ принимает два протона ($z = 2$; $f_{\text{э.кв.}} = \frac{1}{z} = \frac{1}{2}$), следовательно, эквивалент буры – $\frac{1}{2}Na_2B_4O_7$. В соответствии с принципом эквивалентности расчетное уравнение будет иметь вид:

$$n\left(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right) = n(HCl)$$

Используя формулы (11) и (13), получим:

$$\frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}{M\left(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right)} = c(HCl) \cdot V(HCl)$$

Отсюда

$$c(HCl) = \frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}{M\left(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O\right) \cdot V(HCl)} = \frac{0,7841 \cdot 1000}{190,7 \cdot 22,15} = 0,1856 \text{ моль/л}$$

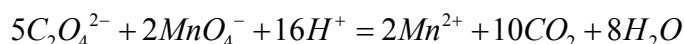
Ответ: $c(HCl) = 0,1856$ моль/л.

Пример 2. Для стандартизации раствора перманганата калия навеску оксалата натрия массой 0,1655 г растворили в мерной колбе вместимостью 50мл. На титрование $\frac{1}{5}$ части этого раствора расходуется 4,750 мл раствора $KMnO_4$ (титрование проводят из полумикробюретки). Рассчитать нормальную концентрацию раствора $KMnO_4$, титр $KMnO_4$ и титр $KMnO_4$ по железу.

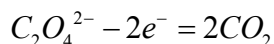
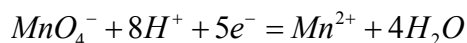
Решение.

Для стандартизации раствора $KMnO_4$ используют метод окислительно-восстановительного титрования, результат которого удобнее рассчитывать на основе принципа эквивалентности.

Сначала определим эквиваленты $KMnO_4$ и $Na_2C_2O_4$, исходя из окислительно-восстановительной реакции



Эта реакция складывается из двух полуреакций:



Из приведенных полуреакций видно, что ион MnO_4^- принимает пять электронов ($z = 5$; $f_{\text{экв.}} = \frac{1}{z} = \frac{1}{5}$), следовательно, эквивалент перманганата калия $-\frac{1}{5}KMnO_4$.

Ион $C_2O_4^{2-}$ отдает два электрона ($z = 2$; $f_{\text{экв.}} = \frac{1}{z} = \frac{1}{2}$), следовательно, эквивалент оксалата натрия $-\frac{1}{2}Na_2C_2O_4$.

В этом случае расчетное уравнение (47) можно записать в виде:

$$n\left(\frac{1}{2} Na_2C_2O_4\right) = n\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right)$$

Применяя формулы (11) и (13) и учитывая, что титруют $\frac{1}{5}$ часть навески оксалата натрия, получим:

$$\frac{m(Na_2C_2O_4)}{5 \cdot M\left(\frac{1}{2} Na_2C_2O_4\right)} = c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot V(KMnO_4),$$

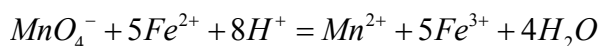
откуда

$$c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) = \frac{m(Na_2C_2O_4)}{5 \cdot M\left(\frac{1}{2} Na_2C_2O_4\right) \cdot V(KMnO_4)} = \frac{0,1655 \cdot 1000}{5 \cdot 67,01 \cdot 4,750} = 0,1040 \text{ моль/л}$$

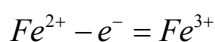
По найденному значению нормальной концентрации раствора рассчитываем титр $KMnO_4$, используя уравнение (20):

$$T(KMnO_4) = \frac{c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right)}{1000} = \frac{0,1040 \cdot 31,61}{1000} = 0,003287 \text{ г/мл}$$

Титр $KMnO_4$ по железу рассчитываем по формуле (23). При этом учитываем реакцию $KMnO_4$ с Fe^{2+}



Из полуреакции



видно, что один ион железа (II) отдает один электрон ($z = 1$; $f_{экр.} = 1$), следовательно молярная масса эквивалентов железа (II) равна молярной массе железа. Отсюда:

$$T(KMnO_4 / Fe) = \frac{c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot M(Fe)}{1000} = \frac{0,1040 \cdot 55,85}{1000} = 0,005808 \text{ г/мл}$$

Ответ: $c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) = 0,1040$ моль/л;

$$T(KMnO_4) = 0,003287 \text{ г/мл};$$

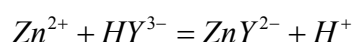
$$T(KMnO_4 / Fe) = 0,005808 \text{ г/мл}.$$

Пример 3. Вычислить молярную концентрацию раствора ЭДТА, если на титрование раствора, приготовленного из навески металлического цинка массой 0,1035 г, израсходовали 10,20 мл раствора ЭДТА.

Решение.

Для стандартизации раствора ЭДТА используется метод комплексометрического титрования. Титрование ионов цинка обычно проводят в присутствии индикатора эриохромового черного Т в среде аммиачного буферного раствора с $pH = 8 \div 10$.

При этом протекает реакция:



Из уравнения реакции следует, что

$$\frac{n(Zn)}{n(ЭДТА)} = \frac{1}{1}$$

и тогда расчетное уравнение имеет вид:

$$n(Zn) = n(ЭДТА)$$

Применяя формулы (2) и (4) получим:

$$\frac{m(Zn)}{M(Zn)} = c(ЭДТА) \cdot V(ЭДТА),$$

откуда

$$c(ЭДТА) = \frac{m(Zn)}{M(Zn) \cdot V(ЭДТА)} = \frac{0,1035 \cdot 1000}{65,37 \cdot 10,20} = 0,1552 \text{ (моль/л)}$$

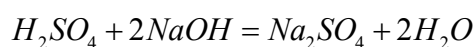
Ответ: $c(ЭДТА) = 0,1552$ моль/л.

- **Расчет результатов прямого титрования**

Пример 1. Чему равна масса серной кислоты, содержащейся в растворе, если на ее титрование расходуется 23,50 мл раствора гидроксида натрия с титром, равным 0,005764 г/мл?

Решение.

Для количественного определения серной кислоты используется метод кислотно-основного титрования, в основе которого лежит реакция:



Из уравнения реакции следует, что одна молекула H_2SO_4 отдает два протона ($z = 2$;

$f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$), следовательно, эквивалент серной кислоты – $\frac{1}{2}H_2SO_4$. Одна молекула $NaOH$

принимает один протон ($z = 1$; $f_{\text{экв.}} = 1$), следовательно, эквивалент гидроксида натрия – $NaOH$.

Тогда, в соответствии с принципом эквивалентности, расчетное уравнение имеет вид:

$$n\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = n(NaOH)$$

Используя уравнения (11) и (13), получим:

$$\frac{m(H_2SO_4)}{M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)} = c(NaOH) \cdot V(NaOH),$$

откуда

$$m(H_2SO_4) = c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$$

Вычислим молярную концентрацию ($c(NaOH)$), исходя из титра ($T(NaOH)$), по формуле (19):

$$c(NaOH) = \frac{T(NaOH) \cdot 1000}{M(NaOH)} = \frac{0,005764 \cdot 1000}{40,00} = 0,1441 \text{ (моль/л)}$$

Тогда

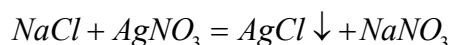
$$m(H_2SO_4) = 0,1441 \cdot 23,50 \cdot 49,04 = 166,1 \text{ (мг)}$$

Ответ: $m(H_2SO_4) = 166,1$ мг.

Пример 2. При argentометрическом определении хлорид-ионов на титрование 20,00 мл раствора хлорида натрия затрачено 18,0 мл 0,0459М раствора нитрата серебра. Рассчитать молярную концентрацию и массу хлорида натрия в растворе.

Решение.

Для определения хлорида натрия используется метод осадительного argentометрического титрования. При титровании протекает реакция:



В соответствии со стехиометрией реакции расчетное уравнение имеет вид:

$$n(NaCl) = n(AgNO_3)$$

Используя формулу (4), получим:

$$c(NaCl) \cdot V(NaCl) = c(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3)$$

Отсюда рассчитаем молярную концентрацию раствора хлорида натрия

$$c(\text{NaCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})} = \frac{0,0459 \cdot 18,0}{20,0} = 0,0413 \text{ (моль/л)}$$

Зная молярную концентрацию раствора, рассчитаем массу хлорида натрия в растворе:

$$m(\text{NaCl}) = c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) = 0,0413 \cdot 20,0 \cdot 58,44 = 48,3 \text{ (мг)}$$

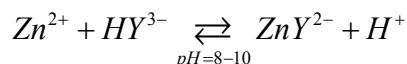
Ответ: $c(\text{NaCl}) = 0,0413$ моль/л;

$M(\text{NaCl}) = 48,3$ мг.

Пример 3. Рассчитать массовую долю цинка в руде, если на титрование раствора, приготовленного из ее навески массой 0,9003 г, затрачено 19,51 мл 0,1015М раствора ЭДТА.

Решение.

Для определения цинка используется метод комплексометрического титрования, в основе которого лежит реакция



Исходя из стехиометрии этой реакции, расчетное уравнение имеет вид:

$$n(\text{Zn}) = n(\text{ЭДТА})$$

Применив формулы (2) и (4), получим:

$$\frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})$$

Отсюда

$$m(\text{Zn}) = c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Zn}) = 0,1015 \cdot 19,51 \cdot 65,37 = 129,4 \text{ (мг)}$$

Зная массу цинка и массу навески руды, вычислим массовую долю цинка в руде по формуле (5):

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m_{\text{нав.}}} \cdot 100 = \frac{129,4}{0,9003 \cdot 1000} \cdot 100 = 14,38\%$$

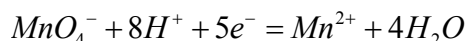
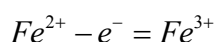
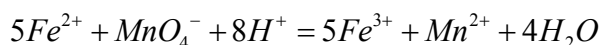
Ответ: массовая доля цинка в руде составляет 14,38%.

Пример 4. Навеску железной руды массой 0,2500 г перевели в раствор. Содержащееся в растворе Fe(III) восстановили до Fe(II) и оттитровали его. На титрование

израсходовали 28,55 мл 0,1050н. раствора перманганата калия ($f_{\text{экв.}} = \frac{1}{5}$). Рассчитать массовую долю железа в руде.

Решение.

Для определения железа используется метод окислительно-восстановительного титрования. При титровании протекает реакция



Учитывая, что один ион $Fe(II)$ отдает один электрон ($z = 1$, $f_{\text{экв.}} = 1$), эквивалент железа – Fe^{2+} . Ион MnO_4^- принимает пять электронов ($z = 5$, $f_{\text{экв.}} = \frac{1}{5}$), эквивалент перманганата калия – $\frac{1}{5}KMnO_4$.

Следовательно, в соответствии с принципом эквивалентности:

$$n(Fe) = n\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$$

Применив формулы (2) и (13), получим:

$$\frac{m(Fe)}{M(Fe)} = c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) \cdot V(KMnO_4)$$

Отсюда

$$m(Fe) = c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(Fe) = 0,1050 \cdot 28,55 \cdot 55,85 = 167,4 \text{ (мг)}$$

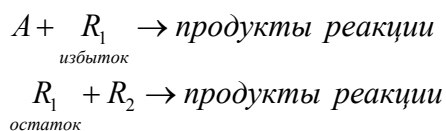
Зная массу железа и массу навески руды, вычислим массовую долю железа в руде в соответствии с формулой (5):

$$\omega(Fe) = \frac{m(Fe)}{m_{\text{нав.}}} \cdot 100 = \frac{167,4}{0,2500 \cdot 1000} \cdot 100 = 66,96\%$$

Ответ: массовая доля железа в руде составляет 66,96%.

2.7.2.3 Расчеты при обратном титровании (титровании по остатку)

При обратном титровании используют два стандартных раствора R_1 и R_2 . К анализируемому веществу A добавляют точно известное количество первого стандартного раствора, взятого в избытке, а затем остаток первого стандартного раствора титруют вторым стандартным раствором. Схему реакций при обратном титровании можно представить в следующем виде:



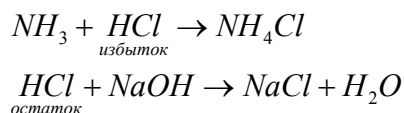
В соответствии с принципом эквивалентности количество вещества эквивалентов A будет равно разности количества вещества эквивалентов R_1 и количества вещества эквивалентов R_2 .

$$n\left(\frac{1}{z_A} A\right) = n\left(\frac{1}{z_{R_1}} R_1\right) - n\left(\frac{1}{z_{R_2}} R_2\right) \quad (50)$$

Пример 1. В 25,00 мл раствора HCl с титром 0,007860 г/мл было пропущено некоторое количество газообразного аммиака. На титрование остатка HCl израсходовали 6,30 мл раствора $NaOH$, 1 мл которого эквивалентен 1,025 мл раствора HCl . Рассчитать массу поглощенного аммиака.

Решение.

Для определения аммиака используется метод кислотно-основного титрования. При титровании протекают реакции:



В соответствии со стехиометрией приведенных реакций и учитывая, что HCl взаимодействует с NH_3 и $NaOH$, расчетное уравнение (50) будет иметь вид:

$$n(NH_3) = n(HCl) - n(NaOH)$$

Используя формулы (2) и (4), получим:

$$\frac{m(NH_3)}{M(NH_3)} = c(HCl) \cdot V(HCl) - c(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

Отсюда

$$m(NH_3) = [c(HCl) \cdot V(HCl) - c(NaOH) \cdot V(NaOH)] \cdot M(NH_3)$$

Сначала найдем молярную концентрацию ($c(HCl)$) по заданному значению титра ($T(HCl)$), используя формулу (19):

$$c(HCl) = \frac{T(HCl) \cdot 1000}{M(HCl)} = \frac{0,007860 \cdot 1000}{36,50} = 0,2154 \text{ (моль/л)}$$

По полученному значению молярной концентрации HCl рассчитаем молярную концентрацию $NaOH$, используя объемное соотношение HCl и $NaOH$:

$$c(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) \cdot \frac{V'(\text{HCl})}{V'(\text{NaOH})} = 0,2154 \cdot \frac{1,025}{1,000} = 0,2208 \text{ (моль/л)}$$

Подставив полученные значения молярных концентраций хлороводородной кислоты и гидроксида натрия в расчетную формулу, получим:

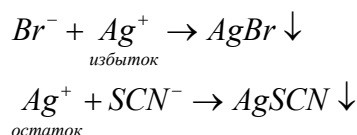
$$m(\text{NH}_3) = (0,2154 \cdot 25,00 - 0,2208 \cdot 6,03) \cdot 17,03 = 68,0 \text{ (мг)}$$

Ответ: масса поглощенного аммиака составляет 68,0 мг.

