

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВО Иркутский государственный аграрный университет
им. А.А. Ежевского

Химия. Ч.3. Химия аналитическая

Методические указания по изучению дисциплины к выполнению контрольных работ для бакалавров очной, заочной и дистанционной форм обучения направления подготовки 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение

Молодежный 2019

УДК 543(072)

Печатается по решению методической комиссии агрономического факультета

протокол № 3 от 19.11.2019г.

Составитель Буторина Н.В.

Рецензент: Замашиков Р.В., кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры агроэкологии, агрохимии, физиологии и защиты растений ФГБОУ ВО «Иркутский государственный аграрный университет им. А.А. Ежевского»

© Буторина Н.В., 2019

© Иркутский государственный
аграрный университет
им А.А. Ежевского, 2019

Содержание

	стр.
Глава 1. Теоретические основы физических и физико-химических методов анализа	4
1. Физические методы анализа	4
Спектральные методы анализа	4
Электрохимические методы анализа	5
2. Физико-химические методы анализа	6
Хроматографические методы анализа	7
Тепловые методы анализа	7
Глава 2. Качественные методы химического анализа	7
1. Классификация катионов	8
2. Классификация анионов	9
3. Анализ индивидуального вещества	9
Глава 3. Количественные методы химического анализа	11
1. Титриметрический анализ	12
2. Гравиметрический анализ	41
Задания для контрольных работ	53
Литература	62

Глава 1. Теоретические основы физико-химических методов анализа

1. Физические методы анализа

Физические методы анализа — совокупность методов качественного и количественного анализа веществ, основанных на измерении физических характеристик, обуславливающих химическую индивидуальность определяемых компонентов.

Физические методы анализа характеризуются высокой производительностью, низкими пределами обнаружения элементов, объективностью результатов анализа, высоким уровнем автоматизации. Физические методы анализа используют при анализе горных пород и минералов.

Спектральные методы анализы

Спектральные методы анализа – физические методы определения химического состава и строения вещества по его спектру. Спектром называют упорядоченное по длинам волн электромагнитное излучение. При возбуждении вещества определенной энергией в нем происходят изменения (возбуждение валентных или внутренних электронов, вращение или колебание молекул), которые сопровождаются появлением линий или полос в его спектре.

1. Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)

ИК - спектроскопия - раздел спектроскопии, который включает в себя получение и изучение инфракрасных спектров и охватывает длинноволновую область спектра (>730 нм за красной границей видимого света). ИК - спектроскопия занимается, главным образом, изучением молекулярных спектров испускания, поглощения и отражения, так как в ИК-области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул.

В методе ИК-спектроскопии наиболее широкое распространение получило исследование ИК-спектров поглощения, возникающих при прохождении ИК-излучения через вещество. Каждое вещество имеет свой колебательный спектр. Число полос поглощения в спектре, ширина, форма, интенсивность определяются структурой и химическим составом вещества. Это дает возможность по ИК-спектрам проводить качественный и количественный анализы вещества во всех агрегатных состояниях.

2. Ультракрасная спектроскопия (УФ - спектроскопия)

УФ-спектроскопия - раздел оптической спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ультрафиолетовой области, т.е. в диапазоне длин волн 10-400 нм.

УФ-спектроскопия при длине волны меньше 185 нм называется вакуумной, так как в этой области УФ излучение настолько сильно поглощается воздухом (главным образом кислородом), что необходимо применять вакуумные или наполненные непоглощающим газом спектральные приборы.

Данный метод обладает рядом достоинств: - высокая чувствительность, точность, быстрота анализа, достаточно малое количество вещества, простота в оборудовании и техники

3. Рентгеновская спектроскопия

Рентгеновская спектроскопия - раздел спектроскопии, изучающий спектры испускания (эмиссионные) и поглощения (абсорбционные) рентгеновского излучения, т.е. электромагнитного излучения в области длин волн 10^{-2} - 10^2 нм. Рентгеновскую спектроскопию используют для изучения природы химических связей и количества анализа веществ (рентгеновский спектральный анализ). С помощью рентгеновской спектроскопии можно исследовать все элементы (начиная с Li) в соединениях, находящихся в любом агрегатном состоянии.

