

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Воронежский государственный аграрный университет
имени императора Петра I»

Факультет технологии и товароведения

Кафедра химии

ХИМИЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

методические указания для лабораторных занятий и
самостоятельной работы обучающихся очной и заочной формы
обучения по дисциплине «Химия аналитическая»
для направления подготовки бакалавров:
35.03.03 – Агрохимия и агропочвоведение (все профили)

ВОРОНЕЖ
2019

Методические указания подготовили: Соколова С. А., Перегончая О. В.

Одобрено и рекомендовано к изданию решением кафедры химии

Протокол №1 от 02.09. 2019 г.

Методическая комиссия факультета технологии и товароведения

Протокол №1 от 07.09.2019 г.

Методической комиссией факультета агрохимии, почвоведения и экологии

Протокол №1 от 26.09.2019 г.

Рецензент: к.с.-х.н. Гасанова Е.С., доцент кафедры агрохимии, почвоведения и агроэкологии

Методические указания предназначены для аудиторной и внеаудиторной (в том числе самостоятельной) работы обучающихся очной и заочной формы обучения по дисциплине «Органическая химия» для направления подготовки бакалавров: 35.03.03 - "Агрохимия и агропочвоведение" (все профили).

Глава 1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1 Основные положения аналитической химии

Аналитическая химия – наука об определении химического состава веществ и их химического строения.

Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы естествознания (периодический закон Д. И. Менделеева, закон сохранения массы веществ и энергии, закон постоянства состава, действующих масс и др.), а также учение о химическом равновесии, химической кинетике, электролитической диссоциации, окислительно-восстановительных реакциях, амфотерных электролитах, реакциях комплексообразования, процессах образования осадков и т.д.

Основными задачами аналитической химии являются:

- исследование теоретических основ аналитических методов;
- разработка аналитических методов;
- решение конкретных задач химического анализа

Аналитическая химия служит основой *химического анализа*. Под химическим анализом понимают совокупность действий, цель которых заключается в получении информации о химическом составе объектов.

С помощью химического анализа можно решить следующие задачи:

- выявить природу исследуемого вещества;
- определить состав и содержание основного компонента и примесей в образце;
- установить химическую формулу соединения;
- установить структуру вещества.

Создание и совершенствование методов и средств анализа составляют главное содержание аналитической химии.

Следует различать понятия *метод анализа* и *методика анализа*. Под методом анализа понимают теоретически обоснованный и универсальный способ определения состава веществ. Методика анализа – это подробная система анализа данного объекта с использованием выбранного метода.

Основная задача химического анализа – определить, какие компоненты содержит исследуемый образец, и каково их количественное соотношение.

В соответствии с этой задачей в аналитической химии выделяют *качественный* и *количественный анализ*.

Цель качественного анализа – обнаружение компонентов анализируемого образца, а также идентификация тех или иных соединений.

Цель количественного анализа – определение количественного содержания компонентов в образце.

Количественный анализ является важным методом исследования в естествознании (химии, биологии, физике, медицине, геологии, экологии и др.), а также самых различных областях практической деятельности человека. Исключительную роль он играет в сельском хозяйстве при анализе почв, удобрений, средств химической защиты растений, лекарственных препаратов, кормов, пищевых объектов, а также при контроле уровня загрязнения объектов окружающей среды – *экологическом мониторинге*.

Методы аналитической химии могут быть классифицированы на основе различных принципов [1–4]. Наиболее общий характер имеет классификация аналитических методов *по свойству вещества*, которое исследуют в анализе, и которое зависит от состава вещества. В общей форме зависимость количественной характеристики свойства (y) от состава вещества (c) выражается уравнением связи: $y = f(c)$.

При классификации по свойству вещества методы анализа сохраняют название исследуемого свойства:

гравиметрический (гравиметрия), если измеряется масса осадка;

титриметрический (титриметрия), если измеряется объем реагента, затраченного на реакцию;

фотометрический (или спектрофотометрический), если определяется интенсивность окраски раствора;

потенциометрический, если измеряется электродвижущая сила (ЭДС) и т.д.

Существуют и другие классификации аналитических методов.

В аналитической химии различают *методы разделения* и *методы определения* компонентов.

Наиболее используемые методы определения часто делят на *химические, физико-химические и физические*. К химическим (классическим) методам анализа относят гравиметрический и титриметрический методы. Физико-химические и физические методы анализа (*инструментальные методы*) основаны на зависимости между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

Главными требованиями к методам аналитической химии являются правильность и воспроизводимость результатов, экспрессность, простота анализа.

Для современных методов аналитической химии характерно широкое использование измерительных приборов и аппаратуры, компьютеров и математических методов.

Важной задачей аналитической химии является стандартизация и унификация методов анализа, закрепление в законодательном порядке наиболее надежных и точных методов, включая их в официальные документы, регламентирующие требования к качеству материалов.

Аналитическая химия тесно связана с другими науками, обеспечивая многие науки методами и приборами, способствуя развитию этих наук. В то же время и аналитическая химия получает от различных научных дисциплин принципы, на основе которых создает методы анализа.

1.2 Общая схема аналитического определения

Схема аналитического определения (методика анализа) включает следующие основные стадии:

1. Отбор средней (анализируемой) пробы, отражающей средний состав и свойства анализируемого материала.

Из полученной пробы берется *навеска* – масса вещества, необходимая для выполнения анализа. Способы отбора средней пробы и ее величина определяются физическими и химическими свойствами анализируемого объекта, возможностью измере-

ния состава объекта и содержания определяемого компонента во времени, а также требуемой точностью анализа. Методики отбора средней пробы описаны в [1–4].

2. Подготовку пробы к анализу, связанную с ее высушиванием, разложением, устранением влияния мешающих примесей.

В большинстве методов анализа подготовка связана с переводением определяемого компонента в раствор (“мокрый способ”). Наряду с “мокрым” используют и “сухой способ” (термическое разложение, сплавление, спекание). Выбор способа разложения пробы определяется природой объекта, выбранным аналитическим методом и целью анализа.

3. Количественное измерение, состоящее в определении величины (*интенсивности*) аналитического сигнала, то есть численного значения свойства, связанного с содержанием анализируемого компонента.

Появление аналитического сигнала должно быть надежно зафиксировано. Аналитическим сигналом может являться *масса осадка* (гравиметрический анализ), *объем раствора* (титриметрический анализ), *ЭДС*, *сила тока*, *оптическая плотность* и др. По величине аналитического сигнала с использованием функциональной зависимости (1.1) рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе.

При измерении аналитического сигнала необходимо учитывать *аналитический сигнал фона*, обусловленный наличием примесей и мешающих компонентов в пробе. Аналитический сигнал фона определяют путем проведения так называемого *“холостого” опыта*, при котором все стадии химического анализа проводят с пробой, не содержащей определяемого компонента.

Окончательный аналитический сигнал представляет собой разность между измеренным аналитическим сигналом и аналитическим сигналом фона.

4. Вычисления и обработку результатов измерений, являющиеся заключительным этапом анализа, который требует самого серьезного внимания.

Ошибки в расчетах ведут к неверному результату – так же, как и неправильное выполнение других операций анализа. Необходимо объективно оценить достоверность результатов, возможные погрешности, а также провести статистический анализ полученных данных.

1.3 Общее лабораторное оборудование, химическая посуда и правила работы с ней

В химической лаборатории должны иметься лабораторные столы, вытяжной шкаф, газовые горелки, подводка электричества, воды, набор химических реактивов, полки и ящики для их хранения, и другое специальное оборудование.

При проведении *титриметрического анализа* требуются:

- **металлические штативы** с держателем и лапкой;
- **лабораторная химическая посуда**, как правило, выполненная из особых сортов стекла и отличающаяся химической стойкостью или термостойкостью.

К мерной лабораторной посуде, применяемой в количественном анализе, относятся мерные колбы, бюретки, мерные пипетки, мерные цилиндры и мензурки.

Мерные колбы служат для измерения точных объемов, рассчитанных на вливание, и приготовления растворов **точной концентрации**. Также их используют для точного разбавления (*разведения*) растворов. Мерные колбы представляют собой круглые плоскодонные сосуды с длинным узким горлышком. На боковой поверхности колбы обозначены ее объем (соответствующий кольцевой метке на горлышке) и температура, при которой измерялась вместимость. Мерные колбы изготавливаются объемом от 25 мл до 2 л.

При пользовании мерной колбой необходимо:

- держать ее только за горлышко и **выше** кольцевой метки;

- располагать перед собой при измерении так, чтобы кольцевая метка находилась *на уровне глаз*, сливаясь для наблюдателя в одну линию;
- окончательно уровень жидкости до кольцевой метки доводить с помощью *капельной пипетки*, отсчитывая его по *нижней* части вогнутого *мениска*, то есть до тех пор, пока нижняя часть мениска не станет касаться метки.

После доведения уровня жидкости до метки мерную колбу закрывают пробкой и, придерживая ее, многократно перемешивают полученный раствор, переворачивая колбу вверх-вниз.

В мерных колбах нельзя *хранить* растворы в течение продолжительного времени, а также не разрешается эти колбы *нагревать!*

Бюретки предназначены для точного измерения объема раствора (*титранта*), пошедшего на *титрование*. Они представляют собой узкие стеклянные трубки со шкалой, калиброванной на выливание, объемом 25, 50 или 100 мл, с ценой деления 0,1 мл. Чаще всего используют бюретки объемом 25 мл. Нижняя часть бюретки закачивается суженным концом, на котором имеется либо пришлифованный стеклянный кран, либо резиновая трубка с присоединенной стеклянной трубкой, оттянутой в капилляр (“носик”). Внутри резиновой трубки помещается *стеклянный шарик* или гладкий кусочек стеклянной палочки длиной 7–8 мм. Сжимая слегка резину сбоку в том месте, где находится шарик, дают жидкости вытекать из бюретки через образующийся при этом просвет. **Объем капли** жидкости, вытекающей из бюретки, зависит от диаметра отверстия капилляра и составляет **0,02–0,05** мл. Бюретки со стеклянными кранами используют в том случае, если титрантами являются растворы агрессивных веществ, разрушающих резину (окислителей, концентрированных кислот, щелочей, органических растворителей). Раствор в бюретку заливают через небольшую стеклянную или пластиковую *воронку*.

При пользовании бюреткой необходимо:

- укрепить бюретку в штативе строго вертикально;

- наполнить бюретку раствором через воронку, после чего воронку сразу же убрать; **оставлять воронку в бюретке нельзя!**;
- предварительно ополоснуть (2–3 раза) бюретку рабочим раствором (титрантом);
- заполнить бюретку раствором выше нулевого деления;
- удалить воздух из нижнего конца бюретки – “носика” – и полностью заправить его раствором; для этого поднять вверх стеклянный наконечник и, оттянув резиновую трубку в месте шарика, резко опустить наконечник вниз, вытеснив из него воздушные пузырьки выливаемым раствором;
- установить уровень жидкости в бюретке на **нулевое** деление по нижней части вогнутого мениска (**при вынутой из бюретки воронке, перед каждым титрованием!**);
- при титровании опустить нижний конец бюретки (капилляр) в титровальную колбу так, чтобы он был направлен в центр колбы;
- при титровании, нажимая большим и указательным пальцами одной руки на резиновую трубку **сбоку** от стеклянного шарика, сливать раствор (титрант) в колбу, держа ее в другой руке и постоянно перемешивая ее содержимое вращательными движениями;
- титрование прекратить, когда произойдет резкое изменение окраски раствора в титровальной колбе от приливания **одной (последней)** капли титранта;
- при титровании жидкость из бюретки выливать медленно (по каплям), особенно в конце титрования;
- при всех отсчетах по бюретке располагать глаза строго на уровне **нижней** части вогнутого мениска;
- при измерении объемов **бесцветных и слабоокрашенных** растворов отсчет производить по **нижней** части мениска, а интенсивно **окрашенных или мутных** – по **верхней**.
- измеренные с помощью бюретки объемы раствора записывать с точностью до **0,01** мл (например, 10,40 мл, а не 10,4), оценивая сотые доли миллилитра на глаз; для повы-

шения точности отсчета можно использовать *экран* из белой бумаги или картона;

- по окончании работы раствор вылить из бюретки, промыть ее водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной; **в нерабочем состоянии бюретка должна быть заполнена дистиллированной водой!**

Мерные пипетки используются для **точного** отмеривания порций растворов требуемого объема. Традиционные стеклянные пипетки бывают двух типов: **на фиксированный объем** и **градуированные**.

Пипетки первого типа (*пипетки Мора*) представляют собой длинные узкие трубки с расширением в середине и оттянутым в капилляр нижним концом, в верхней узкой части имеют кольцевую метку, до которой их заполняют жидкостью. Пипетки Мора изготавливают объемом от 1 до 100 мл.

Градуированные пипетки похожи на бюретки и имеют измерительную шкалу, калиброванную на выливание или наполнение.

При пользовании пипеткой необходимо:

- предварительно **дважды** ополоснуть ее исследуемым раствором для удаления капель воды. Для этого поместить нижний конец пипетки в раствор и засосать его резиновой грушей (или ртом) до расширенной части пипетки.

Концентрированные растворы кислот и щелочей, а также растворы летучих, едких или ядовитых веществ следует набирать в пипетку только с помощью резиновой груши или специальной насадки!

- Затем закрыть верхний конец пипетки **указательным** пальцем и, держа над раковиной (стаканом), придать пипетке горизонтальное положение. Вращая пипетку, смочить ее внутреннюю поверхность, а затем слить жидкость через нижний конец в раковину (стакан).

Для отбора **аликвоты** – **точно отмеренной порции анализируемого раствора** необходимо:

- глубоко погрузить нижний конец пипетки в жидкость и использовать указанный выше прием, но всасывать жидкость до уровня немного выше кольцевой метки пипетки (примерно на 2–3 см);
- быстро закрыть верхнее отверстие пипетки *слегка влажным* (не мокрым!) *указательным* пальцем, вынуть пипетку из раствора и промокнуть поверхность нижнего края пипетки фильтровальной бумагой;
- немного ослабив нажим пальца, дать жидкости медленно стекать, пока **нижняя часть** мениска не коснется метки (**глаза следует располагать строго на уровне метки**), а затем палец снова прижать. Пипетка должна находиться строго в вертикальном положении.
- Жидкость из пипетки выпустить в заранее приготовленный для этой цели сосуд (титровальную колбу). Для этого держа сосуд в наклонном положении, **прислонить нижний конец пипетки к внутренней стенке сосуда** и открыть верхний конец пипетки. После вытекания жидкости подождать несколько секунд (10–15 сек.).
- Оставшуюся в пипетке часть раствора выдувать или стряхивать в титровальную колбу нельзя!
- По окончании работы пипетку промыть и поместить в специальный штатив для хранения.

Мерные цилиндры и *мензурки* служат для приблизительного измерения объемов вспомогательных растворов, приготовления растворов **неточной** концентрации.

Мерные цилиндры и мензурки непригодны для точного измерения объемов!

Цилиндры могут быть калиброваны одновременно на вливание (снизу вверх) и на выливание (сверху вниз);

К лабораторной посуде и принадлежностям общего назначения, используемым при анализе, относятся колбы, часовые стекла, бюксы, химические стаканы, воронки, склянки для реактивов, промывалки, кристаллизаторы, стеклянные палочки и шпатели.

Колбы конические (Эрленмейера) и круглые плоскодонные разного объема используются для перенесения в них аликвоты и для других целей. Колбы, выполненные из **термостойкого стекла**, как правило, обозначаются буквами “ТС” в маркировке.

Часовые стекла разного диаметра применяют для защиты химической посуды от загрязнений, устранения потерь от разбрызгивания при кипячении или выпаривании, а также для **взвешивания веществ**.

Бюксы стеклянные предназначены для хранения и взвешивания летучих или гигроскопичных веществ. Представляют собой стаканчики с крышкой, снабженной шлифом.

Химические стаканы разной вместимости используются для приготовления растворов и переливания жидкостей.

Стеклянные воронки служат для переливания жидкостей и их фильтрования.

Склянки представляют собой толстостенные стеклянные сосуды с горлом^{*)} и предназначены для хранения жидких и твердых реактивов.

Промывалки применяют для ополаскивания посуды и количественного перенесения веществ с часовых стекол или из бюксов.

Струю жидкости из промывалки во избежание разбрызгивания следует направлять не на переносимое вещество, а на поверхность посуды. При этом струя жидкости направляется от боковой поверхности посуды к ее центру круговыми движениями. Обычно в промывалку наливают дистиллированную воду. Удобны в работе полиэтиленовые промывалки, но **в них нельзя наливать горячие растворы** (в отличие от стеклянных).

Кристаллизаторы используют при перекристаллизации веществ, а иногда и для выпаривании растворов на водяной бане. Представляют собой стеклянные плоскодонные сосуды различного диаметра и объема.

Стеклянные палочки различной длины предназначены для перемешивания растворов.

^{*)} Склянки с широким горлом обычно называют “банками”.

1.4 Подготовка лабораторной посуды к работе

Перед выполнением химического анализа лабораторная посуда должна быть тщательно вымыта.

Стеклянная посуда считается чистой, если на ней нет видимых на глаз загрязнений и при стекании воды по внешней поверхности посуды на ее внутренней поверхности не просматриваются отдельные капли.

Мытье химической посуды должно приводить к удалению загрязнений и обезжириванию ее внутренней поверхности. Мытье водой эффективно лишь в отношении загрязняющих веществ, способных растворяться в ней (причем горячая вода обычно лучше отмывает, чем холодная).

Существуют *механические*, *физические* и *химические* методы очистки и мытья посуды. При использовании *механических и физических* методов загрязнения удаляются соответственно механическим воздействием (ершами, щетками) или воздействием особых физических условий (высокой температуры, ультразвука), с учетом свойств загрязняющих веществ.

Химические методы основаны на способности определенных веществ вступать в реакции с загрязнениями, тем самым разрушая и облегчая их удаление при дальнейшем мытье с водой. Одним из лучших моющих реагентов является *хромовая смесь*, представляющая собой раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте H_2SO_4 . Хромовая смесь является средством многократного использования и считается непригодной, если она изменила свой цвет с оранжево-красного на зеленый вследствие восстановления Cr (VI) до Cr (III). Хромовую смесь хранят в стеклянной банке с притертой стеклянной пробкой. Работают с хромовой смесью и хранят ее в вытяжном шкафу. При мытье посуды хромовой смесью ее наливают в сосуд до $\frac{1}{3} - \frac{1}{4}$ его объема и оставляют на некоторое время. По окончании обработки хромовую смесь сливают обратно в склянку, в которой она хранится. Очищаемый сосуд несколько раз промывают водопроводной водой, а затем ополаскивают 2–3 раза дистиллированной водой.