Пример 2. Навеску бромсодержащего вещества массой 0,5020 г растворили в воде и прибавили 50,00 мл 0,1101М раствора AgNO_3 . Избыток AgNO_3 оттитровали 10,40 мл 0,1158М раствора NH_4SCN . Рассчитать массовую долю брома в анализируемом веществе.

Решение.

Для определения брома используется метод осадительного титрования, при котором протекают реакции:



С учетом стехиометрии приведенных реакций уравнение (50) можно записать в виде:

$$n(\text{Br}^-) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

Применяя формулы (2) и (4), получим:

$$\frac{m(\text{Br})}{M(\text{Br})} = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})$$

Отсюда

$$\begin{aligned} m(\text{Br}) &= [c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})] \cdot M(\text{Br}) = \\ &= (0,1101 \cdot 50,00 - 0,1158 \cdot 10,40) \cdot 79,90 = 343,6 \text{ (мг)} \end{aligned}$$

Рассчитаем массовую долю брома по формуле (5):

$$\omega(\text{Br}) = \frac{m(\text{Br})}{m_{\text{нав.}}} \cdot 100 = \frac{343,6}{0,5020 \cdot 1000} \cdot 100 = 68,48\%$$

Ответ: массовая доля брома составляет 68,48%.

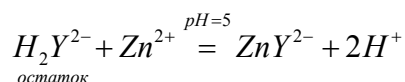
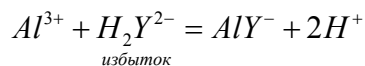
Пример 3. К кислому раствору, содержащему ион алюминия, добавили 20,00 мл 0,04520М раствора ЭДТА и на титрование избытка последнего в буферном растворе при

pH = 5 затратили 6,05 мл 0,0500М раствора сульфата цинка. Вычислить массу алюминия в растворе.

Решение.

Для количественного определения алюминия используется метод комплексонометрического титрования.

При титровании протекают реакции:



В соответствии со стехиометрией реакций и с учетом уравнения (50), можно записать:

$$n(Al) = n(\text{ЭДТА}) - n(Zn)$$

(Для простоты написания заряды ионов опущены).

Используя формулы (2) и (4), получим:

$$\frac{m(Al)}{M(Al)} = c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) - c(ZnSO_4) \cdot V(ZnSO_4)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} m(Al) &= [c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) - c(ZnSO_4) \cdot V(ZnSO_4)] \cdot M(Al) = \\ &= (0,04520 \cdot 20,00 - 0,05000 \cdot 6,05) \cdot 26,98 = 16,29(\text{мг}) \end{aligned}$$

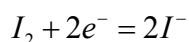
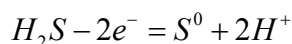
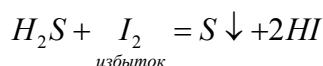
Ответ: m(Al) = 16,2 мг.

Пример 4. Для определения сероводорода к 25,00 мл его раствора добавили 50,00 мл 0,01965н. раствора иода ($f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$), после чего остаток иода оттитровали 11,25 мл 0,02056М раствора тиосульфата натрия. Вычислить массовую концентрацию сероводорода в растворе.

Решение.

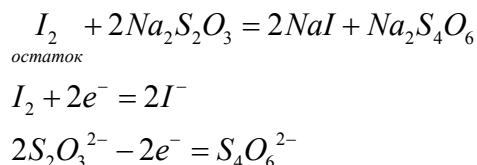
Для определения H_2S используется метод окислительно-восстановительного титрования.

I_2 взаимодействует с H_2S по реакции:



Из приведенных полуреакций видно, что одна молекула H_2S отдает 2 электрона ($z = 2$; $f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$), следовательно, эквивалент сероводорода – $\frac{1}{2}H_2S$, а одна молекула I_2 принимает 2 электрона ($z = 2$; $f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$), следовательно, эквивалент иода – $\frac{1}{2}I_2$.

Остаток I_2 взаимодействует с $Na_2S_2O_3$, образуя тетрагидрат натрия:



Из полуреакции видно, что два тиосульфат - иона отдают два электрона, значит, один тиосульфат-ион теряет один электрон ($z = 1$; $f_{\text{экв.}} = 1$), следовательно, эквивалент тиосульфата натрия – $Na_2S_2O_3$.

Согласно (50), по принципу эквивалентности можно записать:

$$n\left(\frac{1}{2}H_2S\right) = n\left(\frac{1}{2}I_2\right) - n(Na_2S_2O_3)$$

С учетом формулы (13), получим:

$$c\left(\frac{1}{2}H_2S\right) \cdot V(H_2S) = c\left(\frac{1}{2}I_2\right) \cdot V(I_2) - c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} c\left(\frac{1}{2}H_2S\right) &= \frac{c\left(\frac{1}{2}I_2\right) \cdot V(I_2) - c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(H_2S)} = \\ &= \frac{0,01965 \cdot 50,00 - 0,02056 \cdot 11,25}{25,00} = 0,03005 \text{ (моль / л)} \end{aligned}$$

По найденному значению нормальной концентрации раствора сероводорода рассчитаем его массовую концентрацию, исходя из формулы (17):

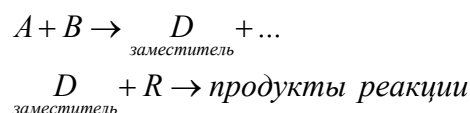
$$\rho(H_2S) = c\left(\frac{1}{2}H_2S\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}H_2S\right) = 0,03005 \cdot 17,04 = 0,5121 \text{ (г/л)}$$

Ответ: массовая концентрация сероводорода составляет 0,5121 г/л.

2.7.2.4 Расчеты при титровании заместителя

В этом методе к определяемому веществу A добавляют вспомогательный реагент B , при этом образуется продукт реакции (заместитель) D в количестве, эквивалентном количеству определяемого вещества A . Образовавшийся заместитель D оттитровывают

стандартным раствором R . Схему метода титрования заместителя можно представить в следующем виде:



Расчет результатов титрования заместителя проводится аналогично расчету при прямом титровании (см. формулы (44) и (47)), но при этом необходимо учитывать стехиометрию всей цепи превращений:

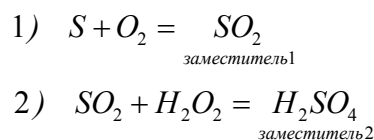
$$n\left(\frac{1}{z_A} A\right) = n\left(\frac{1}{z_D} D\right) = n\left(\frac{1}{z_R} R\right) \quad (51)$$

Нужно заметить, что нередко проводят несколько реакций замещения (см. примеры 1 - 3).

Пример 1. Навеску серусодержащего органического соединения массой 0,121 г сожгли в токе кислорода. Образовавшийся диоксид серы поглотили нейтральным раствором пероксида водорода. На титрование образовавшейся серной кислоты израсходовали 20,5 мл 0,107М раствора гидроксида калия. Вычислить массовую долю серы в органическом соединении.

Решение.

Для определения серы используется метод кислотно-основного титрования. Сначала проводят реакции для получения заместителя:



Затем, полученный заместитель (H_2SO_4) титруют раствором KOH :



Исходя из этой реакции, определяют эквиваленты H_2SO_4 и KOH .

Поскольку одна молекула H_2SO_4 отдает два протона ($z = 2$; $f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$), эквивалент серной

кислоты – $\frac{1}{2}H_2SO_4$. Одна молекула KOH принимает один протон ($z = 1$; $f_{\text{экв.}} = 1$),

поэтому эквивалент гидроксида натрия – KOH .

Из 1 моль S получают 1 моль SO_2 (реакция 1) и 1 моль H_2SO_4 (реакция 2), поэтому эквивалент серы – $\frac{1}{2}S$. Тогда по принципу эквивалентности, согласно формуле (51):

$$n\left(\frac{1}{2} S\right) = n\left(\frac{1}{2} SO_2\right) = n\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) = n(KOH)$$

Отсюда расчетное уравнение примет вид:

$$n\left(\frac{1}{2}S\right) = n(KOH).$$

Используя формулы (2) и (4), можно записать:

$$\frac{m(S)}{M\left(\frac{1}{2}S\right)} = c(KOH) \cdot V(KOH)$$

Отсюда

$$m(S) = c(KOH) \cdot V(KOH) \cdot M\left(\frac{1}{2}S\right) = 0,107 \cdot 20,5 \cdot 16,03 = 35,2 \text{ (мг)}$$

Зная массу серы и массу навески анализируемого органического соединения по формуле (5) можно рассчитать массовую долю серы:

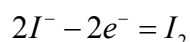
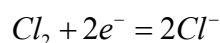
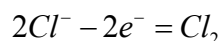
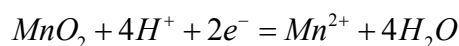
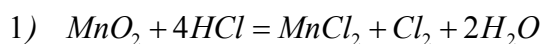
$$\omega(S) = \frac{m(S)}{m_{нав.}} \cdot 100 = \frac{35,2}{121,0} \cdot 100 = 29,1\%$$

Ответ: массовая доля серы в органическом соединении составляет 29,1%.

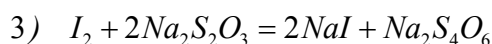
Пример 2. Навеска руды массой 0,2000 г, содержащая MnO_2 , была обработана избытком концентрированной хлороводородной кислоты. Образовавшийся при реакции хлор был отогнан и поглощен раствором иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовано 32,55 мл 0,06052М раствора тиосульфата натрия. Вычислить массовую долю MnO_2 в руде.

Решение.

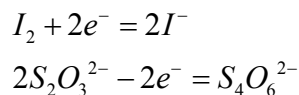
Для определения MnO_2 используется метод окислительно-восстановительного титрования заместителя. Сначала проводят реакции для получения заместителя:



Полученный заместитель I_2 титруют стандартным раствором тиосульфата натрия:



Исходя из полуреакций



Находим эквиваленты I_2 и $Na_2S_2O_3$.

Т.к. одна молекула I_2 принимает два электрона ($z = 2; f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$), эквивалент иода $-\frac{1}{2}I_2$.

Два тиосульфат-иона отдают два электрона, один тиосульфат-ион – один электрон ($z = 1; f_{\text{экв.}} = 1$), следовательно, эквивалент тиосульфата – $Na_2S_2O_3$.

Эквиваленты Cl_2 и MnO_2 находим из соответствующих полуреакций (см. уравнения реакций(1) и (2)).

Поскольку молекулы Cl_2 и MnO_2 принимают по два электрона ($z = 2; f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$),

эквиваленты этих веществ, соответственно, $-\frac{1}{2}Cl_2$ и $\frac{1}{2}MnO_2$.

Согласно принципу эквивалентности (формула (51)) можно записать:

$$n\left(\frac{1}{2}MnO_2\right) = n\left(\frac{1}{2}Cl_2\right) = n\left(\frac{1}{2}I_2\right) = n(Na_2S_2O_3)$$

Отсюда

$$n\left(\frac{1}{2}MnO_2\right) = n(Na_2S_2O_3)$$

Используя уравнения (11) и (13), получим:

$$\frac{m(MnO_2)}{M\left(\frac{1}{2}MnO_2\right)} = c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)$$

$$m(MnO_2) = c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M\left(\frac{1}{2}MnO_2\right) =$$
$$= 0,06052 \cdot 32,55 \cdot 43,47 = 85,64 \text{ (мг)}$$

Зная массу MnO_2 и массу навески, по формуле (5) рассчитаем массовую долю MnO_2 :

$$\omega(MnO_2) = \frac{m(MnO_2)}{m_{\text{нав.}}} \cdot 100 = \frac{85,64}{200,0} \cdot 100 = 42,82\%$$

Ответ: массовая доля MnO_2 в руде – 42,82%.

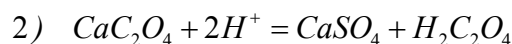
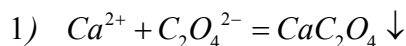
Пример 3. Навеску 0,2505 г доломита растворили в кислоте, осадили кальций в виде оксалата кальция, осадок растворили в избытке серной кислоты. На титрование образовавшейся щавелевой кислоты израсходовали 20,10 мл раствора перманганата калия,

титр которого по железу равен 0,01200 г/мл. Вычислить массовую долю карбоната кальция в доломите.

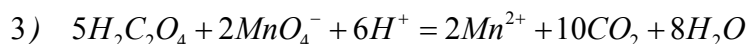
Решение.

Для определения $CaCO_3$ используется метод окислительно-восстановительного титрования заместителя.

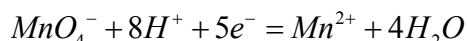
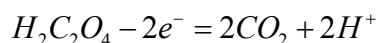
Сначала проводят реакции для получения заместителя:



Полученный заместитель – $H_2C_2O_4$ титруют стандартным раствором $KMnO_4$ в кислой среде:



Эквиваленты $H_2C_2O_4$ и $KMnO_4$ находим из соответствующих полуреакций:



Одна молекула $H_2C_2O_4$ отдает два электрона ($z = 2; f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$), поэтому эквивалент щавелевой кислоты – $\frac{1}{2}H_2C_2O_4$.

Одна молекула $KMnO_4$ принимает пять электронов ($z = 5; f_{\text{экв.}} = \frac{1}{5}$), эквивалент перманганата калия – $\frac{1}{5}KMnO_4$.