Рентгеновская спектроскопия находит применение для определения энергии внутренних уровней атомов, для химического анализа и определения валентных состояний атомов в химических соединениях.

4. Эмиссионный анализ

Это одна из разновидностей спектрального анализа. При его осуществлении вещество подвергается действию сильнейшего источника возбуждения, например, разряду электрической дуги.

При этом вызывается испускание или поглощения электромагнитных волн. По этому показателю можно судить о качественном составе вещества, то есть о том, какие конкретно элементы входят в состав образца исследования.

Электрохимические методы анализа

К электрохимическим методам относят:

1. Электровесовой анализ, основанный на выделении из растворов электролитов веществ, осаждающихся на электродах при прохождении через раствор постоянного электрического тока. Выделившийся при электролизе металл взвешивают и по массе осадка судят о содержании вещества в растворе.

2. Кондуктометрия – метод, основанный на измерении электропроводности анализируемых растворов, изменяющейся в результате химических реакций и зависящей от свойств электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества.

3. Потенциометрия, основанная на измерении изменяющегося в результате химической реакции потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор. Величина потенциала электрода зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе при других постоянных условиях измерения. Потенциалы измеряют при помощи специальных приборов-потенциометров.

4. Полярография, основанная на измерении силы тока, изменяющейся в зависимости от напряжения, в процессе электролиза в условиях, когда один из электродов имеет очень малую поверхность (капли ртути).

5. Кулонометрия, основанная на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества. В основе этого метода лежит закон Фарадея.

2. Физико-химические методы анализа

В основу физико-химических методов анализа положены химические реакции, протекание которых сопровождается изменением физических свойств анализируемой системы, например, ее цвета, интенсивности окраски, прозрачности, флуоресценции, величины электро- и теплопроводности и т.д. Эти методы отличаются высокой чувствительностью, экспрессностью, дают возможность автоматизировать химико – аналитические определения и являются незаменимыми при определении малых и ультромалых количеств неорганических и органических веществ.

Существует ряд особенностей, которые отличают данный вид анализа от других методов. Особенности физико-химического анализа следующие:

1. Образец исследования необязательно очищать от примесей перед проведением процедуры, так как оборудование этого не требует.

2. Физико-химические методы анализа обладают высокой степенью чувствительности, а также повышенной избирательностью. Поэтому для анализа необходимо совсем небольшое количество исследуемого образца, что делает эти способы очень удобными и эффективными. Даже если требуется определить элемент, который содержится в общей сырой массе в ничтожно малых количествах, для обозначенных методов это не является препятствием.

3. Анализ занимает всего несколько минут, поэтому еще одна особенность - это кратковременность, или экспрессность.

1. Хроматографические методы анализа

Физико-химические исследования зачастую проводятся в разных средах. В этом случае очень удобными и эффективными становятся хроматографические методы. Они подразделяются на следующие виды:

- 1.Адсорбционная жидкостная. В основе различная способность компонентов к адсорбции.
- 2.Газовая хроматография. Также основана на адсорбционной способности, только для газов и веществ в парообразном состоянии. Используется на массовых производствах соединений в подобных агрегатных состояниях, когда продукт выходит в смеси, которую следует разделить.
- 3.Распределительная хроматография.
- 4.Окислительно-восстановительная.
- 5.Ионообменная.
- 6.Бумажная.
- 7.Тонкослойная.

2. Тепловые методы анализа

Физико-химические исследования подразумевают также использование методов, основанных на теплоте образования или распада веществ. Такие способы также имеют собственную классификацию.

- 1.Термический анализ.
- 2.Термогравиметрия.
- 3.Калориметрия.
- 4.Энтальпиметрия.
- 5.Дилатометрия.