Хромовую смесь никогда не выливают в раковину! Обращение с хромовой смесью требует особой осторожности.

Для очистки и мытья посуды применяют также следующие средства:

- *сода – карбонат натрия* (Na_2CO_3), растворы различной концентрации;
- *фосфат натрия* (Na_3PO_4), обычно 10%-й раствор;
- *перманганат калия* (KMnO_4), 5%-й раствор с добавлением кислоты (H_2SO_4) или щелочи (NaOH);
- растворы мыла или других поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Если для мытья применялись щелочные растворы, то после промывания водой посуду следует ополоснуть 3–5%-ным раствором соляной кислоты HCl .

Обработанную химическими средствами посуду необходимо тщательно промыть водопроводной водой и 2–3 раза ополоснуть дистиллированной водой!

Качество мытья проверяют, как описано выше.

1.5 Химические реактивы и правила работы с ними

В зависимости от степени чистоты реактивы отечественного производства могут иметь следующие *квалификации*:

- *чистый* (ч.), содержание примесей 1,0–0,1%;
- *чистый для анализа* (ч.д.а.), содержание примесей не более 0,1%;
- *химически чистый* (х.ч.), содержание примесей не более 0,05%.

Выпускаются также некоторые реактивы *особой чистоты* (ос.ч.) и *высшей очистки* (в.оч.). Допустимое содержание конкретных примесей в химических реактивах устанавливается ГОСТом и указывается на этикетке.

В химическом анализе следует применять как можно более чистые реактивы (обычно х.ч. или ч.д.а.). При необходимости реактивы подвергают дополнительной очистке (перекристаллизацией, дистилляцией или другими методами).

Твердые реактивы берут из банки фарфоровым или стеклянным *шпателем*, взвешивают только в сухом химическом

стакане, бюксе или на часовом стекле. Отобранную порцию реактива хранят под крышкой в чистом и высушенном стакане или бюксе.

Просыпавшийся на стол реактив нельзя высыпать обратно в ту же емкость, во избежание загрязнения остальной части реактива!

Жидкие реактивы хранят в **склянках** с пробкой (лучше всего стеклянной), снабженных этикеткой с указанием названия реактива, его формулы, марки, концентрации и даты приготовления.

Для хранения реактивов, разлагающихся на свету, используют склянки из **темного стекла**. Вещества, разрушающие стекло, в частности, растворы аммиака и щелочей, не рекомендуется хранить в стеклянной посуде (лучше использовать посуду из химически устойчивых полимеров).

Дистиллированной (или **дистиллятом**) называют воду, очищенную от растворенных в ней веществ путем перегонки. Обычно ее получают из водопроводной воды с помощью специальных устройств – **дистилляторов**. Воду двойной очистки, получаемую перегонкой дистиллята, называют **бидистиллятом**.

Все растворы необходимо готовить на дистиллированной воде, в особых случаях – на бидистилляте!

Воду, очищенную с помощью синтетических ионообменных материалов, называют **деионизированной** и используют так же, как и дистиллированную.

1.6 Общие сведения о весах и правилах взвешивания

Для измерения массы используют **весы**, с помощью которых проводят **взвешивание**.

В лабораторной практике используют **технические (технохимические)** и **аналитические** весы.

Взвешивание на технических весах осуществляют с погрешностью $\pm 0,01$ г. На аналитических весах предельная нагрузка может составлять до 200 г и точность взвешивания до 0,0001 г.

Существуют различные конструкции технических и аналитических весов. С устройством и принципом действия некоторых из них можно ознакомиться в учебной литературе [1, 5].

Весы могут быть снабжены либо одной, либо двумя чашками. Если весы имеют две чашки, то на одну из них (**левую**) помещается взвешиваемый предмет, на другую (**правую**) – гирьки-разновесы. Весы с одной чашкой имеют полное механическое гиреналожение, а на чашку помещается взвешиваемый предмет. Окно индикации нагрузки обычно снабжено лампой подсветки с питанием от осветительной сети.

Комплект разновесов к аналитическим весам представляет собой специальный футляр с набором гирек различной массы, которая указана цифрами на каждой гирьке^{*)}.

Общую массу разновесов, размещенных на чашке весов, подсчитывают по пустым гнездам футляра, а также по массе гирек во время их переноса на свои места в футляре.

Основными характеристиками аналитических весов являются их **чувствительность** и **цена деления шкалы**.

Чувствительность определяется числом делений шкалы, на которые отклоняется стрелка весов при нагрузке массой 1 мг, и выражается в делениях шкалы на миллиграмм (дел/мг).

Ценой деления шкалы называют груз, необходимый для смещения стрелки шкалы на одно деление. Цена деления обратно пропорциональна чувствительности весов.

Весы снабжены **арретиром** (от фр. *arrêter* – останавливать) – приспособлением, с помощью которого весы приводятся в действие и снимается нагрузка с призм весов.

Точку равновесия ненагруженных весов называют **нулевой точкой**. Определение нулевой точки необходимо проводить перед началом каждого взвешивания!

Все взвешивания при выполнении конкретной работы следует проводить **на одних и тех же весах** с использованием **одного и того же набора гирек**, которые берут **только пинцетом**.

^{*)} Обычно в комплект входят гири массой от 1 до 100 г, иногда дополнительно – миллиграммовые разновесы массой от 10 до 500 мг.

Сыпучие и жидкие вещества взвешивают в сухой таре, которой могут служить **часовые стекла, химические стаканы, бюксы** и др. Летучие и гигроскопичные вещества нужно взвешивать в закрытых сосудах (бюксах, пикнометрах).

При взвешивании необходимо избегать раскачивания чашек весов.

Во время взвешивания нельзя облакачиваться на весы и консоль, на которой они установлены!

Нельзя взвешивать предметы, имеющие температуру, отличную от температуры помещения, в котором находятся весы!

Необходимо следить за чистотой разновесов и чашек весов!

На аналитических весах выполняют **точные** взвешивания предметов, примерная масса которых уже известна. Поэтому предварительно проводят **приближенное** взвешивание на технических весах с точностью до **0,01 г.** Для исключения влияния неблагоприятных факторов (сквозняки, влажность, резкие колебания температуры и др.) аналитические весы всегда размещают в специальном застекленном футляре-шкафе с дверцами.

Добавлять или убавлять взвешиваемое вещество следует вне шкафа весов.

1.7 Общие правила работы и техника безопасности в химической лаборатории

1. В химической лаборатории следует работать в халате. Запрещается находиться в лаборатории в верхней одежде или хранить ее там.
2. На лабораторных столах должны находиться только предметы, относящиеся к лабораторной работе; нельзя располагать сумки, портфели и другие посторонние предметы.
3. Методические пособия, рабочие тетради и другую необходимую учебную литературу следует оберегать от попадания на них воды и химических реактивов.
4. Проводить опыты следует с разрешения преподавателя и только те, которые предусмотрены планом лабораторных работ.

5. Необходимо внимательно читать надписи на этикетках, перед тем как взять какой-либо химический реактив.
6. Вещества нельзя брать руками, пробовать на вкус. Твердые реактивы берут шпателем или специальной ложечкой, жидкие – пипетками.
7. Наливать или насыпать реактивы следует только над лабораторным столом. Пролитые или рассыпанные реактивы немедленно удаляют по указанию преподавателя.
8. Нельзя оставлять открытыми склянки с жидкостями и сухими реактивами. Пробки, закрывающие склянки с растворами, нельзя класть на лабораторный стол.
9. Для опыта необходимо брать вещество или его раствор в количествах, указанных в методических указаниях или преподавателем. Оставшиеся вещества нельзя сыпать или сливать в сосуд, из которого они были взяты, а следует собирать в предназначенную для этого посуду.
10. Реактивы общего пользования нельзя уносить на свое рабочее место.
11. Определяя вещество по запаху, нельзя делать глубокого вдоха: осторожно направляйте к себе газ или пар рукой.
12. Необходимо правильно пользоваться нагревательными приборами и строго соблюдать правила безопасности при нагревании:
 - а) нагревайте жидкости только в небольшом объеме (не более $1/3$ объема сосуда);
 - б) отверстие открытого сосуда при нагревании в нем жидкости направляйте в сторону от себя и всех остальных, находящихся в лаборатории; не наклоняйтесь над нагреваемым сосудом;
 - в) после нагревания немедленно гасите пламя.
13. После выполнения опытов необходимо убрать свое рабочее место и сдать его дежурному по группе.
14. В химической лаборатории запрещается употреблять пищевые продукты
15. Участки кожи, на которые попал реактив, сначала **тщательно** промойте водой, затем обработайте нейтрализующим веществом:

- после *кислоты* – раствором пищевой соды (3–5% раствор NaHCO_3);
 - после *щелочи* – раствором уксусной кислоты (2–3% раствор CH_3COOH)
16. При термических ожогах промыть место ожога раствором перманганата калия KMnO_4 (10%) и наложить компресс из спиртового раствора таннина.
 17. **Берегите глаза от попадания химических реактивов!**
При попадании химического реактива в глаза следует их промыть большим количеством воды и немедленно обратиться к врачу.
 18. Места *порезов стеклом* промывают сильной струей воды, удаляют остатки стекла, обрабатывают рану спиртовым раствором йода или раствором пероксида водорода H_2O_2 (3%) и перевязывают стерильным бинтом.
 19. После оказания первой помощи пострадавшему необходимо немедленно обратиться в медицинское учреждение.

1.8 Математическая обработка результатов химического анализа

1.8.1 Точность числовых величин

Точностью измерений называют качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины.

Числа бывают точными и приближенными.

Точное число является результатом вычислений, в которых использовали только точные числа.

В частности, к точным числам относятся: число выполненных измерений, порядковый номер элемента в периодической системе элементов, валентность элемента, соотношение между кратными единицами измерений (например, 1 л = 1000 мл) и др. Точные числа встречаются сравнительно редко.

Приближенное число выражает данную величину не точно, а с некоторой погрешностью. К приближенным чис-

лам можно отнести результаты любого измерения, например массы, объема, температуры и др.

Результаты анализа записывают так, чтобы только *одна последняя цифра* была недостоверной.

Пример 1.

Масса равна 3,6 г – точность определения массы до 0,1 г. Последняя цифра “6” является недостоверной.

Масса равна 3,5725 г – точность определения массы до 0,0001 г. Последняя цифра “5” является недостоверной.

Точность результата, полученного путем вычислений с приближенными числами, зависит от точности этих чисел.

Результат не может быть более точным, чем *наименее* точное число, участвующее в вычислении.

Нет смысла вычислять конечный результат с большей точностью, чем это позволяют исходные данные. При необходимости получения более точных результатов следует использовать более точные методы анализа.

Если приближенное вычисление выполняется с большой степенью точности, то перед результатом ставится знак “равно” (=); в случае малой точности результата (при его округлении) ставится знак “приблизительно равно” (\approx).

Пример 2.

Вычислить относительную молекулярную массу (M_r) железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

$$M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{FeSO}_4) + 7 \cdot M_r(\text{H}_2\text{O})$$

В периодической системе найдем значения относительных атомных масс (A_r):

$$A_r(\text{Fe}) = 55,847; \quad A_r(\text{S}) = 32,066;$$

$$A_r(\text{O}) = 15,9994; \quad A_r(\text{H}) = 1,00794.$$

Наименее точными являются $A_r(\text{Fe})$ и $A_r(\text{S})$, измеренные до 0,001. Поэтому в рассчитанном значении $M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ следует оставить лишь три десятичных знака после запятой:

$$M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 55,847 + 32,066 + 4 \cdot 15,9994 + 7 \cdot (2 \cdot 1,00794 + 15,9994) = 278,01756 \approx 278,018$$

1.8.2 Значащие цифры и правила округления чисел

Результаты анализа следует выражать числами с обоснованным количеством **значащих цифр**.

Значащими являются все цифры десятичной записи числа, начиная с первой ненулевой слева.^{*)} Таким образом, **предшествующие нули**, то есть стоящие **левее** первой цифры, отличной от нуля, не являются значащими.

Пример 3.

Сколько значащих цифр содержат следующие числа:

0,0015; 0,001542?

Ответ. Первое число содержит две, а второе – четыре значащие цифры.

Пример 4.

Какие цифры являются значащими, а какие достоверными в следующих числах:

302; 3,02; 0,302; $3,02 \cdot 10^{-2}$?

Ответ. Каждое из приведенных чисел содержит три значащих цифры. Цифры 3 и 0 в каждом числе достоверны, последняя цифра (2) – недостоверна.

Особого внимания заслуживает обращение с **нулями**.

Если нули расположены между значащими цифрами, то они также являются значащими.

Пример 5.

150,008 – число содержит шесть значащих цифр.

Последующие нули (т.е. стоящие в конце числа) могут быть значащими или незначащими.

Для целых чисел количество значащих *последующих нолей* можно определить только при экспоненциальной форме записи.

^{*)} Иногда применяют более узкое понятие: значащими называют все достоверные цифры приближенного числа и первую из недостоверных.

Пример 6.

Определить количество значащих цифр при различных способах записи числа 300.

Ответ.

300,0 – 4 значащие цифры;

300 – количество значащих цифр неизвестно; значащими могут быть одна (3), две (30) или все три (300) цифры.

$3 \cdot 10^2$ – 1 значащая цифра;

$3,0 \cdot 10^2$ – 2 значащие цифры;

$3,00 \cdot 10^2$ – 3 значащие цифры.

При **умножении или делении** приближенных чисел окончательный результат должен иметь столько значащих цифр, сколько их имеет наименее точное число, участвующее в вычислении.

При **сложении или вычитании** приближенных чисел младший разряд результата должен соответствовать младшему разряду наименее точного числа, участвующего в вычислении.

Окончательный результат округляют до первой недостоверной цифры.

Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех математических действий.

Правила округления приближенных чисел:

- последнюю сохраняемую цифру **увеличивают на единицу**, если ближайшая отбрасываемая цифра больше 5 (*округление с увеличением*): $2,387 \approx 2,39$
- последнюю сохраняемую цифру **не изменяют**, если ближайшая отбрасываемая цифра меньше 5 (*округление с уменьшением*): $2,383 \approx 2,38$

Для упрощения вычислений можно использовать предварительное округление **до одинаковой точности**. В этом случае перед вычислением исходные числа желательно округлить по правилу **“запасной цифры”**, то есть таким образом, чтобы в них оставалось на одну значащую (“запасную”) цифру **больше**, чем в **наименее** точном числе. Это требуется для того, чтобы

уменьшить накопление погрешностей округления при проведении расчетов.

1.8.3 Классификация погрешностей измерений

Погрешностью измерения называют отклонение результата измерения от истинного значения определяемой величины.

Результаты аналитических определений всегда содержат некоторую погрешность. Оценка погрешности является составной частью химического анализа.

Необходимо уметь оценивать погрешности измерений, а также результатов, полученных на основе выполненных измерений. Только при этом условии можно делать правильные выводы из результатов химического анализа.

По способу вычисления различают *абсолютную* и *относительную* погрешность.

Абсолютная погрешность (Δx_i) – это разность между результатом измерения (x_i) и истинным значением измеряемой величины (μ):

$$\Delta x_i = x_i - \mu. \quad (1.2)$$

Абсолютную погрешность выражают в единицах измеряемой величины. Абсолютная погрешность имеет знак “+” или “–”, указывающий на завышение или занижение результата измерения.

Относительная погрешность (δ_i) – отношение абсолютной погрешности к истинному значению измеряемой величины:

$$\delta_i = \frac{\Delta x_i}{\mu}. \quad (1.3)$$

Это безразмерная величина, и ее обычно выражают в процентах:

$$\delta_{i,\%} = \frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100\%. \quad (1.4)$$

Относительная погрешность сохраняет знак абсолютной погрешности и позволяет оценить точность проведенных измерений.

Истинное значение измеряемой величины всегда неизвестно, так как любое практическое измерение дает лишь приближенное значение. Вместо истинного значения на практике обычно используют *среднее арифметическое* (\bar{x}) нескольких параллельных измерений, вычисляя его по формуле:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

где x_1, x_2, \dots, x_n – результаты отдельных измерений определяемой величины, n – число измерений.

В зависимости от характера причин, вызывающих неточность измерения, различают *грубые, систематические* и *случайные* погрешности.

Грубая погрешность (или *промах*) – погрешность, существенно превышающая ожидаемую при данных условиях величину.

Результат, содержащий грубую погрешность, резко отличается по значению от остальных измерений. Промахи обусловлены несоблюдением методики анализа и являются следствием грубых просчетов при его выполнении из-за небрежности или некомпетентности экспериментатора. Предсказать грубые погрешности невозможно. Они устраняются при повторном проведении измерений с соблюдением всех условий, предусмотренных методикой анализа.

Систематическая погрешность – это погрешность, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется.

Знак систематической погрешности от опыта к опыту остается постоянным, то есть систематическая погрешность только завышает или только занижает результат.

Систематические погрешности обусловлены постоянно действующими причинами, которые могут быть выявлены и устранены. Исключить систематические ошибки можно при проведении анализа в других условиях: например, поменять химические реактивы, измерительные приборы и т. п.

Случайная погрешность – это погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом.

Знак случайной погрешности в серии измерений не остается постоянным, он также изменяется случайным образом.

Причины случайных погрешностей многочисленны, их невозможно все учесть и исключить. Поэтому появление таких погрешностей обычно рассматривается как случайное событие: например, ошибки при считывании показаний приборов, установлении уровня раствора в бюретке на нулевое деление, резком изменении условий опыта, невнимательности и неопытности экспериментатора и т.п. Снизить величину случайной погрешности можно за счет увеличения числа измерений и последующей обработки результатов методами математической статистики.

На практике получают результаты, содержащие одновременно и случайные, и систематические погрешности, сумма которых является *общей погрешностью анализа*.