В реакциях образования и растворения осадка CaC_2O_4 (реакции 1 и 2) на один ион Ca^{2+} приходится один ион $C_2O_4^{2-}$, следовательно, эквивалент иона кальция – $\frac{1}{2}Ca^{2+}$. На основании принципа эквивалентности, согласно формуле (51) имеем:

$$n\left(\frac{1}{2}CaCO_3\right) = n\left(\frac{1}{2}Ca^{2+}\right) = n\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4\right) = n\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$$

Отсюда

$$n\left(\frac{1}{2}CaCO_3\right) = n\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$$

Используя формулы (11) и (13), получим расчетное уравнение:

$$\frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3)} = c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4),$$

$$m(\text{CaCO}_3) = c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3).$$

Нормальную концентрацию раствора перманганата калия ($c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$) можно вычислить по формуле (23):

$$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = \frac{T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}) \cdot 1000}{M(\text{Fe})} = \frac{0,01200 \cdot 1000}{55,85} = 0,2149 \text{ (моль/л)}.$$

Подставив найденное значение нормальной концентрации KMnO_4 в расчетное уравнение, получим:

$$m(\text{CaCO}_3) = 0,2149 \cdot 20,10 \cdot 50,04 = 216,2 \text{ (мг)}.$$

Массовую долю карбоната кальция вычислим по формуле (5):

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{нав.}}} \cdot 100 = \frac{216,2}{250,5} \cdot 100 = 86,3\%$$

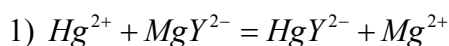
Ответ: массовая доля CaCO_3 в доломите – 86,3%.

Пример 4. К 25,00 мл раствора нитрата ртути (II) добавили избыток комплексоната магния. На титрование выделившегося магния израсходовано 22,45 мл 0,05145М раствора ЭДТА. Вычислить молярную и массовую концентрацию исходного раствора нитрата ртути.

Решение.

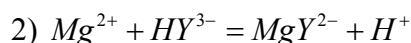
Для определения концентрации раствора нитрата ртути используется метод комплексонометрического титрования по способу титрования заместителя.

Сначала к анализируемому раствору добавляют комплексонат магния, при этом количество вещества ионов магния эквивалентно количеству вещества ионов ртути:



$$n(\text{Hg}^{2+}) = n(\text{Mg}^{2+})$$

Затем выделившиеся ионы магния титруют раствором ЭДТА в аммиачном буферном растворе в присутствии индикатора эриохромового черного Т:



При этом:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{ЭДТА})$$

Учитывая обе реакции, можно записать:

$$n(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Hg}^{2+}) = n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{ЭДТА})$$

Отсюда

$$n(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{ЭДТА})$$

Используя формулу (4), получим:

$$c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})$$

$$c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{0,05145 \cdot 22,45}{25,00} = 0,04620 \text{ (моль/л)}$$

Зная молярную концентрацию раствора нитрата ртути в соответствии с формулой (16), рассчитаем массовую концентрацию:

$$\rho(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,04620 \cdot 324,6 = 15,00 \text{ (г/л)}$$

Ответ: молярная концентрация раствора нитрата ртути – 0,04620 моль/л;
массовая концентрация – 15,00 г/л.

2.8 Кислотно-основное титрование

2.8.1 Сущность метода

Кислотно-основное титрование – быстрый и точный количественный метод определения веществ, обладающих кислотными или основными свойствами. В основе метода при титровании в водных растворах лежит реакция:



или в упрощенном виде:



Если титрантом является стандартный раствор кислоты (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH), то метод называется **ацидиметрия**. Если титрант – стандартный раствор щелочи (NaOH , KOH), метод называется **алкалиметрия**. Поскольку точное содержание этих веществ в промышленных реактивах неизвестно, то из них сначала готовят растворы с приблизительно известной концентрацией, а затем стандартизируют (определяют точное значение концентрации) по первичным стандартам (установочным веществам).

В ацидиметрии в качестве установочного вещества используют безводный карбонат натрия (Na_2CO_3), или буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

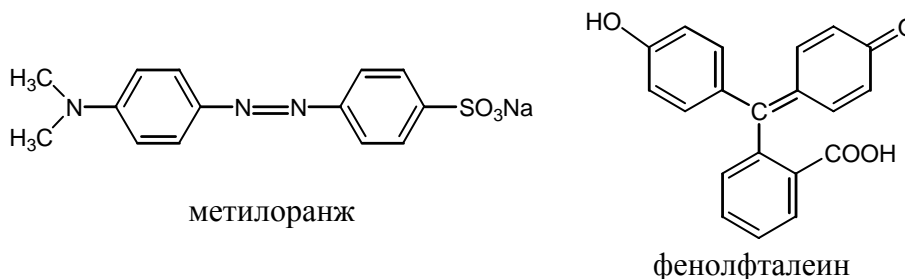
В алкалиметрии – щавелевую ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или бензойную ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) кислоты.

2.8.2 Индикаторы в методе кислотно-основного титрования

Способы фиксирования КТТ в методе кислотно-основного титрования основаны на использовании резкого изменения pH вблизи ТЭ. Чаще всего ТЭ определяют визуально, с помощью кислотно-основных индикаторов (pH -индикаторов).

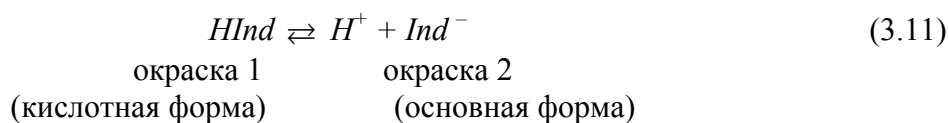
Кислотно-основные индикаторы – вещества, меняющие свою окраску в зависимости от pH раствора (т.е. от концентрации ионов водорода).

По своей химической природе большинство кислотно-основных индикаторов являются сложными органическими соединениями с системой сопряженных двойных связей (например, – азосоединениями или производными трифенилметана):



Кислотно-основные индикаторы бывают одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (метилоранж). Большинство кислотно-основных индикаторов – двухцветные.

Молекулы кислотно-основных индикаторов обладают слабыми кислотными или основными свойствами. Пусть индикатор является слабой органической кислотой, тогда равновесие диссоциации можно записать в виде:



Цвет недиссоциированных молекул отличается от цвета образуемых ими ионов, т.е. кислотная и основная форма имеют различную окраску. Изменение окраски при изменении pH объясняется сдвигом равновесия (3.11). При увеличении концентрации ионов водорода (уменьшении pH), равновесие смещается влево и мы видим окраску 1. При уменьшении концентрации ионов водорода (увеличении pH), равновесие смещается вправо, видим окраску 2.

Равновесие (3.11) количественно характеризуется константой диссоциации индикатора – K_{HInd} :

$$K_{HInd} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}, \quad (3.12)$$

откуда:

$$[H^+] = K_{HInd} \cdot \frac{[HInd]}{[Ind^-]}. \quad (3.13)$$

Логарифмируя уравнение (3.13) и меняя знак на противоположный, получим:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_{HInd} - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]},$$

отсюда:

$$pH = pK_{HInd} - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]}, \quad (3.14)$$

где $pK_{HInd} = -\lg K_{HInd}$, приводится в справочнике [11].

Если интенсивность окраски обеих форм индикатора примерно одинакова, то человеческий глаз воспринимает окраску только одной формы в том случае, когда концентрация этой формы в 10 и более раз превышает концентрацию другой формы. Следовательно,

если $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \geq \frac{10}{1}$, то глаз видит цвет кислотной формы (окраска 1),

если $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \leq \frac{1}{10}$, то глаз видит цвет основной формы (окраска 2),

если $\frac{1}{10} < \frac{[HInd]}{[Ind^-]} < \frac{10}{1}$, то глаз видит переходный цвет (для двухцветного индикатора).

Подставив предельные значения отношения концентраций, равные 10 и 0,1 в уравнение (3.14), получим уравнение для расчета **интервала перехода окраски двухцветного индикатора** – ΔpH :

$$\Delta pH = pK_{HInd} \pm 1. \quad (3.15)$$

В этом интервале значений pH (он составляет примерно 2 единицы) индикатор изменяет свою окраску.

Наиболее резкое изменение окраски индикатора наблюдается приблизительно в середине интервала перехода.

Значение pH , при котором индикатор наиболее заметно изменяет свою окраску и титрование заканчивается, называется **показателем титрования** – pT . Величина pT имеет значение, близкое к pK_{HInd} .

Интервал перехода (ΔpH) и показатель титрования (pT) являются основными характеристиками кислотно-основного индикатора. Ниже приведены эти характеристики для двух наиболее распространенных кислотно-основных индикаторов.

Таблица 3 - Примеры индикаторов, используемых для кислотно-основного титрования

индикатор	окраска формы		интервал перехода (изменения цвета), ΔpH	pK_{HInd}	pT
	кислотной	основной			
метилоранж	красная	желтая	3.1 – 4.4	4.2	4.0
фенолфталеин	бесцветная	малиновая	8.2 – 10,0	9.7	9.0

При pH от 3.1 до 4.4 метилоранж имеет переходную оранжевую окраску.

Правильный выбор индикатора – очень ответственный момент при титровании. Выбор производится, исходя из основных характеристик индикатора (ΔpH и pT) и кривой титрования. Правило выбора индикатора будет сформулировано позже, при рассмотрении и расчете кривых титрования.

2.8.3 Кривые кислотно-основного титрования

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации определяемого вещества, титранта и продуктов реакции. При изменении концентраций компонентов кислотно-основной реакции изменяется pH раствора, поэтому кривая титрования представляет собой графическое изображение зависимости pH от объема добавленного титранта – V_R :

$$pH = f(V_R),$$

или от величины степени оттитрованности – τ :

$$pH = f(\tau).$$

Степень оттитрованности – это отношение объема прибавленного титранта к объему титранта, необходимого для достижения точки эквивалентности:

$$\tau = \frac{V_R}{V_{R_э}}.$$

Обычно степень оттитрованности выражают в процентах.

Для расчета выделяют следующие участки кривой титрования:

- 1) начальная точка титрования, $\tau = 0\%$,
- 2) участок до точки эквивалентности, $0 < \tau < 100$,
- 3) точка эквивалентности, $\tau = 100\%$,
- 4) участок после точки эквивалентности, $\tau > 100\%$.

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования.

2.8.3.1 Расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием

Введем следующие обозначения:

- C_0 – исходная концентрация раствора кислоты;
- V_0 – исходный объем раствора кислоты;
- C_T – концентрация раствора титранта (щелочи);
- V_T – объем прибавленного титранта (щелочи).

1) $\tau = 0\%$

Титрант не добавлен, значение pH раствора определяется концентрацией исходного раствора кислоты.

$$[H^+] = c_0 \quad \text{и} \quad pH = -\lg c_0; \quad (3.16)$$

2) $0 < \tau < 100\%$

До ТЭ значение pH раствора определяется концентрацией неоттитрованной кислоты:

$$[H^+] = \frac{n_{\text{неоттитр.}}}{V_{\text{общ.}}} = \frac{n_0 - n_T}{V_0 + V_T} = \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T}. \quad (3.17)$$

Учитывая, что

$$\tau = \frac{V_T}{V_{TЭ}} = \frac{n_T}{n_{TЭ}} = \frac{n_T}{n_o} = \frac{C_T \cdot V_T}{C_o \cdot V_o},$$

получим: $C_T \cdot V_T = C_o \cdot V_o \cdot \tau.$ (3.18)

Тогда уравнение (3.17) можно записать в виде:

$$[H^+] = \frac{C_o \cdot V_o - C_o \cdot V_o \cdot \tau}{V_o + V_T} = C_o \cdot (1 - \tau) \cdot \frac{V_o}{V_o + V_T},$$
 (3.19)

где τ выражена в долях.

Если τ выразить в %, то получим:

$$[H^+] = C_o \cdot \left(\frac{100 - \tau}{100} \right) \cdot \frac{V_o}{V_o + V_T}.$$
 (3.20)

3) $\tau = 100\%$

В точке эквивалентности вся кислота полностью прореагировала со щелочью. Значение pH раствора определяется автопротолизом воды:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (моль/л)},$$

$$pH = 7,$$

где $K_w = 10^{-14}$ – ионное произведение воды.

4) $\tau > 100\%$

В избытке титрант, значение pH раствора определяется избытком щелочи:

$$[OH^-] = \frac{n_{изб.}}{V_{общ}} = \frac{n_T - n_o}{V_o + V_T} = \frac{C_T \cdot V_T - C_o \cdot V_o}{V_o + V_T}.$$
 (3.21)

С учетом (3.18), выражение (3.21) примет вид:

$$[OH^-] = \frac{C_o \cdot V_o \cdot \tau - C_o \cdot V_o}{V_o + V_T} = C_o \cdot (\tau - 1) \cdot \frac{V_o}{V_o + V_T},$$
 (3.22)

где τ выражена в долях.

Выразив τ в %, получим:

$$[OH^-] = C_o \cdot \left(\frac{\tau - 100}{100} \right) \cdot \frac{V_o}{V_o + V_{ц}},$$
 (3.23)

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}.$$
 (3.24)

Если $c_T \gg c_0$, изменением объема можно пренебречь и формула (3.23) примет вид:

$$[OH^-] = C_0 \cdot \left(\frac{\tau - 100}{100} \right). \quad (3.25)$$

Пример. Рассчитать и построить кривую титрования 10 мл 0,1М раствора HCl 0,1М раствором $NaOH$.

Исходные данные: $C_0 = 0,1$ моль/л;

$V_0 = 10$ мл;

$C_T = 0,1$ моль/л.

Реакция титрования: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$.

Результаты расчета представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Расчет кривой титрования сильной кислоты (0,1М HCl) сильным основанием (0,1М $NaOH$)

Добавлено $NaOH$, τ , %	Осталось HCl , (100 - τ), %	Расчет $[H^+]$, моль/л (номер расчетной формулы)	pH
0	100	$[H^+] = 10^{-1}$ (3.16)	1,0
90	10	$[H^+] = 0,1 \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{10}{10+9} = 5 \cdot 10^{-3}$ (3.20)	2,3
99	1	$[H^+] = 0,1 \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{10}{10+9,9} = 5 \cdot 10^{-4}$ (3.20)	3,3
99,9	0,1	$[H^+] = 0,1 \cdot \frac{0,1}{100} \cdot \frac{10}{10+9,99} = 5 \cdot 10^{-5}$ (3.20)	4,3
100	0	$[H^+] = 10^{-7}$	7,0
100,1	Избыток $NaOH$, ($\tau - 100$), 0,1	$[OH] = 0,1 \cdot \frac{0,1}{100} \cdot \frac{10}{10+10,01} = 5 \cdot 10^{-5}$ (3.23) $[H^+] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-10}$ (3.24)	9,7
101	1,0	$[OH] = 0,1 \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{10}{10+10,1} = 5 \cdot 10^{-4}$ (3.23) $[H^+] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-11}$ (3.24)	10,7
110	10	$[OH] = 0,1 \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{10}{10+11} = 5 \cdot 10^{-3}$ (3.23) $[H^+] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12}$ (3.24)	11,7

По результатам расчета построена кривая титрования, представленная на рисунке 1.