Все эти способы позволяют определять количество теплоты, механические свойства, энтальпии веществ. На основании этих показателей происходит количественное определение состава соединений.

Глава 2. Качественные методы химического анализа

Качественный анализ является разделом аналитической химии, посвященным идентификации структурных частей веществ и материалов. Если задача состоит в идентификации атомов, входящих в состав объекта исследования, то качественный анализ называют элементным; идентификация простых молекул – молекулярный анализ; идентификация простых и сложных веществ как молекулярного, так и ионного строения – вещественный анализ; фаз в гетерогенной системе – предмет фазового анализа. Задача качественного неорганического анализа обычно сводится к

обнаружению катионов и анионов, присутствующих в исследованной пробе. Качественный анализ необходим для обоснования выбора метода количественного анализа того или иного материала или способа разделения смеси веществ.

1. Классификация катионов

Для разделения катионов наибольшее применение получила сульфидная классификация, основанная на различной растворимости сульфидов, хлоридов, гидроксидов и карбонатов металлов (Табл. 1). Групповыми реагентами являются $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, H_2S , HCl и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Таблица 1

Классификация катионов по сероводородному методу

Группа	Катионы	Групповой реагент	Состав осадка	Характеристика группы
1	* Na^+ * K^+ * NH_4^+ * Mg^{2+}	Нет	Нет	Сульфиды и карбонаты растворимы в воде; основной карбонат магния растворим в растворах солей аммония
2	* Ca^{2+} * Sr^{2+} * Ba^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pH=9,25 $(\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl})$	BaCO_3 SrCO_3 CaCO_3	Сульфиды растворимы в воде; карбонаты нерастворимы в воде
3	* Al^{3+} , Cr^{3+} , * Fe^{3+} , * Fe^{2+} , * Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	H_2S , pH=9,25 $(\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl})$, т.е. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ FeS , ZnS , CoS , MnS , NiS	Сульфиды (или гидроксиды) нерастворимы в воде, растворимы в разбавленных кислотах
4а	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2	Хлориды, сульфиды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
4б	Bi^{3+} , * Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}	H_2S , pH=0,5 (HCl)	CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах
5	$\text{Sn}(\text{II})$, $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{Sb}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{V})$, $\text{As}(\text{III})$, $\text{As}(\text{V})$	H_2S , pH=0,5 (HCl)	As_2S_5 , Sb_2S_3 , SnS , SnS_2	Сульфиды катионов растворимы в полисульфиде аммония с образованием тиосолей

2. Классификация анионов

Существует несколько классификаций анионов, основанных на различных свойствах их соединений. Наиболее часто используемая классификация Алексеева основана на свойствах солей бария и серебра (табл. 2).

Таблица 2

Классификация анионов по Алексееву

№ группы	Анионы	Характеристика группы	Групповой реагент
1	*SO ₄ ²⁻ SO ₃ ²⁻ S ₂ O ₃ ²⁻ *CO ₃ ²⁻ *PO ₄ ³⁻ *SiO ₃ ²⁻ *BO ₂ ⁻ (B ₄ O ₇ ²⁻)	Соли бария мало растворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах (за исключением BaSO ₄)	BaCl ₂ в нейтральной или слабощелочной среде.
2	*Cl ⁻ Br ⁻ *I ⁻ S ²⁻	Соли серебра мало растворимы в воде и в HNO ₃	AgNO ₃ в присутствии HNO ₃
3	*NO ₃ ⁻ *NO ₂ ⁻ CH ₃ COO ⁻	Соли бария и серебра растворимы в воде	Группового реагента нет

3. Анализ индивидуального вещества

В качестве индивидуального вещества (сухая задача) предлагается соль, содержащая один вид катиона и один вид аниона. Анализ вещества сводится к решению вопроса, какой катион и какой анион входит в состав соли.