Глава 2 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ТИТРИМЕТРИЯ)

2.1 Сущность титриметрии

Титриметрический анализ (*титриметрия*), являющийся разделом количественного анализа, основан на точном измерении количества реагента^{*)}, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Метод разработан французским химиком Гей-Люссак (1778-1850 г). Ранее этот вид анализа называли *объемным*, поскольку в практике анализа наиболее распространенным способом измерения количества реагента являлось определение объема раствора, израсходованного на реакцию. В настоящее время наряду с измерением объема широко используется измерение и других величин (массы, концентрации, окислительно-восстановительного потенциала и др.).

В основе титриметрического анализа лежит **закон химических эквивалентов**: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, соответствующих их химическим эквивалентам:

$$\nu_1 = \nu_2, \quad (2.1)$$

где ν_1 и ν_2 – число молей эквивалентов реагирующих веществ 1 и 2.

Так как $\nu = c_n \cdot V$, где c_n – молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация), V – объем, то для растворов двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$c_{n1} \cdot V_1 = c_{n2} \cdot V_2. \quad (2.2)$$

Чаще всего количество реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом, находят по объему использованного раствора, концентрация которого должна быть известна с высокой точностью. Такой раствор называется **титрованным или стандартным** раствором. Также его называют **титрантом** или рабочим раствором.

^{*)} Под *реагентом* подразумевают твердое, жидкое или газообразное вещество, вступающее в реакцию с определяемым веществом

Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества называют **точкой эквивалентности** (ТЭ) или **точкой стехиометричности**. Таким образом, ТЭ является моментом окончания реакции между взаимодействующими веществами.

Титриметрический анализ выполняют путем *титрования*, то есть постепенного прибавления раствора титранта к раствору титруемого вещества до достижения ТЭ.

Главной целью титрования является как можно более точное установление ТЭ (момента окончания реакции)

Для фиксирования момента окончания титрования применяют либо вспомогательные вещества – **индикаторы**, либо **физико-химические методы**, использующие соответствующие измерительные приборы.

Установленный на практике момент окончания реакции называют **конечной точкой титрования** (КТТ), которая в принципе не совпадает с ТЭ вследствие наличия погрешностей в анализе.

Индикаторы – вспомогательные вещества, которые дают возможность с известной степенью достоверности установить КТТ по изменению их окраски или вызывают какой-либо другой наблюдаемый эффект.

В некоторых случаях КТТ устанавливают визуально по изменению окраски раствора одного из реагирующих веществ в момент окончания реакции, по появлению помутнения или по изменению окраски раствора, вызываемой образованием продукта реакции (*безиндикаторный метод*).

Таким образом, *на практике определяют* не ТЭ, а КТТ. При правильном выборе способа фиксации и условий титрования КТТ может приближаться к ТЭ. Чем больше разница между ТЭ и КТТ, тем больше погрешность титрования.

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны отвечать **следующим требованиям**:

- быть строго стехиометричными;
- протекать с высокой скоростью;

- протекать количественно, то есть константа равновесия должна иметь большие значения;
- должен существовать способ установления КТТ;
- должны отсутствовать побочные реакции;
- посторонние вещества, присутствующие в растворе, не должны мешать основной реакции.

К достоинствам титриметрического анализа относятся:

- высокая точность (относительная погрешность титриметрического метода 0,1-0,5%);
- быстрота выполнения;
- возможность определения как больших, так и сравнительно малых количеств веществ (концентрация определяемого вещества составляет 0,001–0,1 н.);
- возможность автоматизации процесса титрования.

2.2 Растворы в титриметрии

2.2.1 Классификация растворов

Растворы – это гомогенные системы переменного состава, находящиеся в состоянии химического равновесия и состоящие из растворенных веществ и растворителя.

В титриметрическом анализе используют растворы двух типов: **стандартные** и **стандартизированные**.

Стандартные (приготовленные, титрованные) **растворы** имеют точно известную концентрацию.

Для приготовления стандартных растворов могут быть использованы только те вещества, которые отвечают требованиям:

- являются химически чистыми;
- строго отвечают химической формуле;
- устойчивы как в чистом виде, так и в растворе;
- достаточно хорошо растворяются.

Стандартизированные (установленные) растворы имеют приблизительную, неточную концентрацию. Точную концентрацию стандартизированного раствора устанавливают титрованием с помощью соответствующего стандартного раствора, т.е. проводят процедуру **стандартизации** раствора.

2.2.2 Способы выражения состава раствора

Массовая доля ω – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора, выраженное в долях или процентах:

$$\omega = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} \cdot 100\%$$

где $m_{\text{в}}$ – масса растворенного вещества; $m_{\text{р}}$ – масса раствора.

Массовую долю используют для обозначения приближительного состава растворов. Для выражения точной концентрации применяют молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр вещества в растворе.

Молярная концентрация $C_{\text{М}}$ – отношение количества вещества, содержащегося в растворе, к объему этого раствора (моль/л):

$$C_{\text{М}} = \frac{\nu}{V_{\text{р}}} = \frac{m_{\text{в}}}{M \cdot V_{\text{р}}}$$

где ν – количество растворенного вещества, моль; $V_{\text{р}}$ – объем раствора, л; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Сокращенная форма записи молярной концентрации:

1 М НСl – одномолярный раствор соляной кислоты;

0,1 М НСl – децимолярный раствор соляной кислоты;

0,01 М НСl – сантимольный раствор соляной кислоты;

0,001 М НСl – миллимолярный раствор соляной кислоты.

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) $C_{\text{Н}}$ – отношение количества эквивалентов вещества в растворе к объему этого раствора (моль/л):

$$C_{\text{Н}} = \frac{\nu_{\text{э}}}{V_{\text{р}}} = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{э}} \cdot V_{\text{р}}}$$

где $\nu_{\text{э}}$ – количество эквивалентов вещества, моль; $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль.

Сокращенная форма записи молярной концентрации эквивалента (нормальной концентрации):

1н. НСl – однонормальный раствор соляной кислоты;

0,1н. НСl – децинормальный раствор соляной кислоты;

0,01н. HCl – санинормальный раствор соляной кислоты;
0,001н. HCl – миллинормальный раствор соляной кислоты.

Связь между молярной и нормальной концентрациями выражается следующим образом:

$$c_M = f \cdot c_N$$

где f – фактор эквивалентности, который равен доле молекулы (атома, иона), соответствующей одному эквиваленту.

Титр T – отношение массы (г) растворенного вещества к объему раствора (мл).

$$T = \frac{m_B}{V_P}$$

Связь между T и c_N определяется выражением:

$$T = \frac{c_N \cdot M_{\text{Э}}}{1000}$$

2.2.3 Приготовление растворов

Приготовление стандартных растворов.

Основной отличительной чертой стандартных растворов является их точная концентрация, поэтому для их приготовления используют точное оборудование. Объем раствора измеряют с помощью точной мерной посуды: **мерные колбы, мерные пипетки**. Массу вещества взвешивают **на аналитических весах** с точностью $\pm 0,0001$ г. Стандартные растворы можно приготовить:

- **по точной навеске** вещества, взятой (взвешенной) на аналитических весах;
- из **фиксаналов** (стандарт-титров), позволяющих ускорить приготовление растворов;
- **разбавлением** первичного стандартного раствора, такие растворы называют вторичным стандартом.

Приготовление стандартизированных растворов.

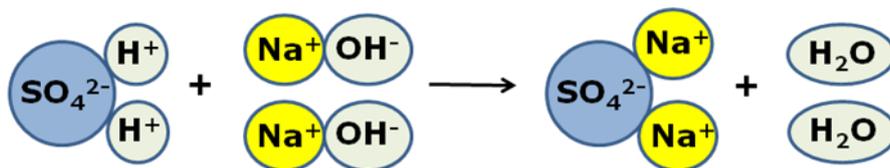
Для приготовления стандартизированных растворов не обязательно использовать точное оборудование, поэтому измерение объема производят с помощью **мерных цилиндров, мерных ста-**

канов, мензурок. Массу вещества достаточно взвесить с точностью $\pm 0,0001$ г *на технических весах.*

В целом приготовление раствора заключается в перенесении навески вещества или порции раствора в мерную посуду нужной вместимости и растворении (разбавлении) ее дистиллированной водой до метки на мерной посуде. Затем раствор тщательно перемешивают и переливают в склянку для хранения, обязательно подписывают склянку, указывая вещество и его концентрацию в растворе.

2.3 Задания для самостоятельной работы

Эквивалент – условная доля формульной единицы (атома, молекулы или иона), принимающая участие в образовании одной химической связи при протекании химической реакции.



При взаимодействии 1 молекулы H_2SO_4 с гидроксидом натрия она отщепляет 2 катиона водорода, т.е. расходует в реакции 2 единицы валентности. Значит, в одной молекуле H_2SO_4 содержится 2 эквивалента ($n = 2$).

f - фактор эквивалентности, доля молекулы, соответствующая 1 эквиваленту. В данной реакции $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$.

В реакциях обмена ионами:

$$f(\text{кислоты}) = \frac{1}{\text{основность}} \quad f(\text{основания}) = \frac{1}{\text{кислотность}}$$

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

Например: $f(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6}$

В окислительно-восстановительных реакциях:

$$f(\text{вещества}) = \frac{1}{\text{число } \bar{e}}$$

Например, в реакции: $2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO}$

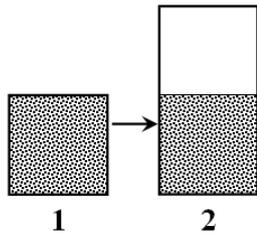
происходит обмен электронами: $\text{Ca} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}^{+2} \quad f(\text{Ca}) = \frac{1}{2}$

$\text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2} \quad f(\text{O}_2) = \frac{1}{4}$

Молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) $M_{\text{Э}}$ вычисляется по формуле:

$$M_{\text{Э}} = f \cdot M, \text{ где } M - \text{молярная масса вещества.}$$

При решении задач на разбавление растворов в основе расчетов лежит равенство массы m (или количества ν) вещества, которое переносят из концентрированного (1) раствора в разбавленный (2).



$$m_1 (\text{вещества}) = m_2 (\text{вещества})$$

$$v_1 (\text{вещества}) = v_2 (\text{вещества})$$

1-й тип задач: Если способы выражения концентрации 1-го и 2-го растворов совпадают, например, это молярная (или нормальная) концентрация, то выполняется равенство:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2.$$

2-й тип задач: Если концентрация одного раствора выражена массовой долей ω , а другого молярной (или нормальной) концентрацией, то для решения такой задачи нужно знать плотность 1-го раствора (d , г/мл).

Ход решения:

- находят массу вещества, которая содержится в каждом из растворов,

$$m_B = c_M \cdot V \cdot M$$

или

$$m_B = c_H \cdot V \cdot M_{\text{Э}}$$

- находят массовую долю 1-го раствора в справочнике, пользуясь таблицей «Плотности и концентрации растворов»

- находят массу 1-го раствора, в которой содержится найденная масса вещества,

$$m_P = m_B / \omega,$$

ω – в долях

- зная плотность 1-го раствора, находят его объем, который необходимо разбавить до заданного объема, чтобы получить данную концентрацию 2-го раствора.

$$V_P = m_P / d$$

Вариант 1

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

в) NH_3 в реакции $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Сколько граммов кристаллического $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 1.5 л 0.1н. раствора? Реактив используют в окислительно-восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равен 1.

3. Каковы нормальность и титр раствора хлорида калия, полученного растворением навески массой 0.7468 г в мерной колбе ёмкостью 0.5 л? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

4. Какова нормальная концентрация раствора карбоната натрия, полученного разбавлением 50 мл 2.150 М раствора до 1 л?

5. Сколько мл серной кислоты плотностью 1.125 г/мл потребуется для приготовления 0.5 л 0.05н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора кислоты узнать из справочника*)

Вариант 2

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) H_3PO_4 ; б) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; в) SO_2 в реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$.

2. Сколько граммов перманганата калия потребуется для приготовления 750 мл 0.05н. раствора? Реактив используют в окислительно-восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности KMnO_4 равен 1/5.

3. Каковы нормальность и титр раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением навески массой 2.4668 г в мерной колбе ёмкостью 1 л? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

4. Какова нормальная концентрация раствора серной кислоты, полученного разбавлением 10 мл 1.506 М раствора до 1 л?

5. Сколько мл гидроксида натрия плотностью 1.080 г/мл потребуется для приготовления 2.5 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Вариант 3

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) KOH ; б) $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; в) Cl_2 в реакции $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$.

2. Сколько граммов нитрата серебра потребуется для приготовления 250 мл 0.050н. раствора? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

3. Каковы нормальность и титр раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением навески массой 1.2410 г в мерной колбе ёмкостью 0,5 л? Реактив используют в окислительно-

восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равен 1.

4. Какова нормальная концентрация раствора гидроксида натрия, полученного разбавлением 25 мл 1,050 М раствора до 1 л?

5. Сколько мл азотной кислоты плотностью 1.060 г/мл потребуется для приготовления 0.5 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Вариант 4

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) CH_3COOH ; б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

в) Fe в реакции $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$.

2. Сколько граммов тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 250 мл 0.10н. раствора? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

3. Каковы нормальность и титр раствора иодида калия, полученного растворением навески массой 100.0 г в мерной колбе ёмкостью 1 л? Реактив используют в окислительно-восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности KI равен 1.

4. Какова нормальная концентрация раствора хлороводородной кислоты, полученного разбавлением 15 мл 2,250 М раствора до 1 л?

5. Сколько мл хлороводородной кислоты плотностью 1.040 г/мл потребуется для приготовления 2 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Вариант 5

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) HNO_3 ; б) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

в) N_2O в реакции $3\text{N}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Сколько граммов карбоната натрия потребуется для приготовления 500 мл 0.10н. раствора? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

3. Каковы нормальность и титр раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением навески массой 0.8570 г в мерной колбе ёмкостью 1 л? Реактив используют в окислительно-

восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равен $1/2$.

4. Какова нормальная концентрация раствора гидроксида калия, полученного разбавлением 5 мл 0.5500 М раствора до 0,1 л?

5. Сколько мл гидроксида калия плотностью 1.095 г/мл потребуется для приготовления 2.5 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Вариант 6

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) HCl ; б) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

в) Na_2SO_3 в реакции $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$.

2. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 250 мл 0.050н. раствора? Реактив используют в окислительно-восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равен $1/2$.

3. Каковы нормальность и титр раствора перманганата калия, полученного растворением навески массой 1.5910 г в мерной колбе ёмкостью 2 л? Реактив используют в окислительно-восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности KMnO_4 равен $1/5$.

4. Какова нормальная концентрация раствора нитрата натрия, полученного разбавлением 50 мл 1,015 М раствора до 0.25 л?

5. Сколько мл водного раствора аммиака плотностью 0.980 г/мл потребуется для приготовления 2 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Вариант 7

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) NH_4OH ; б) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; в) H_2 в реакции $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Сколько граммов $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 750 мл 0.050н. раствора? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

3. Каковы нормальность и титр раствора оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, полученного растворением навески массой 1.3260 г в мерной колбе ёмкостью 1 л? Реактив используют в окислитель-

но-восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равен $1/2$.

4. Какова нормальная концентрация раствора хлорида кальция, полученного разбавлением 5 мл 2.050 М раствора до 1 л?

5. Сколько мл серной кислоты плотностью 1.065 г/мл требуется для приготовления 0.5 л 0.05н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора кислоты узнать из справочника*)

Варианта 8

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

в) N_2O_3 в реакции $\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$.

2. Сколько граммов тиоцианата аммония NH_4SCN потребуется для приготовления 250 мл 0.050н. раствора? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

3. Каковы нормальность и титр раствора $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением навески массой 1.4210 г в мерной колбе ёмкостью 1 л? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

4. Какова нормальная концентрация раствора ортофосфорной кислоты, полученного разбавлением 50 мл 2.005 М раствора до 1 л?

5. Сколько мл гидроксида натрия плотностью 1.045 г/мл потребуется для приготовления 2.5 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Варианта 9

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) $\text{Al}(\text{OH})_3$; б) $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

в) С в реакции $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Сколько граммов щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 500 мл 0.10н. раствора? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

3. Каковы нормальность и титр раствора нитрата серебра, полученного растворением навески массой 2.1235 г в мерной колбе ёмкостью 0.5 л? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

4. Какова нормальная концентрация раствора хлорида алюминия, полученного разбавлением 10 мл 2.255 М раствора до 1 л?

5. Сколько мл азотной кислоты плотностью 1.035 г/мл потребуется для приготовления 0.5 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Вариант 10

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) H_3AsO_4 ; б) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

в) Cu в реакции $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Сколько граммов иодида калия потребуется для приготовления 100 мл 0.60н. раствора? Реактив используют в окислительно-восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности KI равен 1.

3. Каковы нормальность и титр раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением навески массой 9.5760 г в мерной колбе ёмкостью 0.25 л? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

4. Какова нормальная концентрация раствора уксусной кислоты, полученного разбавлением 10 мл 1.5080 М раствора до 1 л?

5. Сколько мл хлороводородной кислоты плотностью 1.020 г/мл потребуется для приготовления 2 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Вариант 11

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) H_2SeO_4 ; б) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; в) C в реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$.

2. Сколько граммов щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 100 мл 0.010н. раствора? Реактив используют в окислительно-восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равен 1/2.

3. Каковы нормальность и титр раствора карбоната натрия, полученного растворением навески массой 0.5160 г в мерной колбе ёмкостью 0.5 л? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

4. Какова нормальная концентрация раствора хлорида аммония, полученного разбавлением 20 мл 2.255 М раствора до 0.5 л?

5. Сколько мл гидроксида калия плотностью 1.050 г/мл потребуется для приготовления 2.5 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Вариант 12

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) H_2S ; б) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; в) KMnO_4 в реакции
 $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH}$.

2. Сколько граммов оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ потребуется для приготовления 250 мл 0.010н. раствора? Реактив используют в окислительно-восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равен 1/2.

3. Каковы нормальность и титр раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением навески массой 1, 5685 г в мерной колбе ёмкостью 0.5 л? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

4. Какова нормальная концентрация раствора иодида калия, полученного разбавлением 100 мл 1.250 М раствора до 0.5 л?

5. Сколько мл водного раствора аммиака плотностью 0.990 г/мл потребуется для приготовления 2 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Вариант 13

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; б) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
в) H_2SO_4 в реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HI} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

2. Сколько граммов щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 500 мл 0.10н. раствора? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

3. Каковы нормальность и титр раствора хлорида натрия, полученного растворением навески массой 0, 5844 г в мерной колбе ёмкостью 1 л? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

4. Какова нормальная концентрация раствора гидроксида бария, полученного разбавлением 2 мл 2.255 М раствора до 0.25 л?