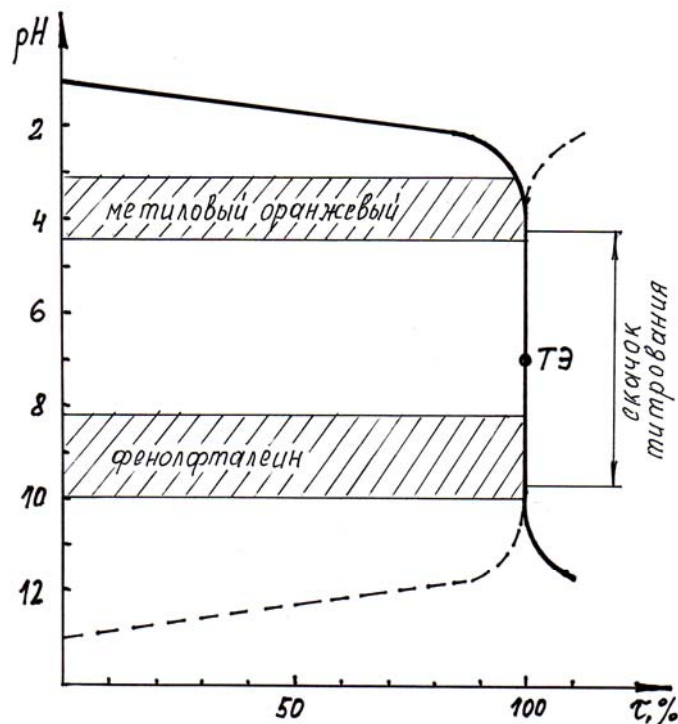


Рисунок 1 – Кривая титрования 0,1М раствора HCl 0,1М раствором $NaOH$ (сплошная линия).

Кривая титрования 0,1М раствора $NaOH$ 0,1М раствором HCl (пунктирная линия)

Характеристика кривой титрования сильной кислоты сильным основанием

- 1) pH раствора в процессе титрования увеличивается (при титровании щелочи кислотой pH уменьшается). Точка эквивалентности (ТЭ) соответствует точке перегиба кривой титрования и совпадает с точкой нейтральности (ТН). Кривая симметрична относительно ТЭ.
- 2) Резкое изменение pH происходит вблизи точки эквивалентности, в тот момент, когда титранта добавлено на 0,1% меньше или больше стехиометрического количества. Этот участок кривой титрования называют **скачком титрования**.
- 3) Количественная оценка скачка титрования определяется значением **допустимой систематической погрешности титрования**. Обычно задаются погрешностью $\pm 0,1\%$. В этом случае считают, что точка начала скачка титрования соответствует $\tau = 99,9\%$, а конца скачка титрования – $\tau = 100,1\%$. Т.е. скачок титрования соответствует диапазону $\tau = 99,9 \div 100,1$.

При допустимой погрешности титрования в $\pm 1\%$, скачок титрования будет соответствовать диапазону $\tau = 99 \div 101\%$.

- 4) На величину скачка влияет ряд факторов:

а) концентрация анализируемого вещества и титранта.

При уменьшении концентраций скачок уменьшается. Титрование сильно разбавленных растворов – сложная аналитическая задача. При концентрациях $< 10^{-3}$ моль/л, скачок на кривой практически отсутствует;

б) сила титруемой кислоты или основания.

Если величина константы диссоциации кислоты (основания) $< 10^{-8}$, то скачок на кривой отсутствует даже при значительных концентрациях растворов.

- 5) По скачку титрования проводят выбор индикатора.

Правило выбора индикатора можно сформулировать следующим образом: *индикатор надо выбирать таким образом, чтобы он менял свою окраску вблизи точки эквивалентности, т.е. в пределах скачка титрования. Другими словами, интервал перехода окраски индикатора (ΔpH) должен полностью или частично совпадать со скачком титрования. В идеале, показатель титрования (pT) должен совпасть с pH в точке эквивалентности.*

При титровании сильной кислоты сильным основанием (и наоборот) этому правилу соответствуют метиловый оранжевый и фенолфталеин:

$$\Delta pH_{m-o} = 3,1 \div 4,4; \quad pT_{m-o} \approx 4,$$

$$\Delta pH_{\phi-\phi} = 8,2 \div 10,0; \quad pT_{\phi-\phi} \approx 9.$$

Используя метиловый оранжевый, сильную кислоту сильным основанием титруют от розовой до желтой окраски, а сильное основание сильной кислотой – от желтой до оранжевой окраски.

Используя фенолфталеин, сильную кислоту сильным основанием титруют от бесцветной до еле заметной малиновой окраски, а сильное основание сильной кислотой – от малиновой до бесцветной окраски.

При титровании сильной кислоты щелочью с метиловым оранжевым КТТ (желтая окраска) находится на скачке титрования до ТЭ (раствор недотитрован). При титровании с фенолфталеином КТТ (еле заметная малиновая окраска) находится на скачке титрования после ТЭ (раствор перетитрован).

Кривая титрования сильного основания сильной кислотой (пунктирная кривая на рисунке 1) рассчитывается аналогично и представляет собой зеркальное отображение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием. Студентам рекомендуется самостоятельно рассчитать и построить кривую титрования 10 мл 0,1М раствора $NaOH$ 0,1М раствором HCl .

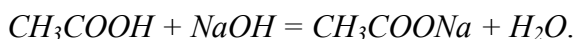
2.8.3.2 Расчет кривой титрования слабой кислоты сильным основанием

При титровании слабой кислоты сильным основанием необходимо учитывать следующее:

- 1) слабая кислота диссоциирует в незначительной степени. Поэтому при вычислениях равновесную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ нельзя приравнять к общей концентрации кислоты (c_0) в растворе;
- 2) на участке до точки эквивалентности ($0 < \tau < 100\%$), в процессе титрования образуется буферный раствор;
- 3) в точке эквивалентности образуется соль, подвергающаяся гидролизу.

Рассмотрим этот случай на примере титрования уксусной кислоты раствором щелочи.

Реакция титрования имеет вид:



Вывод расчетных формул

Выведем расчетные формулы, исходя из условия:

C_0 – исходная концентрация раствора слабой кислоты;

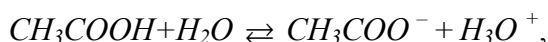
V_0 – исходный объем раствора кислоты;

C_T – концентрация раствора титранта (щелочи);

V_T – объем титранта (щелочи).

1) $\tau = 0\%$

В исходном растворе, содержащем слабую уксусную кислоту, устанавливается равновесие:



или в упрощенном виде:



Это равновесие характеризуется константой диссоциации слабой кислоты – K_a :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}.$$

Поскольку степень диссоциации кислоты мала ($< 5\%$), то можно считать, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты равна ее общей концентрации:

$$[CH_3COOH] = c_0.$$

Учитывая это допущение и полагая, что $[H^+] = [CH_3COO^-]$, получим:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_0}.$$

Отсюда:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0}. \quad (3.26)$$

2) $0 < \tau < 100\%$

До точки эквивалентности в титруемом растворе присутствует слабая кислота (CH_3COOH) и ее соль (CH_3COONa), т.е. образуется буферная смесь (кислотный буферный раствор).

В растворе протекают следующие реакции:



Высокая концентрация ионов CH_3COO^- практически подавляет диссоциацию CH_3COOH , поэтому можно считать, что $[CH_3COOH] = C_K$.

Соль же диссоциирует практически полностью, поэтому можно считать, что

$$[CH_3COO^-] = C_{соли}$$

Тогда выражение для константы диссоциации кислоты примет вид:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = [H^+] \cdot \frac{C_{соли}}{C_K}$$

Отсюда

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_K}{C_{соли}} \quad (3.27)$$

Концентрацию кислоты можно рассчитать по формуле (3.19):

$$C_K = C_0 \cdot \left(\frac{100 - \tau}{100} \right) \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_T} \quad (3.28)$$

Учитывая, что соли образовалось столько же, сколько добавлено щелочи, концентрацию соли можно рассчитать по формуле:

$$C_{соли} = C_0 \cdot \frac{\tau}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_T} \quad (3.29)$$

Подставив (3.28) и (3.29) в (3.27), получим

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{100 - \tau}{\tau} \quad (3.30)$$

Из уравнения (3.30) следует очень важный вывод: ***pH буферного раствора не зависит от разбавления.***

3) $\tau = 100\%$

В точке эквивалентности образуется соль слабой кислоты и сильного основания: CH_3COONa .

Эта соль полностью диссоциирована: $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$.

Анион соли подвергается гидролизу (сопряженное основание находится в протолитическом равновесии с водой): $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

Константа этого равновесия – константа диссоциации сопряженного основания:

$$K_{\text{в}(Ac^-)} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad (3.31)$$

Значение этой константы в справочнике не приводится, поэтому ее рассчитывают, исходя из K_a и K_w .

Связь этих констант можно установить, если числитель и знаменатель в уравнении (3.31) умножить на $[H^+]$:

$$K_{\text{в}(Ac^-)} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (3.32)$$

Учитывая, что $[CH_3COOH] = [OH^-]$, а $[CH_3COO^-] = C_{соли}$, получим:

$$K_{\text{в}(Ac^-)} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{C_{соли}}, \rightarrow$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_{соли}}, \quad (3.33)$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C_{соли}}}. \quad (3.34)$$

Концентрацию соли рассчитывают по формуле (3.29), которая без учета разбавления примет вид:

$$C_{соли} = C_o \cdot \frac{\tau}{100}.$$

4) $\tau > 100\%$

За точкой эквивалентности раствор представляет собой смесь слабого и сильного основания. Более сильное основание ($NaOH$) подавляет диссоциацию слабого основания (CH_3COO^-), и поэтому pH определяется избытком добавленной щелочи (титранта). Расчет pH проводят по формулам (3.23) и (3.24).

Пример: Рассчитать и построить кривую титрования 10 мл 0,1М раствора уксусной кислоты 1,0М раствором гидроксида натрия.

Исходные данные: $C_o = 0,1$ моль/л;
 $V_o = 10$ мл;
 $C_T = 1$ моль/л;
 $K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.



В данном расчете изменением объема можно пренебречь, т.к. исходные концентрации растворов (C_o и C_T) различаются в 10 раз.

Расчет кривой титрования представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Расчет кривой титрования 0,1М раствора CH_3COOH 1,0М раствором $NaOH$

Добавлено титранта $NaOH$, τ , %	Осталось неоттитрованной кислоты, $(100-\tau)$, %	Состав раствора	Расчет $[H^+]$, моль/л, (номер расчетной формулы)	pH
0	100	CH_3COOH 100%	$[H^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ (3.26)	2,9
50	50	CH_3COOH 50% $NaOH$ 50%	$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{50}{50} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (3.30)	4,7
90	10	CH_3COOH 10% CH_3COONa 90%	$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{10}{90} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ (3.30)	5,7
99	1	CH_3COOH 1% CH_3COONa 99%	$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{99} = 1,8 \cdot 10^{-7}$ (3.30)	6,7
99,9	0,1	CH_3COOH 0,1% CH_3COONa 99,9%	$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{99,9} = 1,8 \cdot 10^{-8}$ (3.30)	7
100	0	CH_3COONa 100%	$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,3 \cdot 10^{-9}$ (3.34)	8,9
100,1	Избыток $NaOH$, $(\tau-100)$ 0,1	CH_3COONa 100% $NaOH$ 0,1%	$[OH^-] = 0,1 \cdot \frac{0,1}{100} = 10^{-4}$ (3.25) $[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$ (3.24)	10
101	1	CH_3COONa 100% $NaOH$ 1,0%	$[OH^-] = 0,1 \cdot \frac{1,0}{100} = 10^{-3}$ (3.25) $[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$ (3.24)	11
110	10	CH_3COONa 100% $NaOH$ 10%	$[OH^-] = 0,1 \cdot \frac{10}{100} = 10^{-2}$ (3.25) $[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$ (3.24)	12

По данным таблицы 5 построена кривая титрования, представленная на рисунке 2.

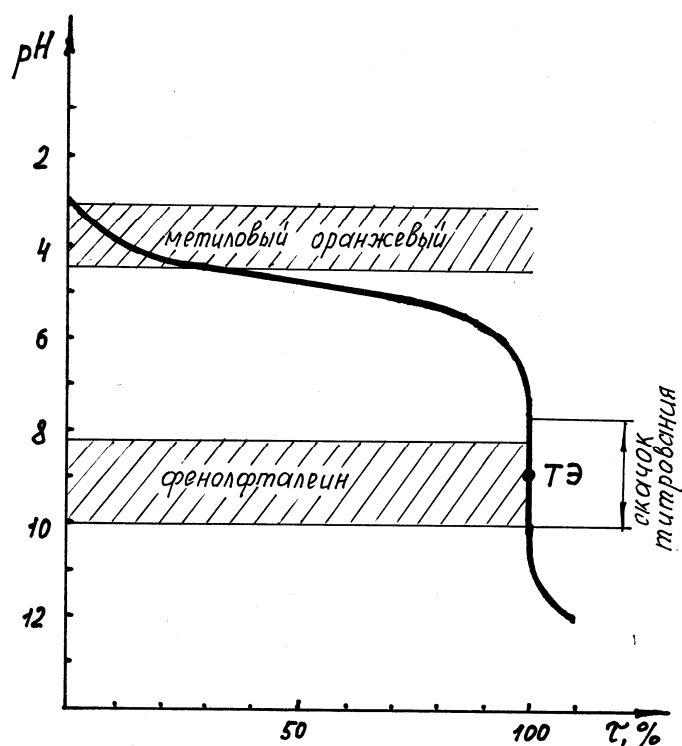


Рисунок 2 – Кривая титрования 0,1М раствора CH_3COOH 1,0М раствором $NaOH$

Характеристика кривой титрования

Характеризуя эту кривую, будем сравнивать ее с кривой, представленной на рисунке 1.