Анализ вещества включает несколько этапов:

- 1. Исследуют внешние свойства вещества** (цвет, форму частиц). Наличие в образце зеленых кристаллов позволяет предположить присутствие солей Fe (II) и Ni (III); синих – Cu (II); розовых – Mn (II) или Co (II).
- 2. Вещество делят на три части.** Одна часть предназначается для обнаружения катионов, вторая – анионов, третья – для предварительных испытаний и остается в запасе.
- 3. Предварительные испытания** связаны с оценкой растворимости вещества. Для этого несколько кристаллов вещества помещают в пробирку и прибавляют 1-2 мл дистиллированной воды. Перемешивают палочкой. Если

не удастся добиться растворения, содержимое пробирки подогревают в водяной бане. Если вещество нерастворимо в воде, то испытывают его растворимость в уксусной, разбавленных и концентрированных соляной и азотной кислотах, на холоде и при нагревании, а затем в царской водке: смесь концентрированных соляной и азотной кислотах в соотношении 3 к 1. Трудно растворимыми в перечисленных растворителях могут быть сульфаты бария и кальция; хлориды, бромиды и йодиды серебра, некоторые оксиды. Для их растворения разработаны специальные приемы: трудно растворимые сульфаты бария и стронция переводят в карбонаты сплавлением их с карбонатом натрия Na_2CO_3 (или K_2CO_3). Большинство анализируемых веществ растворяется в воде, уксусной или разбавленной соляной кислотах.

Затем берут в пробирку 25 мг сухого вещества и добавляют 1 мл выбранного растворителя. Растворяя вещество в кислоте, следят за выделением газа. Обращают внимание на цвет полученного раствора – в слабощелочных растворах Fe (II) имеет зеленоватую окраску, Fe (III) – желтоватую, Cu (II) – голубую, Co (II) – розовую.

Анализ вещества начинается с обнаружения катиона (при этом следует помнить, что присутствует только один катион). Зная вид катиона соли, можно с привлечением таблицы растворимости, сделать заключение о возможном присутствии тех или иных анионов.

4. Обнаружение катиона. Анализируемый раствор, содержащий катион, который входит в состав либо:

I аналитической группы: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}

II аналитическая группа: Ca^{2+} , Ba^{2+}

III аналитическая группа: Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}

IV аналитическая группа: Cu^{2+}

а) Дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора проводим реакцию обнаружения NH_4^+ (стр.); реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы – Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и катиона четвертой аналитической группы – Cu^{2+} (стр.).

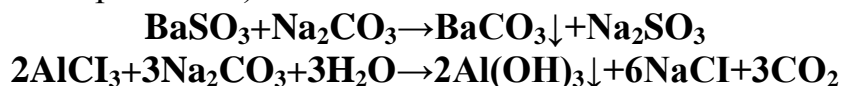
б) Если катионы третьей аналитической группы и катион Ca^{2+} отсутствуют, проверяем наличие катионов второй группы с помощью группового реактива $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: к 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют по каплям 2N NH_4OH до слабощелочной реакции и 2-3 капли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Выпадение белого осадка указывает на присутствие катиона второй группы. С помощью реакций открытия в отдельных порциях исходного раствора обнаруживают Ca^{2+} или Ba^{2+} .

в) Если проба на катионы второй группы дала отрицательный результат, то в состав исследуемой соли входит катион первой группы. В отдельных порциях раствора дробным методом открывают катионы первой группы (стр.).

5. Обнаружение аниона. С учетом открытого катиона и данных таблицы растворимости можно сделать выводы о невозможности присутствия некоторых анионов и, таким образом, круг исследуемых анионов сузить.

Например, если установлено, что в состав соли входит катион Ba^{2+} и при исследовании растворимости установлено, что соль растворима в воде, то с учетом таблицы растворимости можно сделать вывод о возможности присутствия анионов I группы: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , так как бариевые соли этих анионов нерастворимы в воде. Если же в качестве катиона присутствует NH_4^+ или K^+ , Na^+ , то из числа исследуемых анионов нельзя исключить не одного аниона, так как все соли аммония, калия и натрия с изученными анионами растворимы в воде.