5. Сколько мл серной кислоты плотностью 1.040 г/мл требуется для приготовления 0.5 л 0.05н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора кислоты узнать из справочника*)

Вариант 14

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) HI; б) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; в) I_2 в реакции $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{HI}$

2. Сколько граммов кристаллического $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ требуется для приготовления 0.5 л 0.01н. раствора? Реактив используют в окислительно-восстановительной аналитической реакции, фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равен 1.

3. Каковы нормальность и титр раствора нитрата натрия, полученного растворением навески массой 0, 1750 г в мерной колбе ёмкостью 1 л? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

4. Какова нормальная концентрация раствора азотной кислоты, полученного разбавлением 3 мл 2.050 М раствора до 0.1 л?

5. Сколько мл гидроксида натрия плотностью 1.025 г/мл потребуется для приготовления 2.5 л 0.10н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

Вариант 15

1. Вычислите молярную массу эквивалента для веществ:

а) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; б) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

в) C в реакции $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

2. Сколько граммов кристаллического $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ требуется для приготовления 0.25 л 0.02н. раствора? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

3. Каковы нормальность и титр раствора нитрата калия, полученного растворением навески массой 0, 3750 г в мерной колбе ёмкостью 1 л? Реактив используют в аналитической реакции обменного типа.

4. Какова нормальная концентрация раствора серной кислоты, полученного разбавлением 6 мл 2.50 М раствора до 0.25 л?

5. Сколько мл гидроксида натрия плотностью 1.025 г/мл потребуется для приготовления 5 л 0.250н. раствора? (*Концентрацию исходного раствора щелочи узнать из справочника*)

2.4 Лабораторные работы

Работа № 1 Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты

Реактивы:

Щавелевая кислота



Приборы:

Аналитические весы.

Технические весы.

Посуда:

Часовое стекло

Мерная колба (250 мл)

Воронка

Промывалка

Выполнение работы.

1. Рассчитать точную массу (навеску) щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора. Расчет проводят по формуле:

$$C_{\text{H}} = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{Э}} \cdot V_{\text{р}}}, \text{ моль/л}$$

где $m_{\text{в}}$ – масса $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г;

$M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г/моль;

$V_{\text{р}}$ – объем раствора, л.

Щавелевая кислота является двухосновной, поэтому молярная масса эквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна:

$$M_{\text{Э}} = \frac{1}{2} M, \text{ г/моль}$$

где M – молярная масса кристаллогидрата $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г/моль. При вычислениях атомную массу элементов округляют с точностью до сотых.

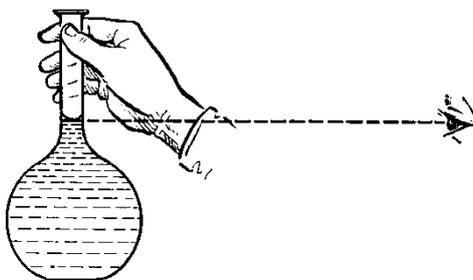
Таким образом, массу щавелевой кислоты находят по формуле:

$$m_{\text{в}} = C_{\text{H}} \cdot M_{\text{Э}} \cdot V_{\text{р}}, \text{ г.}$$

2. Взвешивание навески щавелевой кислоты проводят на часовом стекле, которое перед использованием отмывают от примесей и ополаскивают дистиллированной водой, а затем высушивают. Измерение массы часового стекла и стекла с навеской проводят на технических весах с точностью $\pm 0,01$ г и на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г.

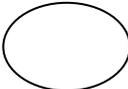
3. Приготовление раствора.

- Осторожно перенести навеску с часового стекла через воронку в мерную колбу. Диаметр воронки должен быть больше диаметра часового стекла.
- Тщательно обмыть часовое стекло над воронкой дистиллированной водой из промывалки, а затем поверхность воронки, начиная с ее краев. На эти процедуры должна быть израсходована вода в объеме, составляющем приблизительно половину объема мерной колбы.
- Содержимое мерной колбы осторожно перемешать кругообразными движениями до полного растворения щавелевой кислоты.
- Добавить в мерную колбу дистиллированной воды до метки. Последние порции воды прибавлять пипеткой до тех пор, пока вогнутый мениск своей нижней частью не сольется с линией метки, нанесенной на мерную колбу. При этом мерную колбу следует держать за верхнюю часть шейки (выше метки) так, чтобы метка находилась на уровне глаз.



- Если воды будет прилито больше, чем следует, то нужно вновь повторить весь процесс приготовления раствора.
- Отверстие мерной колбы закрыть пробкой и тщательно перемешать приготовленный раствор, переворачивая колбу вверх-вниз.
- Слянку для хранения раствора дважды ополоснуть небольшим количеством приготовленного раствора

щавелевой кислоты, перелить его в склянку, закрыть пробкой и прикрепить этикетку:

Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	
Концентрация $c_H = \dots$	
Фамилия, имя, отчество ...	
факультет, группа, дата ...	

4. Вычисления.

По результатам взвешивания проводят расчет титра T и молярной концентрации эквивалента c_H стандартного раствора щавелевой кислоты, используя формулы:

$$T = \frac{m_B}{V_P}, \text{ г/мл}$$
$$c_H = \frac{m_B}{M_{\text{Э}} \cdot V_P}, \text{ моль/л}$$

Величины титра и молярной концентрации эквивалента (нормальной концентрации) должны иметь **четыре значащие цифры**.

Работа № 2 Приготовление раствора гидроксида натрия

Реактивы.

Раствор гидроксида натрия

Приборы.

Ареометр

Посуда.

Мерные цилиндры (25 мл, 250 мл)

Мерные колбы (250 мл)

Выполнение работы.

1. Расчет массы гидроксида натрия (m_B , г), необходимого для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора производят используя формулу:

$$m_B = C_H \cdot M_{\text{Э}} \cdot V_P .$$

2. Для дальнейших вычислений необходимо определить плотность исходного раствора гидроксида натрия с помощью ареометра. Для этого в мерный цилиндр объемом 250 мл наливают раствор гидроксида натрия и опускают ареометр. Записывают величину плотности (d , г/см³) раствора гидроксида натрия. По таблице плотностей (см. Приложение) находят массовую долю (ω , %) гидроксида натрия в исходном растворе.

Вычисляют объём исходного раствора гидроксида натрия необходимого для приготовления раствора объемом 250 мл:

а) определяют массу исходного раствора m_P , в котором содержится рассчитанная масса гидроксида натрия:

$$m_P = \frac{m_B \cdot 100\%}{\omega} , \text{ г}$$

б) пересчитают массу исходного раствора NaOH на его объём:

$$V_P = \frac{m_P}{d} , \text{ мл}$$

3. Приготовление раствора NaOH.

С помощью мерного цилиндра вместимостью 25 мл отмерить рассчитанный объём исходного раствора NaOH ($V_{\text{исх. (р-ра)}}$, мл) и перенести его в мерный цилиндр объемом 250 мл. Долить в этот цилиндр дистиллированную воду до метки и перелить приготовленный раствор в склянку для хранения, прикрепив на нее соответствующую этикетку.

2.3 Методы титриметрического анализа

Титриметрические методы можно классифицировать по *типу химических реакций*, применяемых для определения веществ, и по *способам (приемам) титрования*.

В зависимости от *типа реакции*, используемой в титриметрическом анализе, различают следующие методы:

1. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации), основанное на реакции нейтрализации:



Этим методом определяют количество кислот, оснований, гидролизующихся солей, их смесей, а также решают ряд других задач, связанных с реакцией нейтрализации.

В кислотно-основном методе различают *ацидиметрию* и *алкалиметрию*.

Ацидиметрия – определение содержания веществ в растворе путем титрования раствором кислоты (титрование от “щелочи к кислоте”).

Алкалиметрия – определение содержания веществ в растворе путем титрования раствором щелочи (от “кислоты к щелочи”).

Конечную точку титрования устанавливают либо индикаторными, либо физико-химическими (инструментальными) методами. Инструментальные методы приобретают важное значение при титровании сильноокрашенных или мутных растворов.

2. Комплексометрическое титрование (комплексометрии), основанное на реакциях образования малодиссоциированных комплексов.

Этим методом количественно определяют различные катионы (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} и др.) и анионы (F^- , Cl^- , CN^- и др.), способные вступать в реакции комплексообразования.

Особое место в комплексометрическом титровании занимает *комплексонометрическое титрование (комплексонометрия)*,

хелатометрия), основанное на применении органических реагентов – *комплексонов*. Последние предоставляют собой аминокислоты и их производные и способны образовывать устойчивые комплексы с определяемыми ионами. Наиболее важным является применение комплексонов для титриметрического определения катионов металлов.

3. Окислительно-восстановительное титрование (редокс-метрия), основанное на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Данный вид титрования используют для количественного определения различных окислителей (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} , I_2 и др.) и восстановителей ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , Fe^{2+} и др.). К числу наиболее применяемых методов окислительно-восстановительного титрования относятся:

- а) *перманганатометрическое титрование (перманганатометрия)*, использующее в качестве титранта раствор перманганата калия KMnO_4 , выполняющего роль окислителя;
- б) *иодометрическое титрование (иодометрия)*, основанное на свойствах свободного иода I_2 как окислителя и иодид-иона I^- как восстановителя.

4. Осадительное титрование, основанное на реакциях образования малорастворимых соединений (осадков).

Наиболее широко применяют *аргентометрию*, основанную на применении стандартного раствора нитрата серебра AgNO_3 , образующего малорастворимые соединения с определяемыми ионами. Титрованием раствором AgNO_3 проводят количественное определение Cl^- и Br^- (метод Мора), Ag^+ и Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- (метод Фольгарда)

Каждый из указанных выше методов титрования имеет свои особенности, связанные с приготовлением и свойствами используемых растворов, погрешностями определения, способами фиксации КТТ и практическим применением, которые рассматриваются в соответствующих разделах.

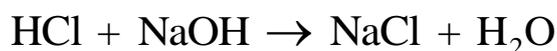
В зависимости от способа (приема) титрования различают:

Прямое титрование, при котором титрованный раствор (титрант) *непосредственно* приливают (по каплям) к раствору определяемого вещества.

Данный способ используют, если между реагентом в титрованном растворе и определяемым веществом непосредственно протекает химическая реакция, отвечающая требованиям к аналитическим реакциям для титриметрии (см. п. 2.1).

Пример:

Определение содержания HCl с помощью реагента NaOH:



Обратное титрование (титрование по остатку), заключающееся в титровании не самого определяемого вещества, а *остатка* прореагировавшего с ним реактива.

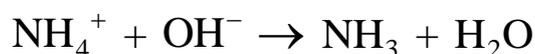
В этом случае используют два титрованных раствора разных реагентов. Сначала к исследуемому раствору добавляют *точно измеренный* объем раствора первого реагента, взятого заведомо в избытке, и реагирующего с определяемым веществом в эквивалентном количестве. Остаток (не вступившую в реакцию часть) первого реагента оттитровывают стандартным раствором второго реагента.

Обратное титрование используют, когда прямое титрование по каким-либо причинам затруднено или невозможно. В частности, если мала скорость реакции определяемого вещества с реагентом, имеются побочные процессы, невозможно подобрать соответствующий индикатор, или титрант непосредственно не взаимодействует с определяемым веществом.

Пример:

Определение содержания катиона аммония в растворе, содержащем хлорид аммония NH_4Cl .

К раствору добавляют точно известный объем стандартного раствора щелочи (NaOH), взятого в избытке:



Остаток не вступившей в реакцию щелочи оттитровывают стандартным раствором кислоты (HCl):



Заместительное титрование (титрование заместителя), основанное на образовании *продукта* стехиометрической реакции между определяемым веществом и вспомогательным реагентом.

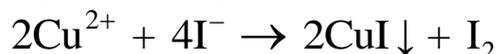
При этом концентрация вспомогательного вещества особого значения не имеет. Получающийся в результате в *эквивалентном* количестве продукт оттитровывают стандартным раствором подходящего реагента.

Титрование заместителя используют, если непосредственная реакция определяемого вещества с титрантом нестехиометрична, протекает медленно, определяемое вещество неустойчиво, трудно установить КТТ и т. д.

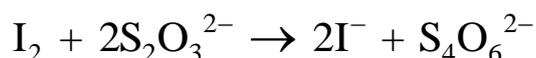
Пример:

Определение содержания меди в растворе с помощью вспомогательного реагента KI.

К определяемому раствору добавляют иодид калия:



Выделившийся в эквивалентном количестве йод I₂ оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия Na₂S₂O₃:



При выполнении анализов титрование проводят методом пипетирования и методом отдельных навесок.

В **методе пипетирования** титрованию подвергают определенный объем (*аликвоту*) приготовленного в мерной колбе исследуемого раствора, который помещают в титровальную колбу.

В **методе отдельных навесок** титрованию подвергают раствор, в котором растворена *точная навеска* исследуемого вещества, рассчитанная на *одно* титрование.

По сравнению с методом пипетирования метод отдельных навесок более трудоемкий, так как требует постоянных взвешиваний вещества, но и более точный вследствие отсутствия ошибок, связанных с измерением объема.

2.4. Кривые титрования

Важной характеристикой титриметрических методов являются **кривые титрования**, представляющие собой графическую зависимость какого-либо свойства раствора (связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта реакции) и изменяющегося в ходе титрования, от состава раствора. Различают **теоретические** кривые титрования и **экспериментальные**.

Теоретический расчет кривых титрования проводят по данным о константах равновесия реакций, протекающих при титровании, и об исходных концентрациях реагирующих веществ. На основании кривой титрования, построенной теоретически, судят о возможности проведения титрования с заданной точностью.

Экспериментальные кривые титрования получают, строя график зависимости какого-либо свойства системы (pH , оптическая плотность, диффузионный ток и т.д.), измеряемого в ходе титрования, от объема добавленного титранта.

По оси ординат обычно откладывают параметр системы, связанный с концентрацией вещества и меняющийся в ходе титрования. Если величина такого свойства в ходе титрования меняется на несколько порядков, то используют логарифм этой величины. По оси абсцисс откладывают объем добавленного титранта или **степень оттитрованности**, то есть отношение количества оттитрованного в данный момент вещества к исходному количеству этого вещества.

Кривые титрования помогают выбрать **индикатор**, наглядно проследить за **ходом титрования**, оценить **погрешность**. Кривая титрования является важнейшей количественной характеристикой процесса титрования. Общий вид кривых титрования представлен на рис 1.

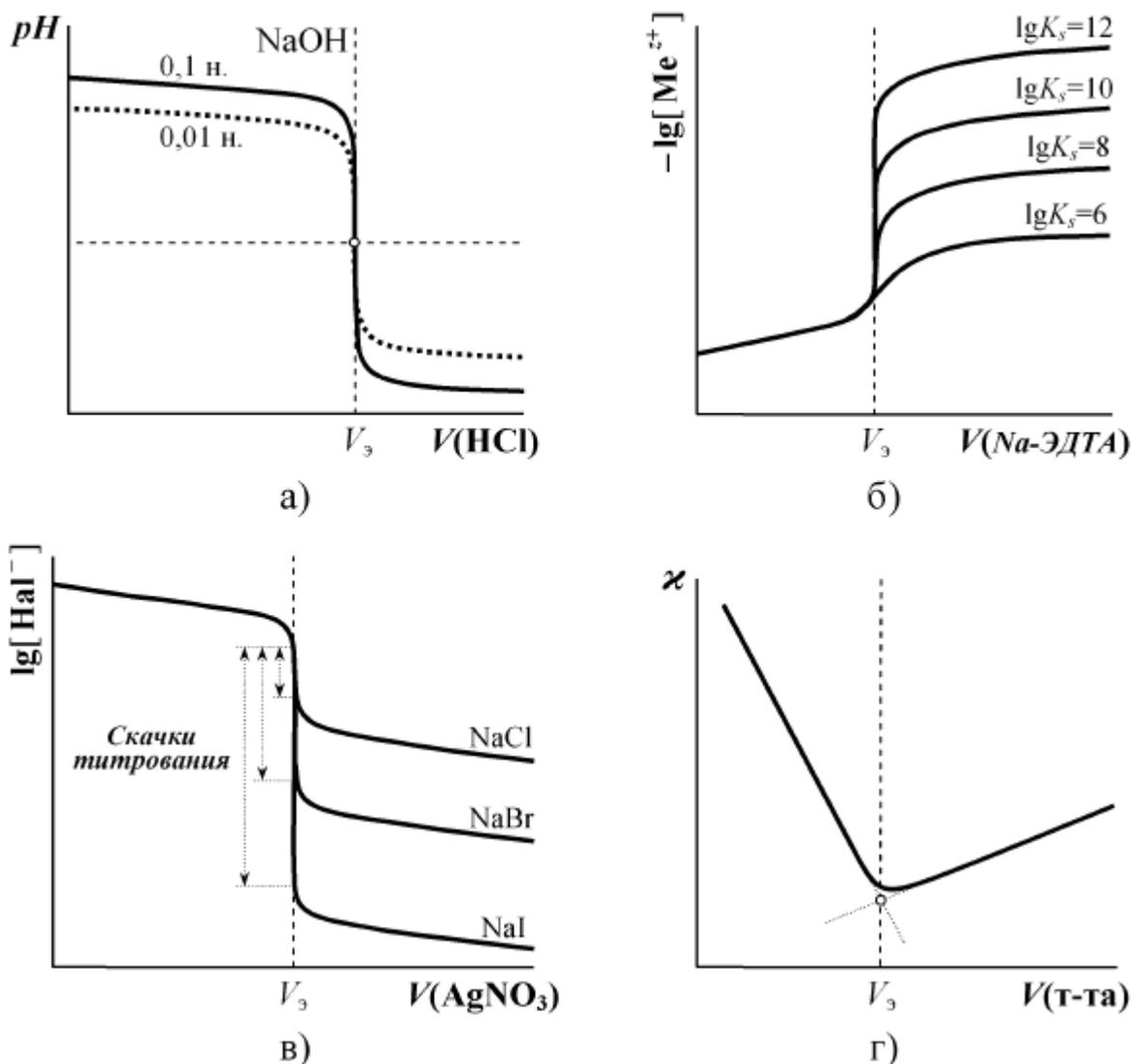


Рис.1 Примеры кривых титрования методами: а) нейтрализации, б) комплексонометрии, в) осаждения, г) кондуктометрии.