- 1 Значение pH в начальной точке титрования выше, чем при титровании сильной кислоты даже при одинаковой концентрации исходных растворов, т.к. $[H^+] \neq C_0$.
- 2 Точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности ($pH_{TЭ} = 8,9$). Смещение в щелочную область происходит за счет образования сопряженного основания.
- 3 Кривая несимметрична относительно ТЭ.
- 4 Скачок титрования уменьшился. Изменение pH в пределах скачка составляет от 7,7 до 10,0.
- 5 Интервал перехода окраски метилового-оранжевого ($\Delta pH_{м-о} = 3,1 \div 4,4$) лежит до скачка титрования, значит, этот индикатор не подходит для данного титрования. Для титрования можно выбрать только один индикатор – фенолфталеин. Интервал перехода окраски которого ($\Delta pH_{ф-ф} = 8,2 \div 10,0$) полностью перекрывается скачком титрования. Используя фенолфталеин, титруют от бесцветной окраски до появления еле заметной малиновой окраски. Конечная точка титрования в этом случае ($pT_{ф-ф} \approx 9$) лежит очень близко к ТЭ ($pH_{TЭ} = 8,9$).

Аналогично рассчитывается кривая титрования слабого основания сильной кислотой. Ниже приведены расчетные формулы.

Исходные условия:

C_0 – исходная концентрация раствора слабого основания;

V_0 – исходный объем раствора слабого основания;

C_T – концентрация раствора титранта (кислоты);

V_T – объем титранта (кислоты).

Расчетные формулы выводятся аналогично формулам (3.26) – (3.34). При выводе получим:

1) $\tau = 0\%$

В растворе – слабое основание.

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_0},$$

где K_b – константа диссоциации слабого основания.

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}.$$

2) $0 < \tau < 100\%$

В растворе слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты, т.е. основной буферный раствор.

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{100 - \tau}{\tau}.$$

3) $\tau = 100\%$

В растворе соль слабого основания и сильной кислоты. (Сопряженная кислота NH_4^+ находится в протолитическом равновесии с водой).

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_{\text{соли}}},$$

$$C_{\text{соли}} = C_0 \cdot \frac{\tau}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_T}.$$

Без учета разбавления:

$$C_{\text{соли}} = C_0.$$

4) $\tau > 100\%$

В растворе избыток сильной кислоты (титранта).

$$[H^+] = C_0 \cdot \frac{\tau - 100}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_T}.$$

Без учета разбавления:

$$[H^+] = C_0 \cdot \frac{\tau - 100}{100}.$$

Студентам рекомендуется самостоятельно вывести расчетные формулы, рассчитать и построить кривую титрования 10 мл 0,1М водного раствора аммиака 1М раствором хлороводородной кислоты. (Разбавление не учитывать).

2.9 Тематические вопросы для самостоятельной подготовки студентов к контрольной работе по теме «Титриметрические методы анализа»

- 1 Сущность титриметрического анализа (ТА).
- 2 Требования к реакциям, используемым в ТА.
- 3 Основные понятия ТА: титрование, стандартный раствор, титрант, точка эквивалентности, конечная точка титрования, индикатор, эквивалент, число и фактор эквивалентности.
- 4 Способы приготовления стандартных растворов. Расчеты, связанные с приготовлением стандартных растворов.
- 5 Первичные стандарты (установочные вещества) и требования, предъявляемые к ним. Вторичные стандарты, фиксаналы (стандарт-титры).
- 6 Способы отдельных навесок и пипетирования.
- 7 Способы выражения концентрации стандартных растворов.
- 8 Классификация титриметрических методов по типу реакции титрования и по технике титрования.
- 9 Сущность прямого, обратного титрования и титрования заместителя.
- 10 Расчет результатов прямого, обратного титрования и титрования заместителя. Принцип эквивалентности (закон эквивалентов).
- 11 Сущность метода кислотно-основного титрования.
- 12 Стандартные растворы кислот и оснований. Их приготовление и стандартизация, установочные вещества. Расчеты при стандартизации растворов.
- 13 Вывод расчетных формул и вычисление рН раствора, содержащего сильную или слабую одноосновную кислоту, основание, буферную смесь.
- 14 Расчет и построение кривой титрования сильной кислоты (основания) стандартным раствором сильного основания (кислоты).
- 15 Расчет и построение кривой титрования слабой кислоты (основания) стандартным раствором сильного основания (кислоты).
- 16 Скачок титрования и факторы, влияющие на его величину. Расчет скачка титрования при заданной допустимой погрешности титрования.
- 17 Кислотно-основные индикаторы. Ионная теория индикаторов.
- 18 Интервал перехода окраски двухцветных индикаторов и показатель титрования.
- 19 Принцип выбора кислотно-основного индикатора.
- 20 Сущность метода осадительного титрования на примере argentометрического титрования.
- 21 Определение хлорид-ионов методом argentометрического титрования по способу Мора, Фольгарда и Фаянса.
- 22 Сущность метода комплексонометрического титрования.
- 23 Комплексон II (ЭДТУК) комплексон III (ЭДТА) и их свойства. Формы ионного состояния ЭДТА в зависимости от рН раствора.
- 24 Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА, установочные вещества.
- 25 Реакции комплексообразования ионов металлов разного заряда с ЭДТА. Строение комплексонов металлов.

- 26 Отличительные особенности ЭДТА, как титранта (стехиометрия взаимодействия, устойчивость образующихся комплексов металлов).
- 27 Факторы, влияющие на устойчивость комплексов металлов.
- 28 Металлохромные индикаторы и принцип их действия на примере эриохромового черного Т.
- 29 Техника комплексометрического титрования: прямое обратное, косвенное титрование, титрование заместителя. Примеры и расчет результатов таких способов титрования (определение ионов цинка, магния, анионов, органических соединений, жесткости воды).
- 30 Сущность метода окислительно-восстановительного титрования.
- 31 Окислительно-восстановительные реакции и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Уравнение Нернста.
- 32 Стандартный, нормальный и условный (формальный, реальный) ОВП.
- 33 Факторы, влияющие на величину ОВП (рН раствора, образование малорастворимых соединений и др.).
- 34 Расчет и построение кривых окислительно-восстановительного титрования.
- 35 Скачок титрования в методе окислительно-восстановительного титрования и факторы, влияющие на его величину.
- 36 Индикаторы в методе окислительно-восстановительного титрования: обратимые, необратимые, специфические.
- 37 Перманганатометрия. Стандартный раствор $KMnO_4$, его приготовление, стандартизация и хранение.
- 38 Определение восстановителей методом прямого перманганатометрического титрования (на примере $Fe(II)$).
- 39 Определение окислителей методом обратного перманганатометрического титрования (на примере MnO_2).
- 40 Перманганатометрическое определение ионов металлов, образующих малорастворимые оксалаты, методом титрования заместителя (на примере $Ca(II)$).
- 41 Иодометрия. Стандартный раствор иода (I_2), приготовление, стандартизация.
- 42 Иодометрическое определение восстановителей (на примере $As(III)$).
- 43 Иодометрия. Стандартный раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$), его приготовление, стандартизация и хранение.
- 44 Иодометрическое определение окислителей способом титрования заместителя (на примере $As(V)$, $Cu(II)$; сильных кислот; ионов металлов ($Ba(II)$, $Pb(II)$), образующих малорастворимые хроматы).
- 45 Дихроматометрия. Определение $Fe(II)$.

3 ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ БАКАЛАВРОВ II КУРСА ЗАОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ

Выбор варианта контрольной работы проводится по первой букве фамилии и последней цифре номера зачетной книжки. Если последняя цифра четная, надо выполнять четный вариант, если нечетная – нечетный вариант. Если последняя цифра 0, то выполняется четный вариант. Образец оформления титульного листа приведен на странице 82.

Вариант А-1

- 1 Определение магния в присутствии кальция. Почему перед осаждением магния после отделения кальция необходимо удалить соли аммония? Выведите формулу для вычисления массовой доли карбоната магния в минерале по результатам анализа.
- 2 Вычислите молярную концентрацию $(NH_4)_2C_2O_4$, отвечающую началу образования осадка CaC_2O_4 из $3 \cdot 10^{-4} M$ раствора хлорида кальция.
- 3 Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия. Выведите формулу для расчета молярной концентрации $NaOH$ и титра $NaOH$ по серной кислоте ($T(NaOH / H_2SO_4)$).
- 4 Какой объем воды следует добавить к 200,0 мл 0,1000н. ($f_{эkv.} = \frac{1}{6}$) раствора дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) для получения раствора с титром по железу ($T(K_2Cr_2O_7 / Fe)$), равным 0,005000 г/мл?

Вариант А-2

- 1 Как влияют температура и природа растворителя на растворимость осадка?
- 2 Массовая доля серы в угле составляет 0,6%. Рассчитайте массу навески угля, которую надо взять для получения 0,15 г осадка $BaSO_4$?
- 3 Как проводится определение анионов методом косвенного комплексонометрического титрования? Рассмотрите на примере определения сульфат-ионов.
- 4 Вычислите массовую долю карбоната кальция ($CaCO_3$) и карбоната магния ($MgCO_3$) в известняке, если после растворения 1,000 г пробы и соответствующей обработки объем раствора довели водой до 100,0 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора для определения суммарного содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} израсходовали 19,25 мл 0,05140M раствора ЭДТА, а на титрование 20,00 мл раствора для определения содержания только Ca^{2+} израсходовали 6,35 мл раствора ЭДТА.

Вариант Б-1

- 1 Объясните влияние кислотности раствора (рН) на растворимость осадков, образованных анионами слабых и сильных кислот.
- 2 Препарат с массовой долей $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 80% содержит также инертные примеси. Какую навеску препарата надо взять для анализа, чтобы получить не более 0,11 г прокаленного осадка Al_2O_3 ?

- 3 Дихроматометрическое определение железа. Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета массы железа по результатам титрования.
- 4 При анализе пробы производственных сточных вод объемом 100,0 мл сульфат-ионы (SO_4^{2-}) осадил раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,02503М раствора ЭДТА. Остаток ЭДТА оттитровали 15,60 мл 0,02497М раствора хлорида магния. Определите массовую концентрацию SO_4^{2-} в сточной воде.

Вариант Б-2

- 1 Выразите гравиметрические факторы при определении P_2O_5 , если гравиметрической формой служили следующие соединения: $Ca_3(PO_4)_2$; $Mg_2P_2O_7$; $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$.
- 2 Смешали 100 мл 0,05М раствора хлорида бария и 150 мл 0,04М раствора серной кислоты. Выпал осадок. Вычислите массу бария в растворе над осадком.
- 3 В чем сущность метода пипетирования и метода отдельных навесок? Преимущества и недостатки каждого из них.
- 4 Какой объем 11,7% раствора уксусной (CH_3COOH) кислоты требуется для приготовления 12 л 1% раствора?

Вариант В-1

- 1 Какова роль разбавления, перемешивания, регулирования температуры, скорости добавления осадителя при получении кристаллических и аморфных осадков?
- 2 Будет ли наблюдаться помутнение раствора после смешивания равных объемов растворов сульфата кальция с массовой концентрацией 0,2 г/л и оксалата аммония с массовой концентрацией 0,26 г/л?
- 3 Рассчитайте скачок титрования 10 мл 0,1М раствора $NaOH$ 0,1М раствором HCl при допустимой погрешности $\pm 0,1\%$. Выберите индикатор для данного титрования.
- 4 Рассчитайте массу навески соли $K_2Cr_2O_7$, необходимую для приготовления 2 л раствора дихромата калия с титром по железу ($T(K_2Cr_2O_7 / Fe)$), равным 0,002792 г/мл?

Вариант В-2

- 1 Выразите и рассчитайте гравиметрические факторы при определении:
 - а) Ag в виде Ag_2CrO_4 ;
 - б) Al в виде Al_2O_3 ;
 - в) K_2O в виде $K_2[PtCl_6]$;
 - г) FeO в виде Fe_2O_3 .
- 2 При анализе 0,1726 г препарата получено 0,5341 г $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Какова массовая доля P_2O_5 в препарате?
- 3 Определение хлорид-ионов (Cl^-) методом Фаянса. Поясните принцип действия адсорбционных индикаторов. Выведите формулу для расчета массы Cl^- по результатам титрования.
- 4 Из навески 1,200 г образца, содержащего хромат калия (K_2CrO_4), приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили избыток раствора нитрата свинца ($Pb(NO_3)_2$). Полученный осадок хромата свинца

($PbCrO_4$) отфильтровали, промыли, перевели в раствор и обработали 10,00 мл 0,1000М раствора ЭДТА. Остаток ЭДТА оттитровали 8,00 мл 0,05109М раствора сульфата цинка ($ZnSO_4$). Рассчитайте массовую долю хромат-ионов (CrO_4^{2-}) в образце.

Вариант Г-1

- 1 Какие факторы влияют на растворимость осадка (качественный аспект)?
- 2 Какую навеску руды с массовой долей железа 60% нужно взять для анализа, чтобы получить 1,16 г Fe_2O_3 ?
- 3 Титрование ионов железа (III) стандартным раствором восстановителя закончили при потенциале 0,59В. Используя уравнение Нернста, вычислите соотношение концентраций ионов железа (III) и железа (II) ($\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$) в конце титрования.
- 4 К 10,00 мл раствора хлорида никеля ($NiCl_2$) добавили дистиллированную воду, аммиачный буферный раствор и 20,00 мл 0,01080М раствора ЭДТА. Остаток ЭДТА оттитровали 5,47 мл 0,01292М раствора хлорида магния ($MgCl_2$). Рассчитайте молярную концентрацию $NiCl_2$.

Вариант Г-2

- 1 Почему осаждение кальция в виде оксалата кальция выгоднее вести из кислого раствора, постепенно нейтрализуя кислоту аммиаком?
- 2 Какова будет потеря массы осадка $PbSO_4$ при промывании его 250 мл $3 \cdot 10^{-3}$ М раствора $(NH_4)_2SO_4$?
- 3 Смешали 10 мл 0,30М раствора HCl и 20 мл 0,20М раствора $NaOH$. Какую окраску будет иметь индикатор метиловый оранжевый в полученном растворе?
- 4 Какой объем 10% раствора соды (Na_2CO_3) плотностью 1,105 г/см³ надо взять для приготовления 1 л раствора с титром Na_2CO_3 , равным 0,0050 г/мл?