Иногда обнаружение анионов требует специальной подготовки сухого вещества. Беспрепятственное обнаружение анионов возможно лишь в присутствии катионов K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Катионы II-IV групп и катион Mg^{2+} мешают обнаружению анионов (образуют осадки, проявляют окислительно-восстановительные свойства и т.п.), поэтому необходимо предварительное удаление катионов «тяжелых металлов» переводением анализируемых солей в соли натрия. Для этого анализируемое вещество кипятят с карбонатом натрия (содой). При этом катионы II-IV групп осаждаются в виде карбонатов (иногда в виде гидроксидов):



Около 0,1г сухого вещества помещают в фарфоровую чашечку, добавляют 0,4г Na_2CO_3 , приливают 50-60 капель воды и кипятят 5мин, добавляя воду взамен испарившейся. Содержимое чашечки переносят в коническую пробирку, центрифугируют и отделяют осадок. Полученный центрифугат называют содовой вытяжкой, в которой обнаруживают анионы I-III групп, предварительно нейтрализовав содовую вытяжку уксусной кислотой CH_3COOH для удаления избытка Na_2CO_3 . (В том случае, когда при анализе сухого вещества был обнаружен катион NH_4^+ (или K^+ , Na^+), содовую вытяжку не проводят). Анализ содовой вытяжки (или анализируемого раствора, не содержащего катионы II-V анализируемых групп) начинают с проб на присутствие анионов первой и второй аналитических групп в отдельных порциях раствора (стр.).

На основании результатов обнаружения катиона и аниона составляется формула анализируемого индивидуального вещества.

Глава 3. Количественные методы химического анализа

Все методы количественного химического анализа в зависимости от способа, по которому судят о количестве определяемого компонента, подразделяют на титриметрический (объемный), гравиметрический (весовой) и газовольметрический (газовый) методы.

1. Титриметрический анализ

Растворы с точно известной концентрацией в титриметрическом анализе называют **титрованными** или **рабочими растворами**. Титрованный раствор содержит определенное число моль-эквивалентов вещества в литре раствора, то есть концентрацию их выражают в единицах нормальностей. **Процесс постепенного приливания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества называют титрованием**. При титровании титрованный раствор прибавляют из бюретки по каплям до того момента, пока количество прибавленного реактива не будет эквивалентно (равноценно) количеству определяемого компонента в растворе. **Этот момент называют эквивалентной точкой титрования (ЭТТ)**. ЭТТ определяется визуально либо по образованию новой фазы (появлению – исчезновению осадка в точке эквивалентности). Если же в точке эквивалентности видимых изменений не наблюдается, прибавляют вспомогательный реактив – индикатор, который в точке эквивалентности, а чаще вблизи ее, изменяет свою окраску. Момент, при котором происходит изменение окраски индикатора, называют **точкой конца титрования**. Иногда точка конца титрования не совпадают с ЭТТ, в связи с этим возникает ошибка титрования. Поэтому всегда стремятся выбирать такой индикатор, точка конца титрования которого была бы как можно ближе к точке эквивалентности, то есть чтобы индикаторная ошибка была бы как можно меньше. Если для какой либо реакции подобрать соответствующий индикатор не удастся, данную реакцию в титриметрическом анализе применять нельзя – это одно из важнейших требований к реакциям, предъявляемым в титриметрическом анализе. В зависимости от типа химической реакции, положенной в основу того или иного метода, различают следующие методы титриметрического анализа:

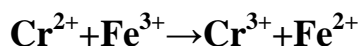
1. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации);
2. Метод осаждения;
3. Метод комплексообразования (комплексометрия);
4. Методы окисления – восстановления: перманганатометрия, бихроматометрия (дихроматометрия), йодометрия и т.д.