Кривая титрования содержит три участка:

1. От начала добавления титранта, вступающего в реакцию с титруемым веществом, и до прибавления 99,9% титранта. Это участок носит практически линейный характер, которому соответствует избыток титруемого вещества в растворе.

2. Добавление 99,9-100,1% титранта, которому соответствует резкий скачок логарифмического параметра (рис.1 а-в) или перегиб (рис.1 г) на кривой титрования.

Скачок титрования – это резкое изменение свойства раствора вблизи точки эквивалентности (т.е. вблизи 100% оттитрованности раствора).

3. От момента добавления 100,1% титранта и далее. Этому участку на кривой титрования соответствует избыток титранта в растворе.

Таким образом, эквивалентный объем титранта, соответствующий ТЭ, находится на кривой титрования в области скачка титрования и определяется с точностью $\pm 0,1\%$ от его величины.

Величина скачка титрования зависит от:

- концентрации используемых растворов – чем больше концентрация титранта и аналита, тем выше величина скачка титрования;
- константы равновесия реакции – чем выше константа равновесия (т.е. более необратима реакция), тем выше величина скачка титрования;
- температуры, которая оказывает влияние на константу равновесия реакции;

2.5. Условия титрования

Получение надежных результатов титриметрического анализа обеспечивается при строгом соблюдении **определенных условий** титрования:

Место проведения титрования должно быть тщательно подготовлено и хорошо освещено.

Используемая химическая посуда должна быть тщательно вымыта, а приборы точно откалиброваны перед началом титрования.

Применяемые химические реактивы, дистиллированная или деионизованная вода должны удовлетворять предъявляемым к ним требованиям во избежание получения искаженных результатов анализа.

Процесс титрования должен сопровождаться тщательным и непрерывным перемешиванием титруемого раствора (вручную или с помощью специальных мешалок).

Титрование должно завершаться быстро (в течение 5–10 минут) и протекать в строго контролируемых условиях (температура, pH и др.).

Выбранный способ (индикаторный или инструментальный) должен обеспечивать как можно более четкую и надежную фиксацию КТТ.

Титры применяемых стандартных растворов должны быть тщательно установлены или проверены перед титрованием.

При титровании следует применять тот же индикатор, что и при стандартизации рабочего раствора.

При использовании индикатора следует титровать до появления одного и того же оттенка окраски раствора.

Все параллельные титрования необходимо заканчивать в течение одного рабочего дня. Перенести параллельные титрования на следующий день возможно только при условии, что титры стандартных растворов не изменятся. В противном случае следует заново проверить титры этих растворов.

Контрольные вопросы

1. Какой стехиометрический закон лежит в основе титриметрического анализа?
2. Какие типы реакций используют в титриметрическом анализе и каковы требования к ним?
3. Что называют титрованием, титрантом, аликвотой?
4. Что такое точка эквивалентности и конечная точка титрования? Каковы методы определения КТТ?
5. Какие типы растворов используют в титриметрическом анализе? Как их приготавливают?
6. Какой раствор называют титрованным? В чем заключается процедура стандартизации раствора?
7. Какие требования предъявляются к веществам, используемым для приготовления стандартных растворов?
8. Как выражают концентрацию растворов в титриметрическом анализе? Сколько значащих цифр должны содержать численные значения этих концентраций?
9. Что называют эквивалентом, фактором эквивалентности, молярной массой эквивалента? Как определяют эти величины?

ны в реакциях кислотно-основного взаимодействия и в реакциях окисления-восстановления?

10. Что такое прямое, обратное и заместительное титрование? Что определяет выбор приема (способа) титрования?

11. Что называется кривой титрования? Для какой цели строят кривые титрования?

12. Перечислите основные условия, необходимые для проведения титрования.

Глава 3 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

3.1 Сущность кислотно-основного титрования

Кислотно-основное титрование основано на реакции *нейтрализации*, сопровождающейся образованием малодиссоциированных молекул воды:



или



В зависимости от выбора титранта (или порядка титрования) различают *ацидиметрию* и *алкалиметрию*.

Конечную точку титрования устанавливают либо индикаторными, либо физико-химическими (инструментальными) методами.

3.2 Кислотно-основные индикаторы (*pH*-индикаторы)

Для *визуального* определения КТТ используют *кислотно-основные индикаторы* (или *pH*-индикаторы), изменяющие свою окраску в зависимости от *pH* раствора. Известно более 200 кислотно-основных индикаторов. Все они являются органическими соединениями, проявляющими свойства слабых кислот или слабых оснований. Если индикатор-кислоту обозначить как *HInd*, то равновесие между его молекулярной (*HInd*) и ионной (*Ind⁻*) формами будет соответствовать следующему уравнению:



Для индикатора-основания *IndOH* аналогичное равновесие имеет вид:



Ионная и молекулярная формы индикатора имеют различную окраску. Различают *одноцветные* и *двухцветные* кислотно-основные индикаторы. У двухцветных обе формы окрашены, а у одноцветных – только одна. В табл. 1 приведены окраски различных форм некоторых индикаторов.

Таблица 1. Окраска некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Молекулярная форма	Анионная форма
<i>метиловый оранжевый</i>	красная	желтая
<i>метиловый красный</i>	красная	желтая
<i>фенолфталеин</i>	бесцветная	малиново-красная
<i>тимолфталеин</i>	бесцветная	синяя

Изменение окраски индикатора при изменении pH **ионная теория индикаторов**, предложенная Оствальдом, связывает со сдвигом равновесий диссоциации (1.1) и (1.2), направление которого определяется в соответствии с принципом Ле Шателье.

С понижением pH , то есть с увеличением концентрации ионов H^+ , равновесие (1.1) смещается **влево** и раствор приобретает окраску, свойственную молекулярной форме индикатора $HInd$.

При повышении pH , то есть при уменьшении кислотности, возрастает концентрация ионной формы индикатора Ind^- и равновесие (1.1) смещается **вправо**. При этом окраска раствора изменяется. Например, для индикатора фенолфталеина (см. табл.1) молекулярная форма – бесцветна, а ионная форма – окрашена в малиново-красный цвет. Индикатор меняет свою окраску в определенном интервале значений pH .

Область значений pH , в которой индикатор меняет свою окраску, называют **областью (интервалом) перехода окраски индикатора**. Принято считать, что изменение окраски индикатора становится визуально различимым при десятикратном превышении концентрации одной из форм индикатора над другой. В соответствии с этим условием интервал перехода окраски двухцветного индикатора можно оценить по формуле:

$$pH_{\text{пер}} = pK_{HInd} \pm 1, \quad (1.3)$$

где $pK_{HInd} = -\lg K_{HInd}$ – показатель константы диссоциации индикатора (K_{HInd}).

Согласно формуле (1.3), ширина интервала перехода любого индикатора составляет две единицы pH . В действительности эта величина может отличаться как в бóльшую, так и в меньшую сторону. Чем уже интервал перехода, тем ценнее индикатор. В табл. 2 приведены реальные значения области перехода (ΔpH) важнейших индикаторов и их окраска в пределах этой области. Изменение окраски индикаторов связано с изменением их структуры. Согласно *хромофорной теории* окраска индикатора обусловлена наличием в его молекуле *хромофорных групп* ($-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{C}=\text{O}$ и др.), которая усиливается присутствием *ауксохромных групп* ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ и др.).

В настоящее время две упомянутые теории индикаторов объединены в общую *ионно-хромофорную теорию*. Согласно этой теории, изменение окраски кислотно-основных индикаторов под влиянием pH обусловлено не только процессами диссоциации молекул индикаторов, но и внутримолекулярными перегруппировками, что приводит к одновременному равновесному существованию нескольких форм индикатора с различным химическим строением.

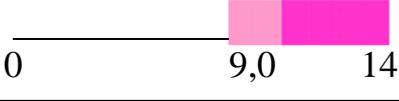
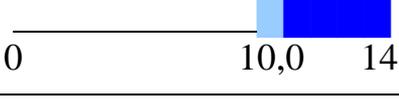
Титрование с индикатором проводят до отчетливого изменения окраски, которому соответствует определенное значение pH , лежащее внутри области перехода данного индикатора. Величину pH , при которой заканчивают титрование с данным индикатором, называют **показателем титрования** и обозначают символом pT .

Титрование с метиловым оранжевым и метиловым красным заканчивают в кислой среде, с фенолфталеином и тимолфталеином в щелочной среде (см. табл. 2). Показатель титрования обычно равен показателю константы диссоциации индикатора и соответствует середине интервала перехода индикатора. Поэтому соотношение (1.3) может быть записано иначе:

$$pH_{\text{пер}} = pT \pm 1. \quad (1.4)$$

Для целей кислотно-основного титрования обычно применяют сильно разбавленные водные, спиртовые, водно-спиртовые растворы индикаторов с массовой долей последних от 0,01 до 0,1%. Могут быть использованы и другие растворители.

Таблица 2. Характеристики основных кислотно-основных индикаторов

Индикатор	ΔpH , цвет индикатора	pT	Цвет индикатора при разном значении pH
<i>Метиловый оранжевый</i>	3,1 – 4,4 оранжевый	4,0	 0 4,0 14
<i>Метиловый красный</i>	4,4 – 6,2 оранжевый	5,5	 0 5,5 14
<i>Фенолфталеин</i>	8,0 – 10,0 розовый	9,0	 0 9,0 14
<i>Тимолфталеин</i>	9,4 – 10,6 голубой	10,0	 0 10,0 14

В практике химического анализа используют также смешанные индикаторы, представляющие собой смесь двух индикаторов или смесь индикатора и нейтрального красителя. Смешанные индикаторы дают возможность сделать переход окраски более отчетливым в относительно узких пределах pH , что увеличивает точность результатов титрования.

3.4 Фиксация конечной точки титрования

Процесс кислотно-основного титрования характеризуют *кривой титрования*, изображающей изменение величины pH титруемого раствора по мере приливания к нему раствора титранта (кислоты или щелочи).

В методах, основанных на реакциях кислотно-основного взаимодействия, кривые титрования обычно строят в координатах pH – *объем добавленного титранта*. Кривая титрования может быть получена экспериментально, с помощью специального прибора (pH -метра), или рассчитана теоретически. Для построения теоретической кривой титрования вычисляют величины pH растворов, соответствующие различным моментам титрования. При это используют формулы, выражающие значения кон-

центраций ионов водорода в нейтральной среде, в растворах кислот, оснований, гидролизующихся солей и в буферных смесях.

Фиксацию КТТ в методе кислотно-основного титрования обычно проводят с использованием индикаторов. В этом случае параметры скачка титрования должны совпадать с интервалом перехода окраски и показателем титрования индикатора.

Индикатор пригоден для данного титрования, если его показатель титрования лежит в пределах скачка рН на кривой титрования.

При визуальной фиксации КТТ точность результата зависит как от выбора *индикатора*, так и от *порядка титрования*, то есть порядка сливания растворов.

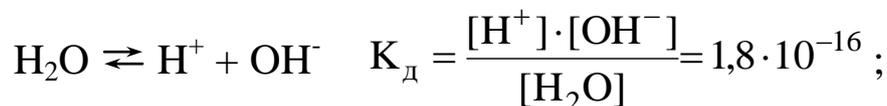
Так, в методе кислотно-основного титрования порядок сливания растворов обуславливает выбор подходящего индикатора – такого, переход окраски которого от последней капли титранта будет улавливаться глазом как можно точнее.

В связи с этим в методе *ацидиметрии* лучше выбрать индикатор метиловый оранжевый, так как от избыточной капли кислоты окраска индикатора изменяется *из желтой в оранжевую*, и этот переход воспринимается более отчетливо, чем обесцвечивание малинового раствора при титровании с фенолфталеином. Напротив, в методе *алкалиметрии* следует титровать с фенолфталеином, так как при этом *бесцветный раствор* в конце титрования приобретет *бледно-розовый* цвет, и такое изменение окраски визуально определяется точнее, чем от красной к оранжевой при использовании метилового оранжевого.

3.5 Задания для самостоятельной работы

Пояснения по решению задач:

1 задача. Диссоциация воды – обратимый процесс, глубину протекания которого характеризуют величиной константы диссоциации K_d :



$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ моль/л}$$

Учитывая числовые значения K_d и $[\text{H}_2\text{O}]$, получим:

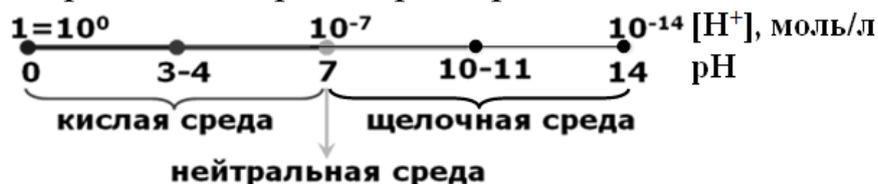
$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{- ионное произведение воды (при } 25^\circ\text{C),}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{- ионное произведение воды,}$$

где $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ – водородный показатель,

$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ – гидроксильный показатель.

Шкала pH водных растворов при 25°C :



2 задача. а). Равновесные концентрации ионов обозначают квадратными скобками, например: $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация катионов водорода, моль/л. Равновесная концентрация иона в растворе зависит от концентрации электролита и степени его диссоциации α :

$$[\text{H}^+] = c_n (\text{кислоты}) \cdot \alpha, \quad [\text{OH}^-] = c_n (\text{основания}) \cdot \alpha;$$

Для сильных электролитов $\alpha = 1$, для слабых $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$, где K – константа диссоциации слабого электролита.

б). Водородный показатель вычисляют по формулам:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad \text{– для кислот,}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] \quad \text{– для оснований.}$$

3-5 задачи. Титриметрический анализ основан на выполнении закона эквивалентов: *вещества реагируют друг с другом в количествах, равных их эквивалентам.* Для реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ выполняется равенство:

$$v_{\text{экв}}(A) = v_{\text{экв}}(B), \quad \text{т.к. } c_{\text{н}} = v_{\text{экв}} / V_{\text{р-ра}} \quad v_{\text{экв}} = c_{\text{н}} \cdot V_{\text{р-ра}}$$

$$c_{\text{н}}(A) \cdot V(A) = c_{\text{н}}(B) \cdot V(B)$$

При решении задач следует учитывать соотношения:

$$T = m_{\text{в-ва}} / V_{\text{р-ра}}, \quad \text{г/мл}; \quad c_{\text{н}} = m_{\text{в-ва}} / (M_{\text{э}} \cdot V_{\text{р-ра}}), \quad \text{моль/л.}$$

Вариант 1

1. а) Определите равновесную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в растворах сильных электролитов: 0,1М HCl, 0,01М NH_4OH , 0,005М $Ba(OH)_2$; б) Вычислите рН этих растворов.

2. Определите рН раствора и равновесные концентрации ионов водорода $[H^+]$ и гидроксид ионов $[OH^-]$, если $pOH = 9$. Укажите характер среды.

3. Вычислите нормальность и титр раствора серной кислоты, если на титрование её 6 мл расходуется 7,55 мл 0,1045н. раствора гидроксида натрия.

4. Какой объем 0,10н. соляной кислоты (титранта) израсходуется на титрование 8 мл 0,5н. раствора гидроксида калия? Можно ли использовать для титрования бюретку объемом 25 мл?

5. Какая масса соды содержится в 100 мл раствора, если на титрование его 10 мл расходуется 9,55 мл 0,1000н. раствора соляной кислоты?

Вариант 2

1. а) Определите равновесную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в растворах сильных электролитов: 0,05М H_2SO_4 ; 0,001М KOH; $5 \cdot 10^{-4}$ М $Ba(OH)_2$; б) Вычислите рН этих растворов

2. Определите рОН раствора и равновесные концентрации ионов водорода $[H^+]$ и гидроксид ионов $[OH^-]$, если $pH = 3$. Укажите характер среды.

3. Вычислите нормальность и титр раствора гидроксида натрия, если на титрование его 6 мл расходуется 7,55 мл 0,1045н. раствора соляной кислоты.

4. Какой объем 0,05н. азотной кислоты (титранта) израсходуется на титрование 5 мл 0,2н. раствора соды? Можно ли использовать для титрования бюретку объемом 25 мл?

5. Какая масса серной кислоты содержится в 1000 мл раствора, если на титрование его 5 мл расходуется 5,55 мл 0,1000н. раствора гидроксида натрия?

Вариант 3

1. Вычислите рН, рОН раствора и $[H^+]$, если равновесная концентрация гидроксид ионов $[OH^-]$ составляет $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Укажите характер среды.

2. а) Определите равновесную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в растворах сильных электролитов: 0,01М HNO_3 ; 0,1М $NaOH$; $5 \cdot 10^{-4}$ М H_2SO_4 ; б) Вычислите рН этих растворов.

3. Вычислите нормальность и титр раствора карбоната натрия, если на титрование его 10 мл расходуется 8,40 мл 0,1055н. раствора соляной кислоты.

4. Какой объем 0,10н. гидроксида калия (титранта) израсходуется на титрование 8 мл 0,2н. раствора щавелевой кислоты? Можно ли использовать для титрования бюретку объемом 25 мл?

5. Какая масса гидроксида натрия содержится в 200 мл раствора, если на титрование его 10 мл расходуется 10,55 мл 0,1000н. раствора соляной кислоты?

Вариант 4

1. Вычислите рН, рОН раствора и $[OH^-]$, если равновесная концентрация катионов водорода $[H^+]$ составляет $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Укажите характер среды.

2. а) Определите равновесную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в растворах сильных электролитов: 0,1М $HClO_4$; 0,01М $LiOH$; $5 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 ; б) Вычислите рН этих растворов.

3. Вычислите нормальность и титр раствора карбоната калия, если на титрование его 5 мл расходуется 10,15 мл 0,09887н. раствора соляной кислоты.

4. Какой объем 0,2н. гидроксида калия (титранта) израсходуется на титрование 10 мл 0,15н. раствора уксусной кислоты? Можно ли использовать для титрования бюретку объемом 25 мл?

5. Какая масса гидроксида бария содержится в 100 мл раствора, если на титрование его 10 мл расходуется 6,45 мл 0,0985н. раствора соляной кислоты?

Вариант 5

1. Вычислите $[H^+]$, $[OH^-]$ и рОН раствора, если рН = 11. Укажите характер среды.