Вариант Д-1

- 1 Перечислите требования, предъявляемые к осаждаемой форме осадка.
- 2 Какова должна быть молярная концентрация оксалата аммония в промывной жидкости, чтобы в 250 мл ее при промывании осадка оксалата кальция растворилось не более 0,2% осадка?
- 3 На титрование 0,1М раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) израсходовали эквивалентное количество 0,1М раствора $NaOH$ в присутствии индикатора фенолфталеина. Какую окраску имел при этом раствор?
- 4 Какой объем раствора с массовой долей аммиака (NH_3) 12% и плотностью 0,95 г/см³ требуется для приготовления 8,0 л 2,0М раствора?

Вариант Д-2

- 1 В чем сущность осаждения из гомогенного раствора? Приведите примеры осаждения из гомогенного раствора:
 - а) регулированием рН среды;
 - б) путем синтеза осадителя в растворе.
- 2 При анализе 0,6528 г сплава получено 0,1215 г $AgCl$. Вычислите массовую долю серебра в сплаве.
- 3 Какое практическое значение имеет величина скачка титрования? Вычислите величину скачка титрования раствора сульфата железа (II) ($FeSO_4$) стандартным раствором сульфата церия (IV) ($Ce(SO_4)_2$) для допустимой погрешности титрования $\pm 0,1\%$.
 $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77В$; $E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44В$.
- 4 Рассчитайте массовую долю цинка в руде, если на титрование раствора, приготовленного из навески руды массой 0,9003 г израсходовано 19,51 мл 0,1015М раствора ЭДТА.

Вариант Е(Ё)-1

- 1 Перечислите требования, предъявляемые к гравиметрической форме осадка.
- 2 При анализе 0,2215 г глины влажностью 2,45% получено 0,1096 г диоксида кремния. Вычислите массовую долю кремния в сухой глине.
- 3 Каков принцип действия металлохромных индикаторов в комплексонометрии? Рассмотрите на примере индикатора эриохромового черного Т.
- 4 К анализируемому раствору сульфита натрия (Na_2SO_3) прибавили 24,74 мл 0,1158М раствора иода (I_2). На титрование остатка I_2 затратили 19,34 мл 0,1146М раствора тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$). Рассчитайте массу Na_2SO_3 в анализируемом растворе.

Вариант Е(Ё)-2

- 1 Почему при определении кальция в присутствии магния необходимо прибегать к переосаждению CaC_2O_4 ? Почему при вторичном осаждении осадок получается более чистым, чем при первом осаждении?
- 2 Смешали 220 мл $1,0 \cdot 10^{-3}М$ хлорида кальция и 130 мл $2,0 \cdot 10^{-3}М$ раствора оксалата аммония. Вычислите массу кальция в растворе.
- 3 Приготовление и стандартизация раствора хлороводородной кислоты (HCl). Выведите формулу для расчета молярной концентрации и титра раствора HCl по результатам титрования.
- 4 Рассчитайте массу хлорида калия, содержащегося в 250 мл его раствора, если на титрование 25,00 мл этого раствора израсходовали 34,00 мл 0,1050М раствора нитрата серебра ($AgNO_3$)?

Вариант Ж-1

- 1 Определение никеля. Обоснуйте выбор условий осаждения и выведите формулу для вычисления массовой доли никеля в стали по результатам анализа.
- 2 Во сколько раз растворимость хромата бария в воде больше, чем в 0,010М растворе K_2CrO_4 ?

- 3 Поясните, почему кислотно-основные индикаторы изменяют окраску при изменении рН раствора. Основные характеристики кислотно-основных индикаторов (интервал перехода окраски; показатель титрования).
- 4 Рассчитайте массу хлорида бария ($BaCl_2$), содержащегося в 250 мл его раствора, если после добавления к 25,00 мл этого раствора 40,00 мл 0,1020М раствора нитрата серебра остаток $AgNO_3$ оттитровали 15,00 мл 0,09800М раствора тиоцианата аммония (NH_4SCN).

Вариант Ж-2

- 1 Загрязнение осадков путем последующего осаждения (послеосаждения). Как избежать такого загрязнения осадка?
- 2 При анализе 0,5628 г минерала получено 0,1097 г $Mg_2P_2O_7$. Вычислите массовую долю MgO в минерале.
- 3 Поясните, как влияет образование малорастворимого соединения одного из компонентов окислительно-восстановительной системы на величину окислительно-восстановительного потенциала. Рассмотрите на примере системы Cu^{2+}/Cu^+ , если $[Cu^{2+}] = 0,02$ моль/л; $[I^-] = 0,5$ моль/л. $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,15$ В.
- 4 Рассчитайте молярную концентрацию цинка (Zn^{2+}) в растворе, если на титрование 20,15 мл этого раствора израсходовали 9,35 мл 0,05000М раствора ЭДТА.

Вариант З-1

- 1 Чем соосаждение отличается от совместного и последующего осаждения? Почему $CaCO_3$ является более удобной гравиметрической формой осадка, чем CaO ?
- 2 При анализе 0,5335 г силиката влажностью 1,23% получено 0,0963 г $Mg_2P_2O_7$. Вычислите массовую долю MgO в сухом силикате.
- 3 Определение хлорид-ионов (Cl^-) методом Мора. Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета молярной концентрации хлорид-ионов.
- 4 Рассчитайте молярную концентрацию, титр и титр ЭДТА по оксиду кальция, если на титрование 0,1035 г карбоната кальция израсходовали 20,15 мл раствора ЭДТА.

Вариант З-2

- 1 Выразите гравиметрические факторы при определении кальция, если в качестве гравиметрической формы использованы следующие соединения:
 - а) CaO ;
 - б) $CaCO_3$.
- 2 Вычислите массу ионов серебра, оставшегося в растворе, если к 53 мл раствора, содержащего 85 мг $AgNO_3$, прибавили 47 мл 0,010М раствора карбоната натрия.
- 3 10 мл анализируемого 0,20М раствора HCl титруют стандартным 0,20М раствором $NaOH$. Вычислите скачок титрования при недостатке и избытке щелочи в 0,1% от эквивалентного количества.
- 4 Рассчитайте массу навески соли $K_2Cr_2O_7$, необходимую для приготовления 2 л 0,1500н. ($f_{эkv.} = \frac{1}{6}$) раствора дихромата калия.

Вариант И(Й)-1

- 1 Почему осадок $MgNH_4PO_4$ промывают не чистой водой, а разбавленным водным раствором аммиака? Почему осаждение Mg^{2+} в виде $MgNH_4PO_4$ ведут в присутствии NH_4Cl ?
- 2 Вычислите массу потери осадка сульфата свинца при его промывании:
 - а) 200 мл воды
 - б) 200 мл 0,001М раствора H_2SO_4
- 3 Требования к реакциям, используемым в титриметрическом анализе. Классификация титриметрических методов анализа по типу используемой реакции.
- 4 Какой объем воды необходимо добавить к 1,0 л 0,24М раствора HCl , чтобы приготовить 0,20М раствор. Чему равен титр исходного раствора?

Вариант И(Й)-2

- 1 Каковы причины адсорбции ионов на поверхности осадка? Какие ионы адсорбируются осадком в первую очередь? Способы устранения мешающего влияния адсорбции.
- 2 Из 25,00 мл раствора сульфата меди получен осадок тиоцианата меди $CuSCN$ массой 0,2144 г. Вычислите массовую концентрацию меди в растворе.
- 3 Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия ($KMnO_4$). Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета нормальной концентрации $KMnO_4$ ($f_{экв.} = \frac{1}{5}$) по результатам титрования.
- 4 На титрование раствора магния, приготовленного растворением навески $MgSO_4$ массой 0,1250 г, израсходовали 21,10 мл раствора ЭДТА. Рассчитайте молярную концентрацию раствора ЭДТА и его титр.

Вариант К-1

- 1 Какие условия необходимо создавать при получении аморфных осадков?
- 2 Рассчитайте массовую долю железа в руде, если из навески руды массой 0,7020 г получено 0,4344 г Fe_2O_3 .
- 3 В каких случаях применяют способ титрования заместителя (вытеснительное титрование) в комплексонометрии и как он осуществляется? Приведите примеры.
- 4 К навеске дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) массой 0,1100 г добавили избыток иодида калия и хлороводородную кислоту. Выделившийся иод (I_2) оттитровали 20,00 мл раствора тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$). Вычислите молярную концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$ и титр $Na_2S_2O_3$ по иоду ($T(Na_2S_2O_3 / I_2)$).

Вариант К-2

- 1 Что такое гравиметрический фактор и как его величина влияет на погрешность определения? Покажите расчетом, в каком случае потеря 1 мг осадка скажется на результатах анализа сильнее: при определении фосфора в виде $Mg_2P_2O_7$ или в виде $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$?

- Ионы бария осадили стехиометрическим количеством сульфат-ионов из раствора общим объемом 200 мл. Рассчитайте массу бария, оставшегося в растворе. Можно ли считать осаждение полным?
- Дайте определения понятий эквивалента, фактора и числа эквивалентности. Какова формула эквивалента щавелевой кислоты при титровании ее раствором гидроксида натрия до средней соли ($Na_2C_2O_4$).
- Какую навеску реактива гидроксида натрия с массовой долей $NaOH$ 93% необходимо добавить к 10 л 0,1945М раствора $NaOH$, чтобы получить 0,2000М раствор?

Вариант Л-1

- Предложите и обоснуйте состав промывной жидкости для промывания осадков $Fe(OH)_3$; $Al(C_9H_6NO)_3$; $AgCl$.
- Выпадет ли осадок $Ca_3(PO_4)_2$ при смешивании равных объемов 0,1М раствора $CaCl_2$ и 0,05М раствора Na_3PO_4 ?
- Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА. Какие стандартные (установочные) вещества для этого применяют? Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета молярной концентрации раствора ЭДТА по результатам титрования.
- Рассчитайте массу навески реактива гидроксида натрия с массовой долей $NaOH$ 92%, необходимую для приготовления 1 л раствора с титром, равным 0,005000 г/мл.

Вариант Л-2

- Что такое термодинамическая и концентрационная константы растворимости (произведение растворимости) осадка? От каких факторов они зависят? В каких случаях по величинам константы растворимости можно сравнивать растворимость малорастворимых соединений? Одинакова ли растворимость MnF_2 и $BaCO_3$, если известно, что их константы растворимости близки между собой?
- Вычислите массовую долю кремния в чугуна, если из навески чугунных стружек массой 1,4255 г получена гравиметрическая форма SiO_2 массой 0,1020 г?
- Иодометрическое определение свинца (Pb^{2+}) методом обратного титрования. Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета массы свинца по результатам титрования.
- Вычислите титр нитрата серебра ($T(AgNO_3)$), если к 10,00 мл 0,1100М раствора хлорида натрия добавили 15,00 мл раствора $AgNO_3$, а остаток последнего оттитровали 5,20 мл 0,09000М раствора роданида аммония (NH_4SCN).

Вариант М-1

- Какими причинами обусловлено загрязнение кристаллических и аморфных осадков? Как устранить эти загрязнения?
- Рассчитайте массу алюминия в анализируемом растворе, если масса гравиметрической формы $Al(C_9H_6NO)_3$ равна 0,1920 г?
- Обратимые окислительно-восстановительные индикаторы. Рассчитайте интервал перехода окраски фенилантраниловой кислоты. ($E^0_{Ind.} = 1,08$ В, переход осуществляется при участии одного электрона).

- 4 При определении железа в пробе сточной воды объемом 200,0 мл его окислили до трехвалентного состояния, осадили аммиаком, отделили осадок гидроксида железа (III) от раствора и после растворения в хлороводородной кислоте оттитровали 5,14 мл 0,005505М раствора ЭДТА. Вычислите молярную концентрацию железа в воде.

Вариант М-2

- 1 Сформулируйте условия образования и растворения осадка. Выпадет ли осадок $AgCl$ при смешении равных объемов 0,2М раствора $NaCl$ и 0,1М раствора $AgNO_3$?
- 2 Вычислите массовую долю потери при промывании осадка $BaSO_4$ массой 0,4200 г:
а) 250 мл воды
б) 250 мл 0,001М раствора Na_2SO_4 .
- 3 Дайте определение понятия стандартного раствора. Укажите способы выражения концентрации стандартных растворов.
- 4 Какой объем хлороводородной кислоты (HCl) плотностью 1,19 г/см³ и массовой долей 38,82% следует взять для приготовления 1500 мл 0,2М раствора?

Вариант Н-1

- 1 Выведите формулу для расчета растворимости соединения M_pA_q . Рассчитайте растворимость:
а) фосфата цинка;
б) хромата серебра.
- 2 К 50 мл 0,02М раствора $CaCl_2$ прибавили 50 мл 0,03М раствора K_2SO_4 . Сколько граммов Ca^{2+} останется при этом в растворе? Пригодны ли осадки, подобные $CaSO_4$, в качестве осаждаемой формы в гравиметрическом анализе?
- 3 Какие реагенты называют комплексонами? Укажите особенности стехиометрии реакций комплексона (III) с ионами металлов разных зарядов.
- 4 Рассчитайте массу навески реактива тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), необходимую для приготовления 1500 мл раствора с титром по иоду ($T(Na_2S_2O_3 / I_2)$) 0,015 г/мл.

Вариант Н-2

- 1 Что такое окклюзия? Как влияет скорость добавления осадителя на количество окклюдированных осадком примесей? Как можно уменьшить окклюзию?
- 2 Какой объем 0,25М раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ потребуется для осаждения кальция из раствора, полученного при растворении 0,7 г $CaCO_3$?
- 3 Перманганатометрическое определение ионов железа (II). Укажите условия титрования, приведите уравнения реакций и выведите формулу для расчета массы железа по результатам титрования.
- 4 К раствору, содержащему 0,7500 г дигидрата щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) прибавили 25,00 мл раствор гидроксида калия (KOH), остаток которого оттитровали 4,02 мл 0,1250М раствора хлороводородной кислоты (HCl). Рассчитайте молярную концентрацию KOH .

Вариант О-1

- 1 Что такое изоморфизм? Смешанные кристаллы? Как предотвратить образование смешанных кристаллов?
- 2 Из раствора, содержащего соли марганца и железа, получили 0,2836 г MnS и 0,1823 г Fe_2O_3 . Вычислите массу марганца и железа в растворе.
- 3 Влияние рН на величину окислительно-восстановительного потенциала. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы $H_3AsO_4/HAsO_2$ при рН=0 и рН=6. Стандартный потенциал этой системы $E^0_{H_3AsO_4/HAsO_2} = 0,56В$.
- 4 Вычислите массовую долю оксида алюминия (Al_2O_3) в силикате, если навеску его массой 1,020 г перевели в раствор, добавили 25,00 мл 0,2150М раствора ЭДТА. Остаток ЭДТА оттитровали 9,70 мл 0,1025М раствора сульфата цинка ($ZnSO_4$).