Каждый метод характеризуется своими рабочими растворами, своими индикаторами и своими типовыми задачами. По способу титрования все методы подразделяются на:

1. Способ прямого титрования, когда определяемый компонент титруют раствором реагента или наоборот.
2. Способ обратного титрования – титрование по остатку. Этот способ титрования применяют тогда, когда основная реакция протекает очень медленно или когда нет подходящего индикатора. Например, при определении карбоната кальция навеску известняка обрабатывают

избытком раствора соляной кислоты, после чего оставшуюся в конце реакции соляную кислоту оттитровывают рабочим раствором гидроксида натрия и рассчитывают ее количество, пошедшее на реакцию с карбонатом кальция.

3. Титрование по способу замещения – применяют тогда, когда трудно определить точку эквивалентности, например, при работе с неустойчивыми веществами. Cr^{2+} на воздухе сразу окисляется до Cr^{3+} , поэтому к определенному объему соли Cr^{2+} прибавляют избыток титрованного раствора соли Fe^{3+} :



В результате реакции образуется эквивалентное содержанию Cr^{2+} количество Fe^{2+} , титрование которого окислителем не встречает затруднений.

Любой метод титриметрического анализа предусматривает:

1. **Точное измерение объемов одного или обоих реагирующих веществ.** Для точного измерения объемов реактивов применяют бюретки, пипетки, рассчитанные на выливание, поэтому перед работой они обязательно должны быть промыты раствором, объем которого предстоит измерить. Для приготовления растворов точной концентрации применяют мерные колбы; для приближенного отмеривания объемов жидкостей и для приготовления растворов приближенной концентрации применяют мерные цилиндры, мензурки.
2. **Наличие титрованного раствора.** Титрованные растворы могут быть приготовлены несколькими способами:
 - а) путем взятия точной навески вещества (Q) на аналитических весах и растворением ее в мерной колбе определенного объема. В этом случае сразу можно вычислить **титр раствора (Т)**. Титр раствора (Т) показывает количество грамм вещества, содержащихся в 1 миллилитре раствора.

$$T = \frac{Q \text{ (г)}}{V \text{ (мл)}}, \text{ г/мл}$$

Зная титр раствора, можно вычислить его нормальную концентрацию, а также количество (г) вещества в каком-либо объеме раствора (мл):

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000}; \quad N = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}}; \quad m = T \cdot V, \text{ г}$$

Титрованные растворы, приготовленные таким путем, называют приготовленными. Готовят их только из тех веществ, которые удовлетворяют определенным требованиям. Они должны быть химически чистыми, устойчивыми при хранении, как в твердом виде, так и в растворе; состав их должен строго соответствовать определенной химической формуле. **Соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют**

стандартными исходными веществами или нормальными (установочными веществами), если они используются для установки титра других рабочих растворов.

Однако не все вещества удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому их растворы точно заданной концентрации из навески приготовить нельзя. Например, нельзя приготовить сразу растворы точной концентрации HCl и H₂SO₄, так как их препараты в продаже имеют непостоянный состав, кроме того, кислота HCl летуча; едкие щелочи KOH, NaOH, поглощая CO₂ и влагу из воздуха, изменяют состав при хранении и даже при взвешивании; концентрации KMnO₄ и Na₂S₂O₃ изменяются при растворении, так как они взаимодействуют с примесями воды, в сухом виде они также неустойчивы. В этих случаях вначале готовят раствор приближенной концентрации, затем его оттитровывают другим раствором, титр и нормальность которого точно известны, по т.н. **стандартному раствору**. По затраченным объемам и концентрации стандартного раствора вычисляют нормальность и титр приготовленного раствора:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1} \text{ или } N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Например, нормальность рабочего раствора HCl устанавливают по стандартному раствору Na₂CO₃:

$$N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}}; \quad T_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot \Delta_{\text{HCl}}}{1000}$$

Такие растворы называют установленными или стандартизированными.

б) Приготовление титрованных растворов из фиксаналов (стандарт-титров).