2. а) Определите равновесную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в растворах сильных электролитов: 0,1М HI; 0,001М HBr; $5 \cdot 10^{-3}$ М Ba(OH)₂; б) Вычислите рН этих растворов.

3. Вычислите нормальность и титр раствора гидроксида калия, если на титрование его 10 мл расходуется 10,15 мл 0,09887н. раствора соляной кислоты.

4. Какой объем 0,05н. гидроксида калия (титранта) израсходуется на титрование 5 мл 0,15н. раствора уксусной кислоты? Можно ли использовать для титрования бюретку объемом 25 мл?

5. Какая масса карбоната калия содержится в 500 мл раствора, если на титрование его 10 мл расходуется 9,85 мл 0,1095н. раствора соляной кислоты?

Вариант 6

1. Вычислите $[H^+]$, $[OH^-]$ и рН раствора, если рОН = 4. Укажите характер среды.

2. а) Определите равновесную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в растворах сильных электролитов: 0,1М KOH; 0,01М LiOH; 0,5М H₂SO₄; б) Вычислите рН этих растворов.

3. Вычислите нормальность и титр раствора щавелевой кислоты, если на титрование её 10 мл расходуется 10,25 мл 0,09785н. раствора гидроксида натрия.

4. Какой объем 0,2н. азотной кислоты (титранта) израсходуется на титрование 15 мл 0,5н. раствора соды? Можно ли использовать для титрования бюретку объемом 25 мл?

5. Какая масса гидроксида калия содержится в 500 мл раствора, если на титрование его 10 мл расходуется 6,45 мл 0,0985н. раствора соляной кислоты?

Вариант 7

1. Вычислите рН, рОН раствора и $[\text{OH}^-]$, если равновесная концентрация катионов водорода $[\text{H}^+]$ составляет $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Укажите характер среды.

2. а) Определите равновесную концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ в растворах сильных электролитов: $1 \cdot 10^{-5}$ М НН; $1 \cdot 10^{-4}$ М КОН; $5 \cdot 10^{-4}$ М Ва(ОН)₂; б) Вычислите рН этих растворов.

3. Вычислите нормальность и титр раствора хлорной кислоты, если на титрование её 15 мл расходуется 15,15 мл 0,0997н. раствора гидроксида натрия.

4. Какой объем 0,05н. гидроксида калия (титранта) израсходуется на титрование 10 мл 0,15н. раствора уксусной кислоты? Можно ли использовать для титрования бюретку объемом 25 мл?

5. Какая масса фосфата калия содержится в 700 мл раствора, если на титрование его 10 мл расходуется 9,95 мл 0,1005н. раствора соляной кислоты?

Вариант 8

1. Вычислите рН, рОН раствора и $[\text{H}^+]$, если равновесная концентрация гидроксид ионов $[\text{OH}^-]$ составляет $1 \cdot 10^{-12}$ моль/л. Укажите характер среды.

2. а) Определите равновесную концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ в растворах сильных электролитов: $1 \cdot 10^{-5}$ М NaOH; 0,05М Са(ОН)₂; 0,05М Н₂SO₄; б) Вычислите рН этих растворов.

3. Вычислите нормальность и титр раствора ортофосфата натрия, если на титрование его 10 мл расходуется 10,45 мл 0,09985н. раствора соляной кислоты.

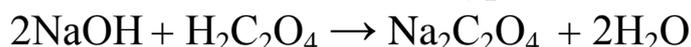
4. Какой объем 0,1н. соляной кислоты (титранта) израсходуется на титрование 20 мл 0,05н. раствора соды? Можно ли использовать для титрования бюретку объемом 25 мл?

5. Какая масса фосфата натрия содержится в 200 мл раствора, если на титрование его 10 мл расходуется 5,95 мл 0,0995н. раствора соляной кислоты?

3.6 Лабораторные работы

Работа № 3 Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте

Стандартизация раствора гидроксида натрия основана на титровании точного объема (*аликвоты*) стандартного раствора щавелевой кислоты раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина в соответствии с уравнением реакции:



Реактивы:

Стандартный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
Раствор NaOH .
Фенолфталеин,
0,1%-й спиртовой раствор.

Посуда:

Бюретка (25 мл).
Пипетка (10 мл).
Колба коническая (100 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Заполнить бюретку раствором щелочи. Для этого промыть бюретку дистиллированной водой. Два раза ополоснуть раствором титранта. Установить бюретку в штативе и заполнить титрантом. Удалить воздух из “носика” бюретки. Установить “нулевую” точку как показано на рис. 2а.
- Промыть мерную пипетку дистиллированной водой, два раза ополоснуть отмеряемым раствором. Отобрать пипеткой аликвоту стандартного раствора щавелевой кислоты, как показано на рис. 2б, и перенести ее в чистую коническую колбу для титрования. Добавить в колбу 1–2 капли фенолфталеина.
- Провести титрование. По мере приближения к КТТ замедлять титрование и закончить его при появлении *бледно-розовой окраски* раствора, не исчезающей в течение 15–20 секунд (при постоянном перемешивании). Отсчет объема титранта производить с точностью до **0,01** мл. Титрование повторять *до получения не менее трех сходящихся результатов* измерения объема титранта (**разница между**

наибольшим и наименьшим значениями не должна превышать 0,1 мл).

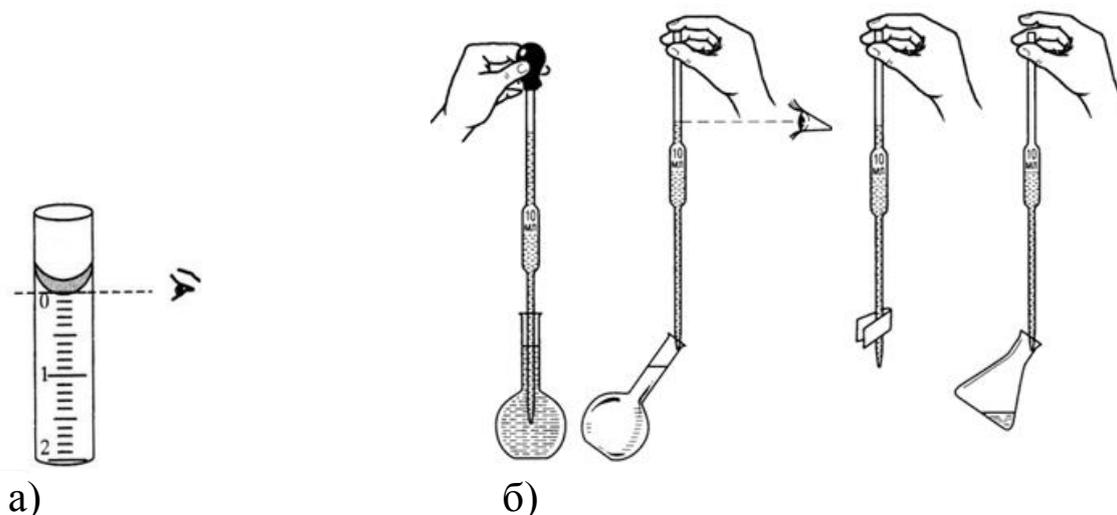


Рис. 2 Измерение объема раствора: а) по бюретке, б) мерной пипеткой

Все результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, мл	Объем титранта $V(\text{NaOH})$, мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Рассчитать величину среднего объема титранта как среднее арифметическое из сходящихся результатов титрования

$$V_{\text{ср.}}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n}, \text{ мл}$$

где $V_{\text{ср.}}$ – средний объем титранта; V_1, V_2, V_n – сходящиеся результаты измерения объема титранта; n – общее число сходящихся результатов.

Рассчитать молярную концентрацию эквивалента (нормальную концентрацию) раствора гидроксида натрия

$$c_{\text{н}}(\text{NaOH}) = \frac{c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{ср.}}(\text{NaOH})}, \text{ моль/л}$$

где $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – объем аликвоты раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

$c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – нормальная концентрация раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, рассчитанная в работе 1.

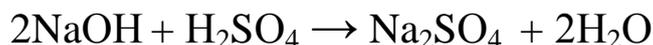
Рассчитать титр раствора гидроксида натрия

$$T(\text{NaOH}) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{NaOH}) \cdot c_{\text{н}}(\text{NaOH})}{1000}, \text{ г/мл}$$

где $M_{\text{Э}}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})$ – молярная масса эквивалента гидроксида натрия, г/моль.

**Работа № 4 Определение серной кислоты в растворе
(контрольная задача)**

Определение серной кислоты производят с помощью титрования стандартизированным (в работе 3) раствором гидроксида натрия:



Цель работы – определение массы серной кислоты H_2SO_4 в исследуемом растворе.

Реактивы:

Стандартизированный раствор
NaOH.

Фенолфталеин,
0,1%-й спиртовой раствор.

Посуда:

Бюретка (25 мл).

Колба коническая (100 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Заполнить бюретку раствором гидроксида натрия.
- Получить у преподавателя аликвоту раствора серной кислоты, к которой добавить 1–2 капли фенолфталеина.
- Провести титрование раствора серной кислоты раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 20–30 секунд. Титрование повторить до получения трех сходящихся величин объема титранта.

Все результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$, мл	Объем титранта $V(\text{NaOH})$, мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Рассчитать величину среднего объема титранта из сходящихся результатов титрования:

$$V_{\text{ср.}}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n}, \text{ мл}$$

Расчет массы серной кислоты проводят, рассчитав предварительно молярную массу эквивалента серной кислоты $M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ для данной реакции. Массу серной кислоты в аликвоте рассчитывают по формуле:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{V_{\text{ср.}}(\text{NaOH}) \cdot T(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{Э}}(\text{NaOH})}, \text{ г}$$

где $T(\text{NaOH})$ – титр раствора NaOH (г/мл), определенный в работе 3.

3. Расчет относительной погрешности.

Относительную погрешность определения массы серной кислоты в растворе вычисляют по формуле

$$\delta_{\%} = \frac{|m(\text{H}_2\text{SO}_4) - \mu|}{\mu} \cdot 100\%$$

где μ – истинное значение массы H_2SO_4 в исследуемой аликвоте (указывается преподавателем).

Работа № 5 Приготовление стандартизированного раствора хлороводородной (соляной) кислоты

1-й способ: разбавление исходного раствора

Реактивы:

Исходный раствор хлороводородной кислоты (раствор №1).

Приборы:

Ареометр.

Посуда:

Мерные цилиндры (25 мл, 250 мл).

Выполнение работы.

1. Расчет объема исходного раствора №1 V_1 (HCl), необходимого для приготовления V_2 (HCl) = 250 мл раствора №2 с концентрацией c_{H_2} (HCl) = 0,1н.

Определить плотность раствора №1 соляной кислоты с помощью ареометра. Для этого в мерный цилиндр объемом 250 мл налить исходный раствор и опустить в него ареометр. Записать измеренную величину плотности. По таблице плотностей (см. приложение) найти молярную концентрацию хлороводорода в исходном растворе c_{M1} (HCl).

Так как соляная кислота одноосновная, то нормальная и молярная концентрации ее раствора совпадают c_{H_2} (HCl) = c_{M2} (HCl). Вычислить объем раствора V_1 (HCl) используя соотношение:

$$c_{M1} \text{ (HCl)} \cdot V_1 \text{ (HCl)} = c_{M2} \text{ (HCl)} \cdot V_2 \text{ (HCl)}$$

2. Приготовление раствора.

С помощью мерного цилиндра объемом 25 мл отмерить рассчитанный объем исходного раствора V_1 (HCl) и перенести его в мерный цилиндр объемом 250 мл. Долить в этот цилиндр дистиллированную воду до метки, перемешать и перелить приготовленный раствор в склянку для хранения, прикрепив на нее соответствующую этикетку (см. п. 3 работы 1).

2-й способ: из фиксанала

Реактивы:

Фиксанал (стандарт-титр) хлороводородной кислоты.

Посуда:

Мерная колба (1000 мл).

Воронка диаметром 10 см.

Набор бойков.

Промывалка с дистиллированной водой.

Выполнение работы.

1. Подготовка к работе.

Отмыть всю используемую посуду и ампулу с веществом водопроводной водой и оплоснуть 2-3 раза дистиллированной водой.

2. Приготовление раствора.

Вставить в горло мерной колбы (1) воронку (2), в воронку поместить боёк (3). Аккуратно разбить фиксанал (4) снизу о боёк в воронке как показано на рис.3. С помощью второго бойка (3') разбить ампулу сверху. Тщательно промыть и оплоснуть ампулу, бойки и воронку дистиллированной водой из промывалки (6). Долить дистиллированную воду в колбу до метки (5), перемешать раствор и перелить в склянку для хранения, прикрепив на нее соответствующую этикетку.

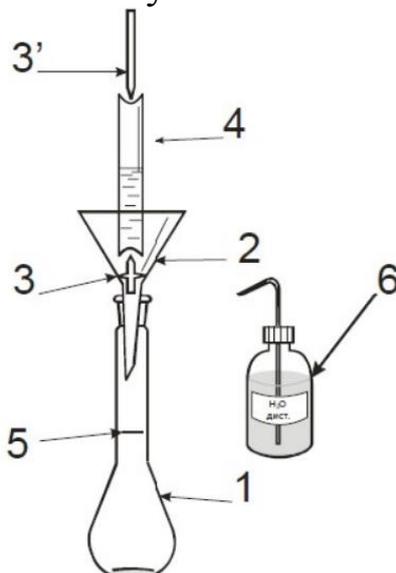
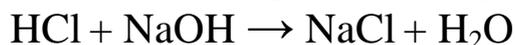


Рис. 3 Приготовление раствора из фиксанала

Работа № 6 Стандартизация раствора хлороводородной (соляной) кислоты

Стандартизация раствора соляной кислоты производится титрованием аликвоты стандартного раствора гидроксида натрия раствором HCl в присутствии метилового оранжевого (метилоранжа) в соответствии с уравнением реакции:



Реактивы:

Стандартизованный раствор NaOH

Стандартизуемый раствор HCl

Метилоранжевый,
0,1%-й водный раствор

Посуда:

Бюретка (25 мл).

Пипетка (10 мл).

Колба коническая
(100 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Бюретку заполнить раствором хлороводородной кислоты. Установить “нулевую” точку.
- Отобрать пипеткой аликвоту стандартного раствора гидроксида натрия и перенести ее в коническую колбу для титрования объемом 100 мл. Добавить 1 каплю раствора индикатора – метилового оранжевого.
- Титрование проводить до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Для повышения точности можно применять титрование со “свидетелем”. Титрование повторить до получения трех сходящихся результатов.

Все результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты V(NaOH), мл	Объем титранта V(HCl), мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Рассчитать величину среднего объема титранта из сходящихся результатов титрования

$$V_{\text{ср.}}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n}, \text{ мл}$$

Рассчитать нормальную концентрацию раствора соляной кислоты

$$c_{\text{н}}(\text{HCl}) = \frac{c_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_{\text{ср.}}(\text{HCl})}, \text{ моль/л}$$

где $V(\text{NaOH})$ – объем аликвоты раствора NaOH; $c_{\text{н}}(\text{NaOH})$ – нормальная концентрация стандартизированного раствора NaOH.

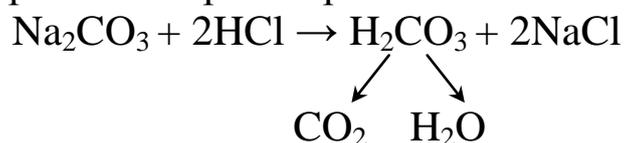
Вычислить титр раствора соляной кислоты

$$T(\text{HCl}) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{HCl}) \cdot c_{\text{н}}(\text{HCl})}{1000}, \text{ г/мл}$$

где $M_{\text{Э}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl})$ – молярная масса эквивалента соляной кислоты, г/моль.

Работа № 7 Определение карбоната натрия в растворе (контрольная задача)

Определение карбоната натрия производят путем титрования стандартизированным раствором соляной кислоты



Цель работы – определение массы карбоната натрия Na_2CO_3 в исследуемом растворе.

Реактивы:

Стандартизированный раствор HCl .

Метилоранжевый,

0,1%-й водный раствор.

Посуда:

Бюретка (25 мл).

Пипетка (10 мл).

Колба коническая (100 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Заполнить бюретку стандартизированным раствором соляной кислоты.
- Получить у преподавателя аликвоту раствора карбоната натрия и добавить к ней 1 каплю индикатора – метилового оранжевого.
- Титрование проводить до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Титрование повторить до получения трех сходящихся результатов.

Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, мл	Объем титранта $V(\text{HCl})$, мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Рассчитать величину среднего объема титранта $V_{\text{ср.}}(\text{HCl})$ из сходящихся результатов титрования.

Рассчитать молярную массу эквивалента $M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ для данной реакции. Массу карбоната натрия в исследуемом растворе вычислить по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{V_{\text{ср.}}(\text{HCl}) \cdot T(\text{HCl}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M_{\text{Э}}(\text{HCl})}, \text{ г}$$

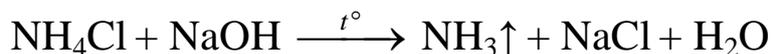
где $T(\text{HCl})$ – титр стандартизованного раствора соляной кислоты, определенный в работе 6.

3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы карбоната натрия в исследуемой аликвоте проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

Работа № 8 Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования

К раствору соли аммония прибавляют точно отмеренный объем титрованного раствора гидроксида натрия, взятого в избытке. Смесь нагревают до полного удаления аммиака



Остаток гидроксида натрия, не вступившего в реакцию, титруют раствором HCl в присутствии метилового оранжевого. По разности между исходным и оттитрованным количеством щелочи вычисляют количество NaOH, вступившего в реакцию.

Реактивы:

Стандартизированный раствор HCl.
Стандартизированный раствор NaOH.
Раствор NH₄Cl, 0,1 н.
Метилоранжевый, 0,1%-й водный раствор.
Лакмусовая бумага, красная.

Посуда:

Бюретка (25 мл).
Мерная пипетка (10 мл).
Колба коническая (100 мл).
Водяная баня.

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Бюретку заполнить стандартизированным раствором хлороводородной кислоты.
- Отобрать пипеткой аликвоту (10 мл) приготовленного раствора хлорида аммония, перенести его в коническую колбу для титрования и добавить 20 мл стандартизированного раствора гидроксида натрия (0,1 н.).
- Нагреть содержимое колбы на водяной бане до полного удаления аммиака. Проверяют полноту удаления с помощью влажной красной лакмусовой бумажки, внесенной в выделяющиеся пары (окраска лакмусовой бумаги не должна изменяться).
- Раствор охладить, добавить 1–2 капли метилового оранжевого и титровать раствором хлороводородной кислоты до появления оранжевой окраски.

Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем щелочи $V(\text{NaOH})$, мл	Объем кислоты (титранта) $V(\text{HCl})$, мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Рассчитать величину среднего объема раствора хлороводородной кислоты $V_{\text{ср.}}(\text{HCl})$, пошедшей на титрование.

Вычислить массу аммиака в анализируемом растворе

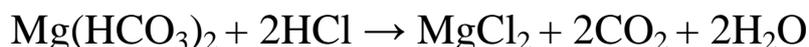
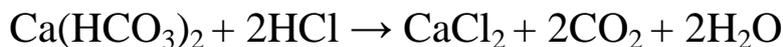
$$m(\text{NH}_3) = (c_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})) \cdot M_{\text{Э}}(\text{NH}_3)$$

, г

где $c_{\text{н}}(\text{NaOH})$ и $c_{\text{н}}(\text{HCl})$ – нормальность растворов щелочи и кислоты соответственно, моль/л; $V(\text{NaOH})$ – объем раствора щелочи добавленный к раствору NH_4Cl , мл; $V(\text{HCl})$ – объем раствора кислоты, затраченный на титрование, мл; $M_{\text{Э}}(\text{NH}_3)$ – молярная масса эквивалента аммиака, г/моль.

Работа № 9 Определение карбонатной жесткости воды

Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых гидрокарбонатов, в основном кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Определение основано на реакциях:



или в ионной форме:



Реактивы:

Стандартизированный раствор HCl .
Метилловый оранжевый,
0,1%-й водный раствор.

Посуда:

Бюретка (25 мл).
Мерный цилиндр (100 мл).
Колба коническая
(250 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Бюретку заполнить стандартизированным раствором хлороводородной кислоты.
- Мерным цилиндром отмерить 100 мл *водопроводной* воды и перенести ее в коническую колбу для титрования *объемом 250 мл*, прибавить 3-5 капель метилового оранжевого.
- Титрование проводить до изменения желтой окраски раствора на оранжевую.

Результаты титрования занести в таблицу

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{воды})$, мл	Объем титранта $V(\text{HCl})$, мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Рассчитать средний объем раствора соляной кислоты $V_{\text{ср.}}(\text{HCl})$, пошедшей на титрование.

Карбонатную жесткость воды вычислить по формуле:

$$J_{\text{карб.}} = \frac{c_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ср.}}(\text{HCl})}{V(\text{воды})} \cdot 1000, \text{ ммоль/л}$$

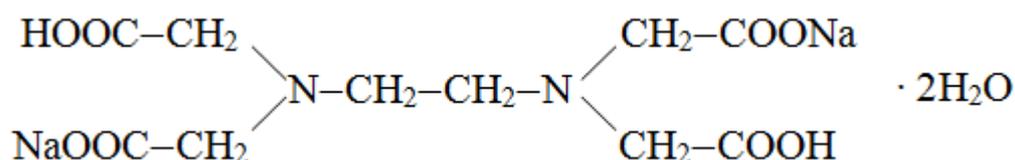
Контрольные вопросы

1. В чем сущность кислотно-основного титрования?
2. Что такое кислотно-основные индикаторы и какова их химическая природа?
3. В чем заключается сущность ионно-хромофорной теории индикаторов? Что такое хромофоры и ауксохромы?
4. Что называют областью перехода и показателем титрования индикатора?
5. Что представляет собой кривая кислотно-основного титрования и для чего ее используют?
6. Что называют скачком титрования и какие факторы влияют на его величину?
7. Как выбирают индикатор в кислотно-основном титровании?
8. Как влияет порядок титрования растворов на выбор индикатора в кислотно-основном титровании?
9. Что такое временная жесткость воды и как она определяется?
10. Какие основные типы ошибок характерны для кислотно-основного титрования?

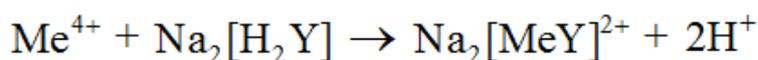
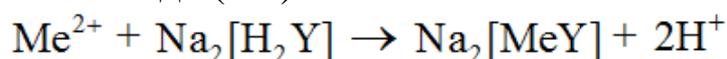
Глава 4 КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ)

4.1 Сущность комплексонометрии

Комплексонометрическое титрование (комплексонометрия, хелатометрия) основано на реакциях образования прочных комплексных соединений между катионами металлов, являющихся комплексообразователями и хелатообразующими органическими соединениями, называемыми комплексонами. Комплексоны – это аминополикарбоновые кислоты и их соли. Важнейшим представителем комплексонов является этилендиаминтетраацетат натрия (комплексон III, трилон Б), сокращенно обозначаемый как Na-ЭДТА или $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$:



Комплексные соединения, образуемые при взаимодействии катионов металлов с комплексонами, называют комплексонатами. В комплексе III шесть донорных атомов: два атома азота и четыре атома кислорода (по одному в каждой карбоксильной группе). В связи с этим в большинстве комплексонатов трилон Б является гексадентатным лигандом. При взаимодействии трилона Б с двух-, трех- и четырехзарядными катионами металлов образуются соединения с эквимольным отношением комплексообразователя и лиганда (1:1):



Более высокая прочность комплексонатов по сравнению с комплексными соединениями, построенными с участием монодентатных лигандов, обусловлена тем, что катион металла входит в состав хелатных циклов.

4.2 Индикаторы в комплексонометрии

При комплексонометрическом титровании конечную точку титрования обычно устанавливают с помощью *металлоиндикаторов*, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения. Наиболее применимы индикаторы, представляющие собой органические соединения с собственной окраской, которая обусловлена наличием в их молекулах хромофорных групп. При образовании комплексных соединений с катионами металлов такие индикаторы изменяют свою окраску и называются *металлохромными*. К числу наиболее распространенных металлохромных индикаторов относятся *хромоген черный специальный* (эриохром черный Т) и *мурексид*, окраска которых зависит от pH раствора.

Хромоген черный с катионами металлов образует комплексные соединения, главным образом, красного цвета, поэтому его используют для титрования при pH выше 7, где преобладает синяя анионная форма индикатора.

Мурексид в щелочной среде с катионами металлов образует интенсивно окрашенные комплексы розового цвета (с ионами Ca^{2+}) и желтого цвета (с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). Анионы индикатора мурексида имеют сине-фиолетовую окраску.

При титровании трилоном Б окрашенные комплексы катионов металлов с металлоиндикаторами разрушаются. Ионы металлов связываются трилоном Б в более устойчивые и неокрашенные комплексные соединения, а анионы индикатора переходят в раствор, сообщая ему собственную окраску.

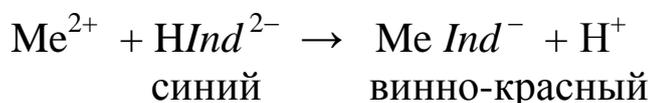
Металлоиндикаторы используют в виде их твердой смеси с наполнителем (NaCl , Na_2SO_4) в соотношении 1:100 (по массе), растертой до пылеобразного состояния.

4.3 Лабораторные работы

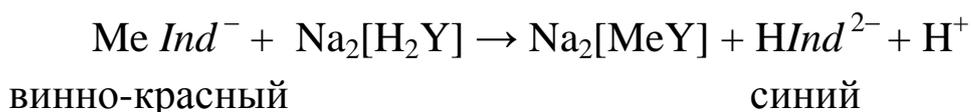
Работа № 10 Определение общей жесткости воды

Общая жесткость воды в основном обусловлена наличием в ней солей кальция и магния: гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов, нитратов и др.

Комплексонометрическое определение общей жесткости проводят с индикатором *хромогеном черным*. Анион этого индикатора, обозначаемый как HInd^{2-} , имеет в щелочной среде *синюю* окраску. С двухзарядными катионами магния и кальция (Me^{2+}) хромоген черный образует комплексы *винно-красного* цвета:



Константы устойчивости комплексов хромогена черного с катионами магния и кальция имеют значения порядка 10^7 - 10^8 . При титровании эти комплексы разрушаются и образуются более устойчивые бесцветные комплексы катионов магния и кальция с трилоном Б ($\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$). Константы устойчивости комплексов катионов магния и кальция с трилоном Б имеют порядок 10^8 - 10^9 , т.е. в 10 раз больше, чем у комплексов Me Ind^{-} . В точке эквивалентности винно-красная окраска раствора изменяется на синюю вследствие накопления анионов индикатора HInd^{2-} :



Образование комплексов магния и кальция происходит в щелочной среде, поэтому титрование проводят в интервале $\text{pH}=9$ - 10 . Для поддержания данного значения pH используют аммиачный буферный раствор.

Реактивы:

Трилон Б, 0,05 н. раствор.
Аммиачный буферный раствор.
Хромоген черный.

Посуда:

Бюретка (25 мл).
Колба коническая (250 мл).
Мерные цилиндры
(10 мл, 100 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Бюретку заполнить раствором трилона Б.
- Мерным цилиндром отмерить 100 мл водопроводной воды и перенести ее в титровальную колбу объемом 250 мл, добавить 6 мл аммиачного буферного раствора, также измеренного мерным цилиндром. Внести в титровальную колбу **хромоген черный** (на кончике шпателя). Тщательно размешать до полного растворения частиц индикатора.
- Титровать воду раствором трилона Б до изменения окраски из винно-красной в фиолетовую, а далее медленно по каплям (тщательно перемешивая) до перехода фиолетовой окраски в синюю. Титрование лучше проводить в присутствии “свидетеля”.

Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{воды})$, мл	Объем титранта $V(\text{трилона Б})$, мл
1		
2		
3		
п		

2. Вычисления.

Рассчитать величину среднего объема раствора титранта $V_{\text{ср.}}$ (трилона Б), пошедшего на титрование.

Общую жесткость воды вычислить по формуле:

$$J_{\text{общ.}} = \frac{c_{\text{н}} (\text{трилона Б}) \cdot V_{\text{ср.}} (\text{трилона Б})}{V (\text{воды})} \cdot 1000, \text{ ммоль/л}$$

Постоянную жесткость воды рассчитать как разность между общей и найденной ранее карбонатной жесткостью (см. работу 10) по формуле:

$$J_{\text{пост.}} = J_{\text{общ.}} - J_{\text{карб.}}, \text{ ммоль/л.}$$

2. Вычисления.

Рассчитать величину среднего объема раствора титранта $V_{\text{ср.}}$ (трилона Б), пошедшего на титрование.

Содержание кальция в водопроводной воде вычислить по формуле:

$$Ж_{\text{Ca}} = \frac{c_{\text{н}} (\text{трилона Б}) \cdot V_{\text{ср.}} (\text{трилона Б})}{V (\text{воды})} \cdot 1000, \text{ ммоль/л}$$

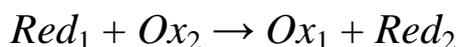
Контрольные вопросы

1. В чем сущность комплексометрического титрования?
2. Что такое комплексоны и для чего они применяются? Что такое трилон Б?
3. Как устанавливают конечную точку титрования в комплексометрии? Что такое металлоиндикаторы?
4. Почему в комплексометрии большое значение имеет рН раствора?
5. В чем заключается метод определения общей жесткости воды с помощью комплексона III?

Глава 5 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСМЕТРИЯ)

5.1 Сущность окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительное титрование (*редокс-метрия*) основано на реакциях, сопровождающихся переходом электронов от вещества-восстановителя к веществу-окислителю. Простейшую окислительно-восстановительную реакцию можно представить схемой взаимодействия веществ 1 и 2:



где Ox_1 , Red_1 , Ox_2 и Red_2 – соответственно окисленные и восстановленные формы первого и второго вещества.

Восстановленная форма первого вещества Red_1 , отдавая электроны, переходит в окисленную форму того же вещества Ox_1 . Обе эти формы образуют единую **окислительно-восстановительную пару (редокс-пару)** Ox_1/Red_1 .

Окисленная форма второго вещества Ox_2 , принимая электроны, переходит в восстановленную форму Red_2 того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару Ox_2/Red_2 . В любой окислительно-восстановительной реакции как минимум участвуют две редокс-пары.

Окислители и восстановители, а, следовательно, и окислительно-восстановительные пары различаются между собой по силе, то есть по химической активности. Сильные окислители обладают резко выраженным свойством присоединять электроны, которые они способны отнимать у восстановителей, в том числе и сравнительно слабых, то есть отдающих свои электроны с трудом. У слабых окислителей способность присоединять электроны выражена значительно слабее. Поэтому такие окислители могут окислять только более сильные восстановители, то есть легко отдающие свои электроны.

Количественной характеристикой химической активности окислительно-восстановительных пар является величина **окислительно-восстановительного потенциала (редокс-потенциала)**. Редокс-потенциал (E) равен электродвижущей силе (ЭДС)

гальванического элемента, составленного из некоторого электрода сравнения и соответствующей редокс-пары.

Редокс-потенциал, измеренный по отношению к *стандартному водородному электроду*^{*)}, называют **стандартным окислительно-восстановительным потенциалом** (E°). Потенциал стандартного водородного электрода принимают равным 0 В.

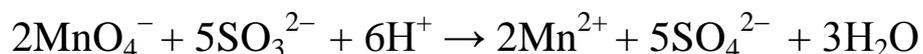
По величине E° оценивают химическую активность окислительно-восстановительных пар: чем меньше стандартный редокс-потенциал данной пары, тем более сильным восстановителем является ее восстановленная форма и более слабым окислителем является ее окисленная форма. Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых редокс-пар приведены в приложении.

Окислители с бóльшим потенциалом способны окислять любой из восстановителей с меньшим потенциалом. Точно также восстановители с меньшим потенциалом способны восстанавливать окислители с бóльшим потенциалом.

Отсюда следует, что окислительно-восстановительные реакции протекают в направлении образования менее активных окислителей и восстановителей по сравнению с исходными.

Пример.

Согласно справочным данным в кислой среде $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,52$ В и $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,17$ В. Следовательно, ионы MnO_4^- могут окислять ионы SO_3^{2-} в соответствии с уравнением реакции, идущей в направлении



В процессе окислительно-восстановительного титрования происходит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы за счет изменения соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм.

^{*)} Редокс-пара $2\text{H}^+/\text{H}_2$ при стандартных условиях: $[\text{H}^+] = 1$ моль/л, $p(\text{H}_2) = 101,3$ кПа, $T = 298$ К.

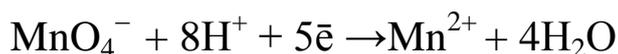
Для обнаружения конечной точки титрования в редоксметрии используют:

- безиндикаторное титрование – визуально, по исчезновению или появлению собственной окраски титранта или титруемого вещества;
- окислительно-восстановительные или специфические индикаторы;
- инструментальные методы.

5.2. Методы окислительно-восстановительного титрования

5.2.1. Перманганатометрическое титрование (перманганатометрия)

Перманганатометрический метод основан на реакции перманганата калия с восстановителями, преимущественно в кислой среде:



Рабочие растворы перманганата калия готовят из кристаллического KMnO_4 . Стандартизацию проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или ее соли – оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

В качестве титранта всегда используют раствор KMnO_4 . Интенсивность окраски перманганата калия позволяет фиксировать конечную точку титрования по появлению избытка титранта в титруемом растворе, которому соответствует слабо розовая окраска.

5.2.2. Иодометрическое титрование (иодометрия)

В основе иодометрического титрования лежит полуреакция



В титриметрических методах используют окислительные свойства свободного молекулярного иода I_2 и восстановительные – иодид-иона I^- . Свободный иод титруют раствором восстановителя – тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в соответствии с уравнением реакции



КТТ устанавливают с помощью индикатора – *раствора крахмала* – по исчезновению синей окраски, принадлежащей

соединению, образуемому крахмалом со свободным иодом. Чувствительность этой реакции очень высока. Индикатор добавляют вблизи КТТ, когда раствор иода приобретает слабожелтую окраску.

В качестве рабочих растворов в иодометрии используют водные растворы иода и тиосульфата натрия. Свободный иод обладает летучестью и малорастворим в воде. Поэтому навеску I_2 растворяют в водном растворе иодида калия KI. Образующийся комплексный ион I_3^- стабилизирует молекулярный иод. Растворы хранят при комнатной температуре в темных склянках с плотно притертой пробкой, так как на свету, при нагревании свободный иод способен окисляться кислородом. Титр раствора иода необходимо устанавливать непосредственно перед его использованием.

Растворы тиосульфата натрия готовят растворением навески кристаллогидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Стандартизируют растворы по перманганату калия, иоду, дихромату калия и лригим окислителям еженедельно.

Иодометрическое титрование желательно проводить при пониженной температуре, чтобы избежать потерь иода из-за его летучести.

Титрование нельзя проводить в щелочной среде, так как при этом снижается содержание свободного иода из-за протекания побочных реакций.

Работа № 12 Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте

Стандартизацию раствора перманганата калия производят титрованием стандартного раствора щавелевой кислоты раствором KMnO_4 в кислой среде по схеме:



Задание:

Подобрать стехиометрические коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярную массу эквивалента перманганата калия.

Реактивы:

Стандартный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,
0,01 н.

Стандартизуемый раствор KMnO_4 .
Серная кислота, 20% раствор
(разбавление 1:4).

Посуда:

Бюретка (25 мл).

Пипетка (10 мл).

Мерный цилиндр
(10 мл).

Колба коническая
термостойкая (100 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Заполнить бюретку раствором перманганата калия.
- Пипеткой взять аликвоту стандартного раствора щавелевой кислоты и поместить в колбу для титрования. Отмерить мерным цилиндром 4 мл раствора серной кислоты (1:4) и добавить в титровальную колбу.
- Содержимое колбы нагреть до температуры 70–80°C до выделения паров (**но не кипятить!**).
- Титровать **горячий** раствор щавелевой кислоты раствором перманганата калия до появления **бледно-розовой** окраски, не исчезающей в течение 1–2 минут.
- Объем раствора титранта отсчитывать по **верхнему** краю мениска, если его нижняя поверхность видна плохо.

Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, мл	Объем титранта $V(\text{KMnO}_4)$, мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Рассчитать средний объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование.

Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора перманганата калия по формулам:

$$c_{\text{н}} (\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{н}} (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{ср.}} (\text{KMnO}_4)}, \text{ моль/л}$$

$$T (\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{н}} (\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}} (\text{KMnO}_4)}{1000}, \text{ г/мл}$$

где $M_{\text{Э}} (\text{KMnO}_4)$ – молярная масса эквивалента перманганата калия (г/моль) в кислой среде.

Работа № 13 Определение железа в растворе соли Мора (контрольная задача)

Соль Мора представляет собой двойную соль состава $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Определение железа в растворе соли Мора основано на окислении ионов Fe^{2+} перманганат-ионами. Реакция с KMnO_4 протекает по схеме



Задание:

Подобрать стехиометрические коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярные массы эквивалента перманганата калия и железа.

Цель работы – определение массы железа в исследуемом растворе соли Мора.

Реактивы:

Стандартизированный раствор KMnO_4 .
Раствор соли Мора
Серная кислота,
20% раствор (1:4).

Посуда:

Бюретка (25 мл).
Мерный цилиндр
(10 мл).
Колба коническая
(100 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование

- Бюретку заполнить стандартизированным раствором перманганата калия (работа № 12).
- Получить у преподавателя аликвоту раствора соли Мора, добавить с помощью мерного цилиндра 4 мл раствора серной кислоты (1:4) и титровать раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски.

Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{соли Мора})$, мл	Объем титранта $V(\text{KMnO}_4)$, мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Вычислить средний объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование.

Массу железа в растворе соли Мора рассчитать двумя способами:

1) рассчитав предварительно молярные массы эквивалента перманганата калия $M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)$ и железа $M_{\text{Э}}(\text{Fe})$ для данной реакции:

$$m(\text{Fe}) = \frac{V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4) \cdot T(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe})}{M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)}, \text{ г}$$

где $T(\text{KMnO}_4)$ – титр раствора перманганата калия, определенный в работе 14;

2) предварительно рассчитав титр раствора перманганата калия по определяемому веществу $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$:

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = \frac{T(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe})}{M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)}, \text{ г/мл}$$

$$m(\text{Fe}) = T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) \cdot V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4), \text{ г.}$$

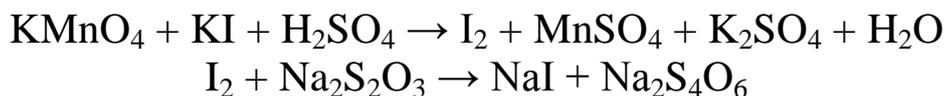
3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы железа в растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

.

Работа 14 Стандартизация раствора тиосульфата натрия по перманганату калия

Стандартизация раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ проводится по перманганату калия методом замещения, в основе которого лежат следующие реакции:



Задание:

Подобрать коэффициенты к данным реакциям и рассчитать молярные массы эквивалента перманганата калия $M_{\text{Э}}$ (KMnO_4) и тиосульфата натрия $M_{\text{Э}}$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Реактивы:

Стандартизированный раствор KMnO_4 .

Стандартизируемый раствор

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Иодид калия, 10% раствор.

Серная кислота, 20% раствор (1:4).

Крахмал, 5% водный раствор, свежеприготовленный.

Посуда:

Бюретка (25 мл).

Пипетка (20 мл).

Мерные цилиндры (10 и 50 мл).

Колба коническая (100 мл).

Часовое стекло.

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Бюретку заполнить раствором тиосульфата натрия.
- Отмерить пипеткой аликвоту раствора перманганата калия и поместить его в титровальную колбу. С помощью мерного цилиндра отмерить 4 мл раствора (1:4) серной кислоты и 4 мл 10% раствора иодида калия и добавить их в колбу для титрования.
- Приготовленную в титровальной колбе смесь перемешать, накрыть отверстие колбы часовым стеклом и оставить на 5 минут в темном месте для завершения реакции. Затем с помощью мерного цилиндра добавить в титровальную колбу 25 мл дистиллированной воды и хорошо перемешать.
- Титрование проводить до перехода темно-бурой окраски раствора в *бледно-желтую*, после чего прибавить 10 капель раствора крахмала и *продолжить* титрование, пока

синяя окраска раствора не исчезнет от одной капли титранта (окраска не должна появляться вновь в течение 1–2 минут).

Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{KMnO}_4)$, мл	Объем титранта $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Рассчитать величину среднего объема раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование.

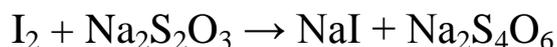
Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора тиосульфата натрия:

$$c_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}, \text{ моль/л}$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000}, \text{ г/мл}$$

Работа 15 Определение свободного иода в растворе (контрольная задача)

Титрование свободного иода в растворе основано на реакции, протекающей по схеме:



Задание:

Подобрать коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярные массы эквивалента молекулярного иода и тиосульфата натрия M_3 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Цель работы – определение массы свободного иода в исследуемом растворе.

Реактивы:

Стандартизированный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
Крахмал, 5% водный раствор, свежеприготовленный.

Посуда:

Бюретка (25 мл).
Мерный цилиндр (50 мл).
Колба коническая (100 мл).

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Бюретку заполнить раствором тиосульфата натрия.
- Получить у преподавателя аликвоту раствора иода, добавить с помощью мерного цилиндра 25 мл дистиллированной воды, перемешать содержимое колбы.
- Титровать раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Затем в титровальную колбу добавить 10 капель раствора крахмала и продолжить титрование до исчезновения синей окраски.

Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{I}_2)$, мл	Объем титранта $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Рассчитать величину среднего объема раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование.

Массу иода в растворе рассчитать двумя способами:

1) рассчитав предварительно молярные массы эквивалента тиосульфата натрия $M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ и молекулярного иода $M_{\text{Э}}(\text{I}_2)$ для данной реакции

$$m(\text{I}_2) = \frac{V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{I}_2)}{M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}, \text{ г}$$

где $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – титр раствора тиосульфата натрия, определенный в работе 14;

2) предварительно рассчитав титр раствора тиосульфата натрия по определяемому веществу $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2)$:

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{I}_2)}{M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}, \text{ г/мл}$$

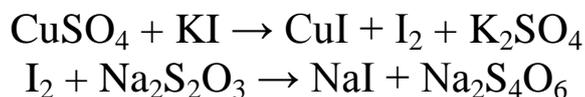
$$m(\text{I}_2) = T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2) \cdot V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{ г.}$$

3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы иода в растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

Работа 16 Определение меди в растворе сульфата меди (II) (контрольная задача)

Определение меди в растворе сульфата меди (II) CuSO_4 выполняется методом замещения, в основе которого лежат реакции:



Задание:

Подобрать коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярные массы эквивалента тиосульфата натрия и меди.

Цель работы – определение массы меди в исследуемом растворе.

Реактивы:

Стандартизированный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Иодид калия, 10% раствор.
Крахмал, 5% водный раствор, свежеприготовленный.

Посуда:

Бюретка (25 мл).
Мерные цилиндры (10 и 50 мл).
Колба коническая (100 мл).
Часовое стекло.

Выполнение работы.

1. Титрование.

- Бюретку заполнить раствором тиосульфата натрия.
- Получить у преподавателя аликвоту раствора сульфата меди (II), добавить с помощью мерного цилиндра 4 мл 10% раствора KI, накрыть отверстие колбы часовым стеклом и оставить на 5 минут в темном месте для завершения реакции. Затем добавить в колбу 25 мл дистиллированной воды и хорошо перемешать.
- Титровать раствором тиосульфата натрия до перехода темно-бурой окраски раствора в бледно-желтую, после чего прибавить 10 капель раствора крахмала и продолжить титрование, пока синяя окраска раствора не исчезнет от одной капли титранта.

Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{CuSO}_4)$, мл	Объем титранта $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл
1		
2		
3		
n		

2. Вычисления.

Рассчитать величину среднего объема раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование.

Вычислить массу меди в растворе, предварительно рассчитав молярные массы эквивалента тиосульфата натрия и меди для данной реакции

$$m(\text{Cu}) = \frac{V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Cu})}{M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}, \text{ г}$$

где $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – титр раствора тиосульфата натрия, определенный в работе 14.

3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы меди в растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

Контрольные вопросы

1. Что такое окислительно-восстановительное титрование?
2. Что называют перманганатометрией?
3. Почему растворы перманганата калия нельзя использовать сразу после приготовления? Что происходит с этими растворами при хранении? Привести уравнения соответствующих реакций.

4. Какие вещества используют для стандартизации растворов перманганата калия? Привести уравнения соответствующих химических реакций и определить молярную массу эквивалента перманганата калия.
5. Почему в химическом анализе реакции окисления перманганатом калия проводят, как правило, в кислой среде?
6. Как устанавливают конечную точку титрования в перманганатометрии?
7. Приведите примеры перманганатометрических титрований в кислой среде. Почему при перманганатометрическом титровании оксалат-ионов рекомендуется нагревать анализируемый раствор?
8. На чем основано иодометрическое титрование? Какой способ титрования используют в иодометрии?
9. Как устанавливают конечную точку титрования в иодометрии?
10. Перечислите условия, которые необходимо соблюдать при иодометрическом титровании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т.А.Большова и др. Под ред. Ю.А.Золотова Основы аналитической химии. Т. 1 ВПО Академия 2012
2. Т.А.Большова и др. Под ред. Ю.А.Золотова Основы аналитической химии. Т. 2 ВПО Академия 2012
3. Ткаченко С. В., Соколова С. А. Аналитическая химия. Химические методы анализа ВГАУ 2015
<http://catalog.vsau.ru/elib/books/b107265.pdf>
4. Валова (Копылова) В.Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа Изд.-торговая корпорация "Дашков и К" 2013
<URL:<http://znanium.com/go.php?id=430507>>
5. Ткаченко, С. В. Аналитическая химия. Химические методы анализа : [учебное пособие] : для студентов биологического профиля / С. В. Ткаченко, С. А. Соколова ; Воронежский государственный аграрный университет .— Воронеж : Воронежский государственный аграрный университет, 2015 .— 189 с. : ил. — Библиогр.: с. 167-168 .— <URL:<http://catalog.vsau.ru/elib/books/b107265.pdf>>
6. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа. Дрофа. 2009
7. [Гуськова, В. П.](#) Аналитическая химия: расчеты в количественном анализе [электронный ресурс] : / Гуськова В.П., Сизова Л.С., Мельченко Г.Г., Юнникова Н.В. — Москва : КемТИПП (Кемеровский технологический институт пищевой промышленности), 2010
<URL:http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=4593>.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1. Плотность водных растворов кислот, щелочей и аммиака (при 20°C), г/см³

Массовая доля, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
2	1,012	1,009	1,008	1,016	0,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,033	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,028	1,048	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,065	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,082	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,100	1,131	0,950
14	1,195	1,078	1,068	1,118	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,137	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,156	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,176	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,196	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,217	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,240	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,263	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,286	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,310	1,349	-
34	1,252	1,207	1,169	1,334	1,370	-
36	1,268	1,221	1,179	1,358	1,390	-
38	1,284	1,234	1,189	1,384	1,410	-
40	1,303	1,246	-	1,411	1,430	-
42	1,321	1,259	-	1,437	1,449	-
44	1,338	1,272	-	1,460	1,469	-
46	1,357	1,285	-	1,485	1,487	-
48	1,376	1,298	-	1,511	1,507	-
50	1,395	1,310	-	1,538	1,525	-
52	1,415	1,322	-	1,564	-	-
54	1,435	1,334	-	1,590	-	-
56	1,456	1,345	-	1,616	-	-
58	1,477	1,356	-	-	-	-
60	1,498	1,367	-	-	-	-

62	1,520	1,377	-	-	-	-
64	1,542	1,387	-	-	-	-
66	1,565	1,396	-	-	-	-
68	1,587	1,405	-	-	-	-
70	1,611	1,413	-	-	-	-
72	1,634	1,422	-	-	-	-
74	1,657	1,430	-	-	-	-
76	1,681	1,438	-	-	-	-

Таблица 2. Плотность и концентрации водных растворов хлороводородной кислоты (при 20°C), г/см³

Плотность при 20 °С г/см ³	Концентрация HCl		Плотность при 20 °С г/см ³	Концентрация HCl	
	г/100 г раствора (% масс.)	моль/л		г/100 г раствора (% масс.)	моль/л
1,000	0,3600	0,09872	1,045	9,510	2,725
1,005	1,360	0,3748	1,050	10,52	3,029
1,010	2,364	0,6547	1,055	11,52	3,333
1,015	3,374	0,9391	1,060	12,51	3,638
1,020	4,388	1,227	1,065	13,50	3,944
1,025	5,408	1,520	1,070	14,49 ₅	4,253
1,030	6,433	1,817	1,075	15,48 ₅	4,565
1,035	7,464	2,118	1,080	16,47	4,878
1,040	8,490	2,421	1,085	17,45	5,192

Плотность при 20 °С г/см ³	Концентрация HCl		Плотность при 20 °С г/см ³	Концентрация HCl	
	г/100 г раствора (% масс.)	моль/л		г/100 г раствора (% масс.)	моль/л
1,090	18,43	5,509 ₅	1,150	30,14	9,505
1,095	19,41	5,829	1,155	31,14	9,863
1,100	20,39	6,150	1,160	32,14	10,22 ₅
1,105	21,36	6,472	1,165	33,16	10,59 ₅
1,110	22,33	6,796	1,170	34,18	10,97
1,115	23,29	7,122	1,175	35,20	11,34
1,120	24,25	7,449	1,180	36,23	11,73
1,125	25,22	7,782	1,185	37,27	12,11
1,130	26,20	8,118	1,190	38,32	12,50
1,135	27,18	8,459	1,195	39,37	12,90
1,140	28,18	8,809	1,198	40,00	13,14
1,145	29,17	9,159			

Таблица 3. Константы диссоциации (K_d) и показатели констант диссоциации (pK_d) некоторых слабых электролитов (при 25°C)

Название	Формула	K	pK
Азотистая кислота	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Борная кислота (орто)	H_3BO_3	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	9,15 12,74 13,80
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74
Гидроксид аммония (Аммиак)	NH_4OH ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$)	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Муравьиная кислота	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,6 \cdot 10^{-8}$	1,91 7,18
Сероводородная кислота	H_2S	$K_1 = 9,5 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-14}$	7,02 13,90
Угльная кислота	H_2CO_3	$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$	6,37 10,25
Уксусная кислота	CH_3COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
Фосфорная кислота (орто)	H_3PO_4	$K_1 = 7,51 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,20 12,35
Циановодородная (синильная) кислота	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27

Таблица 4. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Окислительно-восстановительная пара	Уравнение реакции	φ^0 , В
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,77
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$\text{Cl}_2 / 2 \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+ 1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^- / 2\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^- + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,36
$\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
$\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,07
$\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,94
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + 1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+0,77
$\text{I}_2/2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2 \bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,34
$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,17
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
$2\text{H}^+ / \text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\pm 0,00$
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,76
Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + 1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,04

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	3
1.1 Основные положения аналитической химии.....	3
1.2 Общая схема аналитического определения.....	5
1.3 Общее лабораторное оборудование, химическая посуда и правила работы с ней.....	7
1.4 Подготовка лабораторной посуды к работе.....	13
1.5 Химические реактивы и правила работы с ними.....	14
1.6 Общие сведения о весах и правилах взвешивания.....	15
1.7 Общие правила работы и техника безопасности в химической лаборатории.....	17
1.8 Математическая обработка результатов химического анализа.....	19
1.8.1 Точность числовых величин.....	19
1.8.2 Значащие цифры и правила округления чисел.....	21
1.8.3 Классификация погрешностей измерений.....	23
Глава 2 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ТИТРИМЕТРИЯ)	26
2.1 Сущность титриметрии.....	26
2.2 Растворы в титриметрии.....	28
2.2.1 Классификация растворов.....	28
2.2.2 Способы выражения состава раствора.....	29
2.2.3 Приготовление растворов.....	30
2.3 Задания для самостоятельной работы.....	32
2.4 Лабораторные работы.....	41
<i>Работа № 1</i> Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты.....	41
<i>Работа № 2</i> Приготовление раствора гидроксида натрия... ..	44
2.3 Методы титриметрического анализа.....	45
2.4. Кривые титрования.....	49
2.5. Условия титрования.....	51
Контрольные вопросы.....	52
Глава 3 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ).....	54
3.1 Сущность кислотно-основного титрования.....	54

3.2 Кислотно-основные индикаторы (<i>pH</i> -индикаторы)	54
3.4 Фиксация конечной точки титрования	57
3.5 Задания для самостоятельной работы	59
3.6 Лабораторные работы.....	64
<i>Работа № 3</i> Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте	64
<i>Работа № 4</i> Определение серной кислоты в растворе (<i>контрольная задача</i>)	67
<i>Работа № 5</i> Приготовление стандартизованного раствора хлороводородной (соляной) кислоты	69
<i>Работа № 6</i> Стандартизация раствора хлороводородной (соляной) кислоты	71
<i>Работа № 7</i> Определение карбоната натрия в растворе (<i>контрольная задача</i>)	73
<i>Работа № 8</i> Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования.....	75
<i>Работа № 9</i> Определение карбонатной жесткости воды	77
Контрольные вопросы	78
Глава 4 КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ)	79
4.1 Сущность комплексонометрии	79
4.2 Индикаторы в комплексонометрии	80
4.3 Лабораторные работы.....	81
<i>Работа № 10</i> Определение общей жесткости воды	81
<i>Работа № 11</i> Определение кальция в воде	83
Контрольные вопросы	84
Глава 5 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСМЕТРИЯ).....	85
5.1 Сущность окислительно-восстановительного титрования	85
5.2. Методы окислительно-восстановительного титрования	87
5.2.1. Перманганатометрическое титрование (перманганатометрия)	87
5.2.2. Иодометрическое титрование (иодометрия)	87
<i>Работа № 12</i> Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте	89
<i>Работа № 13</i> Определение железа в растворе соли Мора (<i>контрольная задача</i>)	91

<i>Работа 14</i> Стандартизация раствора тиосульфата натрия по перманганату калия	93
<i>Работа 15</i> Определение свободного иода в растворе (контрольная задача)	95
<i>Работа 16</i> Определение меди в растворе сульфата меди (II) (контрольная задача)	97
Контрольные вопросы	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	100
ПРИЛОЖЕНИЯ	101
СОДЕРЖАНИЕ	105