Вариант О-2

- 1 Сравните влияние электростатических взаимодействий ионов (ионной силы раствора) и конкурирующих химических реакций (протонирования и комплексообразования) на растворимость осадков (качественный аспект).
- 2 На промывание 0,30 г осадка карбоната кальция затратили 300 мл воды. Вычислите массовую долю потери осадка $CaCO_3$ при промывании.
- 3 Что такое скачок титрования в методе кислотно-основного титрования? Какие факторы влияют на величину скачка? Рассчитайте скачок титрования 0,1М водного раствора аммиака 0,1М раствором хлороводородной кислоты (HCl). Допустимая погрешность $\pm 0,1\%$.
- 4 Какой объем 1,0н. ($f_{экв.} = \frac{1}{6}$) раствора дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) нужно добавить к 1300 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ с титром по железу $T(K_2Cr_2O_7/Fe)$, равным 0,0045 г/мл, чтобы получить раствор с $T(K_2Cr_2O_7/Fe) = 0,0050$ г/мл?

Вариант П-1

- 1 Какие фильтры применяют в гравиметрии для отделения осаждаемой формы? Почему для фильтрования осадка $AgCl$ предпочтительнее использовать не бумажные фильтры, а стеклянные фильтрующие тигли?
- 2 Вычислите массу потери осадка $MgNH_4PO_4$ при промывании его 250 мл воды.
- 3 Рассчитайте скачок титрования и выберите индикатор при титровании 0,1М раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) 0,1М раствором гидроксида натрия ($NaOH$). Допустимая погрешность $\pm 0,1\%$.
- 4 Рассчитайте массу навески препарата этилендиаминтетраацетата натрия ($Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$), необходимую для приготовления 500 мл 0,020М раствора ЭДТА.

Вариант П-2

- 1 Как влияет на растворимость осадка присутствие посторонних электролитов (ионная сила раствора)? Что такое солевой эффект? Рассчитайте растворимость гидроксида магния в 0,05М растворе хлорида калия и сравните с растворимостью в чистой воде.
- 2 Вычислите массовую долю $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в техническом препарате сульфата магния, если из навески его массой 0,4285 г получено 0,1920 г $Mg_2P_2O_7$.
- 3 Как проводится определение хлорид-ионов методом Фольгарда? Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета массовой концентрации хлорид-ионов.
- 4 Для определения оксида кальция (CaO) навеску известняка массой 0,2010 г растворили в кислоте и обработали 25,00 мл 0,1045н. ($f_{экв.} = \frac{1}{2}$) раствора щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$). Остаток которой оттитровали 4,10 мл 0,1250н. ($f_{экв.} = \frac{1}{5}$) раствора перманганата калия ($KMnO_4$). Рассчитайте массовую долю CaO в известняке.

Вариант Р-1

- 1 В каком случае осаждение считается практически полным? Покажите расчетом, будет ли полным осаждение $BaSO_4$ из раствора общим объемом 0,5 л, при использовании стехиометрического количества осадителя (H_2SO_4).
- 2 Какую массу Fe_3O_4 следует взять для получения 0,2 г Fe_2O_3 ?
- 3 Напишите уравнение реакции ЭДТА с ионами магния. В какой среде следует проводить титрование и почему? Выведите формулу для расчета массы магния, если на титрование затрачено 15,20 мл 0,1050М раствора ЭДТА.
- 4 Вычислите молярную концентрацию и титр по хлору раствора нитрата серебра ($T(AgNO_3 / Cl)$), если к навеске хлорида натрия массой 0,1173 г прибавили 30,00 мл раствора нитрата серебра и его остаток оттитровали 3,20 мл раствора тиоцианата аммония (NH_4SCN). Известно, что 1,000 мл раствора NH_4SCN эквивалентен 0,973 мл раствора $AgNO_3$.

Вариант Р-2

- 1 Определение хлорид-иона в растворимых хлоридах. Обоснуйте условия осаждения ионами серебра, условия промывания и прокаливания осадка. Выведите формулу для вычисления массовой доли хлорид-иона в навеске.
- 2 Осадок сульфида кадмия (CdS), полученный при гравиметрическом определении кадмия, промыли 100 мл воды. Рассчитайте массу кадмия, перешедшего в раствор при промывании осадка.
- 3 Как определить точную концентрацию раствора гидроксида натрия ($NaOH$), используя в качестве установочного вещества дигидрат щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)? Напишите уравнение реакции и выведите формулу для расчета молярной концентрации $NaOH$.
- 4 Рассчитайте массу навески соли $K_2Cr_2O_7$, необходимую для приготовления 2 л 0,1500М раствора дихромата калия.

Вариант С-1

- 1 Выпадет ли осадок оксалата кальция в сильноокислой среде при добавлении к анализируемому раствору (Ca^{2+}) избытка осадителя ($C_2O_4^{2-}$). Обоснуйте ответ.
- 2 Понижится или повысится растворимость $AgBr$ при добавлении в раствор над осадком:
а) 0,1М раствора KBr ;
б) 0,1М раствора KNO_3 .
- 3 Укажите, каким требованиям должны удовлетворять стандартные (установочные) вещества. Приведите примеры стандартных (установочных) веществ, используемых в методе кислотно-основного титрования.
- 4 В мерной колбе вместимостью 250,0 мл приготовили раствор из навески химически чистого хлорида натрия ($NaCl$) массой 0,3076 г. Вычислите молярную концентрацию и титр полученного раствора.

Вариант С-2

- 1 Что такое коллоидный раствор, коагуляция, пептизация? Какие условия необходимо создать для коагуляции коллоидов?
- 2 Из навески каменного угля массой 2,6248 г и влажностью 2,58% после соответствующей обработки получили 0,3248 г $BaSO_4$. Вычислите массовую долю серы в каменном угле в пересчете на сухое вещество.
- 3 Иодометрическое определение сильной кислоты (на примере HCl). Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета массовой концентрации кислоты по результатам титрования.
- 4 Рассчитайте молярную концентрацию и титр по магнию для раствора ЭДТА, если при титровании навески сульфата магния ($MgSO_4$) массой 0,1250 г израсходовали 21,40 мл этого раствора.

Вариант Т-1

- 1 Чем объясняется влияние величины рН раствора на полноту осаждения малорастворимых соединений? В каких случаях это влияние проявляется в значительной степени, а каких оно почти не сказывается? Укажите, растворимость каких соединений – $BaSO_4$; $CaCO_3$; $AgCl$; ZnS – не зависит от кислотности раствора.
- 2 Из навески фосфорита, содержащего 20% P_2O_5 , получили 0,30 г пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$. Рассчитайте массу навески фосфорита.
- 3 Поясните способ титрования заместителя на примере перманганатометрического определения кальция (Ca^{2+}). Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета массы кальция по данным титрования.
- 4 Рассчитайте массу навески соли нитрата серебра, необходимую для приготовления 800 мл раствора $AgNO_3$ с титром по хлору ($T(AgNO_3 / Cl)$) равным 0,003682 г/мл.

Вариант Т-2

- 1 Как влияет порядок сливания растворов на предпочтительную адсорбцию катионов и анионов? Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка в начале осаждения:
а) $BaCl_2$ раствором Na_2SO_4 ;

- б) Na_2SO_4 раствором $BaCl_2$?
- 2 Вычислите растворимость $BaSO_4$ в 0,01М растворе Na_2SO_4 без учета и с учетом ионной силы раствора.
 - 3 Кисотно-основные индикаторы. Интервал перехода и показатель титрования индикатора. Принцип выбора индикатора.
 - 4 К раствору хлорида алюминия ($AlCl_3$) добавили 25,00 мл 0,1000М раствора ЭДТА, остаток которого оттитровали 12,50 мл 0,05000М раствора сульфата цинка ($ZnSO_4$) с индикатором ксиленоловым оранжевым в присутствии ацетатного буферного раствора. Рассчитайте массу хлорида алюминия в растворе.

Вариант У-1

- 1 Обоснуйте условия осаждения SO_4^{2-} раствором $BaCl_2$. Почему это осаждение ведут в присутствии HCl и из горячего раствора? Выведите формулу для вычисления массы SO_4^{2-} по результатам анализа.
- 2 Вычислите растворимость $AgCl$ в 0,01М растворе $MgCl_2$.
- 3 В чем состоит сущность титриметрического анализа? Что такое точка эквивалентности и конечная точка титрования? Как рассчитывают результат титриметрического анализа?
- 4 Рассчитайте массу навески соли $AgNO_3$, необходимую для приготовления 800 мл 0,0500М раствора нитрата серебра.

Вариант У-2

- 1 Что происходит при созревании («старении») осадка? Можно ли оставлять созревать аморфные осадки?
- 2 Какую массу вещества, содержащего около 20% $NaCl$ и 30% KCl , следует взять для получения 0,30 г $AgCl$?
- 3 Напишите уравнение реакций ЭДТА с ионами металлов разных зарядов. Устойчивость комплексонов металлов. Чем она характеризуется и от чего зависит?
- 4 К раствору сульфита натрия (Na_2SO_3) прибавили 30,00 мл раствора иода (I_2). На титрование остатка I_2 израсходовали 21,00 мл 0,1200М раствора тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$). Рассчитайте массу Na_2SO_3 в анализируемом растворе, если известно, что 1,000 мл I_2 эквивалентен 1,050 мл $Na_2S_2O_3$.

Вариант Ф-1

- 1 Объясните влияние относительного пересыщения раствора на структуру и дисперсность осадков.
- 2 Вычислите массу навески силиката с массовой долей кремния 11%, которую нужно взять для получения 0,1024 г прокаленного осадка SiO_2 .
- 3 Комплексонометрическое определение жесткости воды. Вычислите общую жесткость воды ($q_{общ.}$; ммоль/л), если на титрование 100,0 мл этой воды израсходовали 16,20 мл 0,04424М раствора ЭДТА.

- 4 При анализе 0,2512 г железосодержащей руды на титрование железа (II) израсходовали 28,15 мл раствора перманганата калия с титром ($T(KMnO_4)$), равным 0,002218 г/мл. Вычислите массовую долю железа в руде.

Вариант Ф-2

- 1 Оксихинолиновый метод определения алюминия. Обоснуйте выбор условий осаждения. Выведите формулу для вычисления массовой доли алюминия в анализируемой пробе.
- 2 Рассчитайте массу растворенного осадка сульфата бария, если на его промывание было затрачено 300 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора серной кислоты.
- 3 Анализируемый 0,20М водный раствор аммиака титруют стандартным 0,20М раствором HCl до перехода окраски индикатора метилового оранжевого из желтой в оранжевую. Каково при этом приблизительное значение рН раствора? Вычислите рН раствора в точке эквивалентности.
- 4 Какой объем 6М раствора H_2SO_4 следует добавить к 5 л 0,1М раствора, чтобы получить 0,3н. раствор ($f_{эkv.} = \frac{1}{2}$)?

Вариант Х-1

- 1 Какие свойства осадков нужно учитывать при выборе состава промывной жидкости?
- 2 Какой объем водного раствора аммиака ($\rho=0,99$ г/см³) нужно будет затратить на осаждение алюминия в виде его гидроксида при анализе 0,15 г $Al_2(SO_4)_3$?
- 3 Отличие кривых титрования сильной кислоты (HCl) сильным основанием ($NaOH$) от кривых титрования слабой кислоты (CH_3COOH) сильным основанием ($NaOH$). Рассмотрите начальную точку и точку эквивалентности, скачок титрования (погрешность $\pm 0,1\%$).
- 4 Рассчитайте массу навески металлического цинка, необходимую для стандартизации раствора ЭДТА методом отдельных навесок, чтобы на ее титрование после растворения расходовалось 10,00 мл 0,0505М раствора ЭДТА.

Вариант Х-2

- 1 Определение бария. Обоснуйте выбор условий осаждения и промывания осадка. Выведите формулу для вычисления массы бария по результатам анализа.
- 2 Появится ли осадок, если смешать равные объемы 0,001М растворов хлорида стронция и сульфата калия?
- 3 Поясните принцип действия специфических и необратимых индикаторов в методе окислительно-восстановительного титрования. Приведите примеры.
- 4 К 100,0 мл раствора, содержащего хлорид-ионы (Cl^-), добавили 10,00 мл 0,0500М раствора нитрата серебра ($AgNO_3$). На титрование остатка $AgNO_3$ израсходовали 3,65 мл стандартного раствора тиоцианата калия ($KSCN$). Вычислите массовую концентрацию Cl^- в анализируемом растворе, если при стандартизации раствора $KSCN$ было найдено, что $\frac{V(AgNO_3)}{V(KSCN)} = 0,995$.

Вариант Ц-1

- 1 Определение кальция. Обоснуйте выбор условий осаждения и промывания осадка. Выведите формулу для расчета массовой доли кальция в пробе мела по результатам анализа.
- 2 При какой концентрации гидроксида калия начнется осаждение гидроксида магния из $1,2 \cdot 10^{-3}$ М раствора хлорида магния?
- 3 Определение окислителей методом обратного перманганатометрического титрования (на примере определения MnO_2). Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета массы MnO_2 по результатам титрования.
- 4 Какая масса ртути (II) (Hg^{2+}) содержалась в 250,0 мл раствора, если после прибавления к 50,0 мл этого раствора 25,00 мл 0,01000М раствора ЭДТА, остаток последнего оттитровали 10,50 мл 0,01000М раствора сульфата магния ($MgSO_4$)?

Вариант Ц-2

- 1 Как влияет выдерживание кристаллического осадка в маточном растворе на его структуру?
- 2 Навеску сплава массой 0,40 г с массовой долей свинца 20% растворили, ионы свинца осадили 0,3М раствором H_2SO_4 . Какой объем осадителя затратили на эту операцию?
- 3 Дайте определения понятий молярной и нормальной концентрации стандартного раствора, титра стандартного раствора и титра стандартного раствора по определяемому веществу. Вычислите, чему равны титр и нормальная концентрация ($f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$) 0,2056М раствора серной кислоты.
- 4 Какая масса препарата гидроксида калия с массовой долей KOH 97% требуется для приготовления 4,0 л 0,20М раствора?