Фиксанал – это запаянная стеклянная ампула, содержащая определенное количество (г) вещества, чаще всего 0,1 моль-экв. Количественно перенеся содержимое ампулы в мерную колбу на 1л, получают 0,1N раствор этого вещества. Изменяя объем мерной колбы, можно получить растворы заданных концентраций. При правильном хранении титрованные растворы могут быть использованы в течение нескольких месяцев. Особо следует предохранять растворы щелочей от CO₂, содержащегося в воздухе.

Вычисление результатов анализа

Все расчеты в титриметрическом анализе основаны на законе эквивалентов. Применительно к ранее поставленной задаче определения NaCl в растворе закон эквивалентов запишем следующим образом:

$$\frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{AgNO}_3)} = \frac{\mathcal{E}(\text{NaCl})}{\mathcal{E}(\text{AgNO}_3)}; \quad m(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{AgNO}_3) \cdot \mathcal{E}(\text{NaCl})}{\mathcal{E}(\text{AgNO}_3)}$$

Выразив $m(\text{AgNO}_3) = T(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$, получим:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot \mathcal{E}(\text{NaCl})}{\mathcal{E}(\text{AgNO}_3)}$$

Поставляя в уравнение вместо $T(\text{AgNO}_3)$, выражение его через нормальность:

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{N(\text{AgNO}_3) \cdot \mathcal{E}(\text{AgNO}_3)}{1000}, \text{ получим}$$

$$m(\text{NaCl}) = \frac{N(\text{AgNO}_3) \cdot \mathcal{E}(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot \mathcal{E}(\text{NaCl})}{1000 \cdot \mathcal{E}(\text{AgNO}_3)} = \frac{N(\text{AgNO}_3) \cdot \mathcal{E}(\text{NaCl}) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}$$

К этой же формуле придем, если расчет $m(\text{NaCl})$ будем вести через т.н. **титр рабочего раствора по определяемому веществу** ($T_{A/B}$). $T_{A/B}$ – это есть титр рабочего раствора А по определяемому веществу В, показывает сколько (г) определяемого вещества В оттитровывает 1мл рабочего раствора А и количественно равен: $T_{A/B} = \frac{N_A \cdot \mathcal{E}_B}{1000}$. Следовательно, количество (г)

оттитрованного вещества В будет равно: $m = T_{A/B} \cdot V_A = \frac{N_A \cdot \mathcal{E}_B \cdot V_A}{1000}$, г В.

Применительно к нашей задаче:

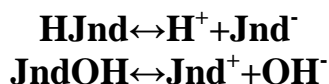
$$m(\text{NaCl}) = T(\text{AgNO}_3)/(\text{NaCl}) \cdot V(\text{AgNO}_3) = \frac{N(\text{AgNO}_3) \cdot \mathcal{E}(\text{NaCl})}{1000} \cdot V(\text{AgNO}_3), \text{ г}$$

Таким образом, при расчете количества определяемого вещества необходимо знать нормальность рабочего раствора и его объем, затраченный на взаимодействие с определяемым веществом. Эквивалент определяемого вещества рассчитывается на основании уравнения химической реакции.

Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)

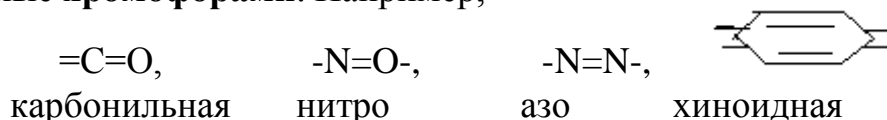
В основу метода кислотно-основного титрования положены реакции нейтрализации, то есть реакции взаимодействия между кислотой и основанием. Поэтому рабочими растворами метода кислотно-основного титрования являются либо раствор кислоты, либо основания. В качестве кислоты чаще всего применяется HCl, в качестве основания – NaOH, KOH. Используя рабочий раствор кислоты, определяют основания, а также гидролитически щелочные соли; используя рабочий раствор основания, определяют кислоты и гидролитически кислые соли.