Вариант Ч-1

- 1 С какой целью осадки высушивают или прокаливают? Какие нежелательные процессы могут происходить при прокаливании? (Объясните на примере осадков Fe_2O_3 и диметилглиоксимата никеля $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$).
- 2 Какова должна быть молярная концентрация сульфата аммония в промывной жидкости, чтобы при промывании осадка сульфата бария 250 мл этой жидкости, могло раствориться не более 0,25 мг осадка?
- 3 Классификация методов титриметрического анализа по способу титрования. Сущность прямого, обратного титрования и титрования заместителя.
- 4 Какой объем хлороводородной кислоты плотностью $1,10$ г/см³ и массовой долей HCl 20% требуется для приготовления 10 л 0,10М раствора?

Вариант Ч-2

- 1 Какие индивидуальные свойства осаждаемого соединения и какие условия осаждения влияют на структуру осадка?
- 2 Из раствора, содержащего 0,2145 г кальция, выделили осадок CaC_2O_4 . Вычислите массу полученного осадка.

- 3 Титрование восстановителя стандартным раствором церия (IV) ($Ce(IV)$) в среде 1,0М хлорной кислоты ($HClO_4$) закончили при потенциале 1,52В. Пользуясь уравнением Нернста, вычислите соотношение концентраций $Ce(IV)$ и $Ce(III)$ ($\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$) в конце титрования и степень оттитрованности (τ) в этот момент.
- 4 Из навески 0,8500 г сплава, содержащего цинк, приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовали 20,00 мл 0,0500М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую долю цинка в сплаве.

Вариант Ш-1

- 1 В чем состоит сущность гравиметрического анализа? Как рассчитывается результат анализа в гравиметрии?
- 2 Какой объем 0,10М раствора $AgNO_3$ требуется для осаждения хлорид-ионов из навески $NaCl$ массой 0,12 г?
- 3 Приготовление и стандартизация раствора иода (I_2). Укажите свойства раствора, и условия его хранения. Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета нормальной концентрации иода ($f_{эkv.} = \frac{1}{2}$) по результатам титрования.
- 4 Вычислите общую жесткость воды ($q_{общ.}$), если на титрование 100,0 мл этой воды израсходовали 15,12 мл 0,04459М раствора ЭДТА.

Вариант Ш-2

- 1 Определение железа. Обоснуйте условия осаждения и промывания осадка. Выведите формулу для вычисления массовой доли железа по результатам анализа руды.
- 2 Какую концентрацию Na_2CO_3 нужно создать в насыщенном растворе карбоната кальция, чтобы в 250 мл этого раствора растворилось не более 0,01 мг $CaCO_3$?
- 3 Анализируемый 0,1М раствор HCl титруют стандартным 0,1М раствором $NaOH$. Вычислите рН исходного раствора HCl . Вычислите рН после добавления к исходному раствору кислоты 99,9% щелочи от ее эквивалентного количества.
- 4 Какая масса соли оксалата аммония ($(NH_4)_2C_2O_4$) требуется для приготовления 3,0 л 2,0% раствора, плотность которого 1,0 г/см³?

Вариант Щ-1

- 1 Объясните влияние избытка осадителя на растворимость осадка. Приведите примеры использования этого свойства из практики анализа.
- 2 Рассчитайте, где молярная концентрация ионов серебра ниже: в насыщенном растворе фосфата или хромата серебра?
- 3 Что такое скачок титрования в методе окислительно-восстановительного титрования? От чего зависит величина скачка? Вычислите скачок при титровании в кислой среде (рН = 0) раствора хлората калия ($KClO_3$) стандартным раствором хлорида железа (II) ($FeCl_2$) при допустимой погрешности $\pm 0,1\%$.

- 4 Какова масса хлорид-ионов в растворе, если на титрование этого раствора израсходовали 30,00 мл раствора нитрата серебра, титр которого по хлору ($T(AgNO_3/Cl)$) равен 0,003512 г/мл?

Вариант Щ-2

- 1 Определение магния. Обоснуйте выбор условий осаждения и промывания осадка. Выведите формулу для вычисления массовой доли магния по результатам анализа.
- 2 Какой объем $6 \cdot 10^{-3} M$ раствора $Al_2(SO_4)_3$ требуется взять для анализа, чтобы получить 0,15 г осадка оксихинолината алюминия $Al(C_9H_6NO)_3$?
- 3 Определение цинка (Zn^{2+}) методом прямого комплексонометрического титрования. В какой среде можно проводить это титрование, с каким индикатором? Выведите формулу для расчета массы цинка по результатам титрования.
- 4 К навеске известняка массой 0,1500 г прибавили 20,00 мл 0,2150M раствора HCl , после чего остаток кислоты оттитровали 7,60 мл раствора $NaOH$. При стандартизации раствора $NaOH$ определили, что $\frac{V(HCl)}{V(NaOH)} = 0,983$. Вычислите массовую долю карбоната кальция ($\omega(CaCO_3)$) в известняке.

Вариант Э-1

- 1 Какие условия необходимо создать при получении кристаллических осадков?
- 2 Из раствора была выделена медь в виде осадка CuS , масса которого после высушивания составила 0,1403 г. Рассчитайте массу меди в анализируемом растворе.
- 3 Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$). Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета молярной концентрации $Na_2S_2O_3$.
- 4 На титрование 20,00 мл раствора хлорида никеля ($NiCl_2$) израсходовали 21,22 мл 0,02065M раствора ЭДТА. Определите массовую концентрацию $NiCl_2$ в анализируемом растворе.

Вариант Э-2

- 1 Определение сульфат-ионов. Обоснуйте выбор условий осаждения и промывания осадка. Выведите формулу для вычисления массовой доли сульфат-иона в пробе по результатам анализа.
- 2 Выпадет ли осадок $AgCl$, если к 10 мл 0,001M раствора $AgNO_3$ прибавить 10 мл 0,001M раствора $NaCl$?
- 3 Какие растворы называют буферными? Каковы их свойства? Вычислите соотношение молярных концентраций уксусной кислоты и ацетата натрия ($c(CH_3COOH)/c(CH_3COONa)$) в ацетатном буферном растворе, если pH раствора 4,76.
- 4 Какой объем раствора KOH с плотностью $\rho = 1,29$ г/см³ требуется для приготовления 4.0 л 0,50M раствора?

Вариант Ю-1

- 1 В каких случаях избыток осадителя увеличивает растворимость осадка и почему?
- 2 К 100 мл $4,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора $BaCl_2$ добавили 2,8 мл 0,15М раствора H_2SO_4 . Вычислите массу бария, оставшегося в растворе над осадком. Будет ли полным осаждение ионов бария?
- 3 В каких случаях применяют способ обратного комплексонометрического титрования? Как он осуществляется? Приведите примеры, выведите формулы для расчета массы анализируемого иона металла по результатам титрования.
- 4 Какой объем серной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ требуется для приготовления 2,5 л 0,1н. раствора ($f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$)?

Вариант Ю-2

- 1 Определение сульфатной серы. Обоснуйте выбор условий осаждения и промывания осадка. Выведите формулу для вычисления массовой доли серы в образце по результатам анализа.
- 2 При анализе некоторой навески фосфата алюминия получено 0,1126 г $Mg_2P_2O_7$. Сколько граммов Al_2O_3 должно получиться из такой же навески?
- 3 Титрование железа (II) раствором окислителя прекратили при потенциале +0,95В. Пользуясь уравнением Нернста, вычислите соотношение молярных концентраций железа (III) и железа(II) в растворе ($\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$). Какова доля неоттитрованного железа (II) в конце титрования? Можно ли считать титрование полным?
- 4 К 20,00 мл 0,1210М раствора бромида калия (KBr) добавили 23,00 мл раствора нитрата серебра ($AgNO_3$). Избыток $AgNO_3$ оттитровали 3,55 мл 0,1000М раствора тиоцианата калия ($KSCN$). Вычислите молярную концентрацию раствора и его титр по бромиду ($T(AgNO_3/Br)$).

Вариант Я-1

- 1 В чем заключается сущность метода отгонки и метода осаждения? Каковы основные этапы метода осаждения?
- 2 Какой объем раствора серной кислоты плотностью $1,27 \text{ г/см}^3$ потребуется для осаждения бария при анализе 0,85 г руды с массовой долей бария 23%?
- 3 Иодометрическое определение меди (Cu^{2+}) способом титрования заместителя. Напишите уравнения реакций и выведите формулу для расчета массы меди по результатам титрования.
- 4 К раствору сульфата аммония ($(NH_4)_2SO_4$) добавили 25,00 мл раствора $NaOH$ с титром $NaOH$, равным 0,00902 г/мл. Кипячением удалили аммиак, а на титрование остатка $NaOH$ затратили 8,65 мл раствора HCl с титром HCl равным 0,007860 г/мл. Вычислите массу $(NH_4)_2SO_4$ в анализируемом растворе.

Вариант Я-2

- 1 Аммиачный метод определения алюминия, его недостатки. Чем вызваны ограничения диапазона pH полного осаждения алюминия со стороны кислой и щелочной областей? Выведите формулу для вычисления массовой доли алюминия в минерале по результатам анализа.
- 2 Какую молярную концентрацию KOH нужно создать в насыщенном растворе $Mg(OH)_2$, чтобы в 100 мл раствора растворилось не более, 06 мг осадка $Mg(OH)_2$?
- 3 Как проводится определение органических соединений методом косвенного комплексонометрического титрования? Рассмотрите на примере определения 8-оксихинолина.
- 4 Какой объем воды следует добавить к 1 л раствора с массовой долей HNO_3 , 30%, чтобы получить 3% раствор?

Образец оформления титульного листа:

МИНОБРНАУКИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра аналитической химии

Факультет _____

Курс _____

Группа _____

**Контрольная работа
по аналитической химии**

Студент

ФИО

Зачетная книжка №

Преподаватель

**Санкт-Петербург
2017 г.**

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Калинкин, И.П. Титриметрические методы анализа. Примеры решения задач : учебное пособие / И.П. Калинкин, Т.Э. Маметнабиев. - 3-е изд. перераб. и доп.; СПбГТИ(ТУ). Каф. аналит. химии. - СПб., 2012. - 85 с.
- 2 Калинкин, И.П. Титриметрические методы анализа. Примеры решения задач : учебное пособие / И.П. Калинкин, Т.Э. Маметнабиев. - 2-е изд. перераб. и доп.; СПбГТИ(ТУ). Каф. аналит. химии. - СПб., 2010. - 79 с.
- 3 Муховикова, Н.П. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Раздел «Химические методы анализа» : текст лекций / Н.П. Муховикова, Л.М. Аладжалова, Н.В. Абовская, Т.Э. Маметнабиев.; СПбГТИ(ТУ). Каф. аналит. химии. - СПб., 2007. - 76 с.
- 4 Дорохова, Е.Н. Равновесие в гетерогенной системе осадок-раствор : учебное пособие / Е.Н. Дорохова, Ю.А. Барбалат. - М.: МГУ им. Ломоносова, 1994. - 52 с.
- 5 Толстоусов, В.Н. Задачник по количественному анализу : учебное пособие для вузов / В.Н. Толстоусов, С.М. Эфрос. - Л.: Химия, 1986. - 160 с.
- 6 Основы аналитической химии : учебник для студ. учреждений высш. проф. образования: в 2 т. Т. 1 / [Г.А. Большова и др.] ; под ред. Ю.А. Золотова. - 5-е изд., стер. - М.: Издательский центр «Академия», 2012. - 384 с.
- 7 Аналитическая химия : учебник для студ. высш. учеб. заведений: в 3 т. Т. 1. Методы идентификации и определения веществ / [А.А. Белюстин и др.] ; под ред. Л.Н. Москвина. - М.: Издательский центр «Академия», 2008. - 576 с.
- 8 Алексеев, В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев. - 4-е изд. - М.: Химия, 1972. - 504 с.
- 9 Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия: в 3 ч. Ч.1. / Под ред. И.П. Калинкина. - СПб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. - 964 с.
- 10 Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. - 7-е изд., перепеч. с изд. 1989 г. - М.: Альянс, 2007. - 448 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ПРЕДМЕТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	4
2 ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	6
2.1 Методические рекомендации к работе над разделами химических методов анализа.....	6
2.2 Физические величины и соотношения между ними. Единицы физических величин.....	7
2.3 Гравиметрический анализ (гравиметрия). Основные понятия гравиметрического анализа.....	12
2.4 Примеры расчетов в гравиметрии.....	16
2.4.1 Расчет результатов гравиметрического анализа.....	16
2.4.2 Расчет начальной навески пробы.....	18
2.4.3 Расчет количества осадителя.....	19
2.4.4 Расчет потери осадка при промывании.....	20
2.4.5 Расчет условий образования и растворения осадков.....	22
2.5 Тематические вопросы для самостоятельной подготовки студентов к контрольной работе по аналитической химии по теме «Гравиметрический анализ».....	26
2.6 Титриметрические методы анализа (титриметрия). Основные понятия титриметрического анализа.....	27
2.7 Примеры расчетов в титриметрии.....	28
2.7.1 Расчеты при приготовлении растворов.....	28
2.7.2 Расчет результатов титрования.....	31
2.7.2.1. Общие указания к проведению расчетов.....	31
2.7.2.2 Расчеты в прямом титровании.....	32
2.7.2.3 Расчеты при обратном титровании (титровании по остатку).....	38
2.7.2.4 Расчеты при титровании заместителя.....	42
2.8 Кислотно-основное титрование.....	48
2.8.1 Сущность метода.....	48
2.8.2 Индикаторы в методе кислотно-основного титрования.....	49
2.8.3 Кривые кислотно-основного титрования.....	51
2.8.3.1 Расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.....	51
2.8.3.2 Расчет кривой титрования слабой кислоты сильным основанием.....	55
2.9 Тематические вопросы для самостоятельной подготовки студентов к контрольной работе по теме «Титриметрические методы анализа».....	62
3 ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ БАКАЛАВРОВ II КУРСА ЗАОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ.....	64
ЛИТЕРАТУРА.....	83

Кафедра аналитической химии

Учебное пособие

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Любовь Михайловна Аладжалова

Дарья Викторовна Зарембо

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60×90^{1/16}
Печ. л. 5,3. Тираж экз. Зак. № от 05.2017

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Типография издательства СПбГИ(ТУ)
тел. (812) 494-93-65