В точке эквивалентности никаких видимых изменений не наблюдается, поэтому для ее установления применяют индикаторы – вещества, реагирующие на изменение концентрации ионов H^+ в процессе реакции нейтрализации или pH раствора. Такие индикаторы называют **кислотно-основными**: метилоранж, лакмус, фенолфталеин и др. Согласно теории Оствальда (1887г) кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты (кислотные индикаторы HJnd) и слабые органические основания (JndOH). В водном растворе наблюдается их диссоциация:



В зависимости от реакции среды индикатор находится либо в молекулярной, либо в ионной форме, которые имеют различную окраску, на чем и основано применение их в качестве индикаторов. Последние подразделяют на двухцветные, когда окрашены и молекулярная, и ионная формы индикатора (метилоранж, лакмус), и одноцветные, когда окрашена только одна форма индикатора (фенолфталеин – кислотный индикатор), у которого молекулярная форма бесцветная, а ионная окрашена в малиновый цвет.

Однако теория Оствальда объясняет не все свойства индикаторов. Оказалось, что окраска кислотно-основных индикаторов зависит от строения их молекул и изменяется в результате внутримолекулярной перегруппировки. Поэтому возникла еще одна теория индикаторов – хромофорная, согласно которой ответственными за цветность индикатора являются особые группы атомов с сопряженными двойными связями, называемые **хромофорами**. Например,



Эти группы образуются в результате таутомерных превращений соответствующих групп под воздействием среды. Кроме того, на окраску индикаторов влияет наличие в них таких групп, как $-OH,$ $-NH_2,$ $-O-CH_3,$

$-N(CH_3)_2$ и т.д. Эти группы сами по себе не сообщают индикаторам окраску, но обладают свойством усиливать действие хромофоров, повышая

интенсивность вызываемой ими окраски. Такие группы назвали **ауксохромами**.

Таким образом, действие кислотно-основных индикаторов объясняется двумя теориями – ионной и хромофорной, которые не исключают, а дополняют друг друга, поэтому существует единая ионно-хромофорная теория кислотно-основных индикаторов. Изменение окраски кислотно-основных индикаторов происходит при введении в раствор H^+ или OH^- , что вызывает изменение рН раствора.

Любой индикатор изменяет свою окраску только внутри определенного интервала значений рН, называемого **интервалом перехода окраски индикатора**. Среднее значение интервала перехода окраски называют **показателем титрования индикатора (рТ)** – это значение рН среды, при котором индикатор наиболее резко изменяет окраску; до этого значения рН титруют раствор с данным индикатором.

Индикатор	Интервал перехода	рТ
Метилоранж	3,1-4,4	4,0
Лакмус	5,0-8,0	7,0
Фенолфталеин	8,0-10,0	9,0
Метиловый красный	4,4-6,2	5,5

Индикатор применяют в небольшом количестве (1-2 капли на 25мл раствора), так как какая-то часть рабочего раствора кислоты или щелочи идет на титрование самого индикатора. В каждом конкретном случае при титровании необходим свой индикатор, для выбора которого строят **кривые титрования**, представляющие собой графическую зависимость изменения рН раствора от объема рабочего раствора (раствора – титранта). Вид кривых титрования для различных случаев см. в методических указаниях «Титриметрический анализ. 2003г.». Участок, параллельный оси ординат, называют скачком на кривой титрования. Чем больше скачок, тем с большей точностью может быть зафиксирована Э.Т.Т. и наоборот – чем меньше скачок, тем с меньшей точностью фиксируется Э.Т.Т.

Для титрования выбирают такой индикатор, показатель титрования (рТ) которого входит в пределы скачка на кривой. Следовательно, при титровании сильной кислоты сильным основанием (или наоборот) пригодны любые из ранее перечисленных индикаторов. При титровании слабой щелочи сильной кислотой (или наоборот), например, гидроксида аммония соляной кислотой, Э.Т. лежит в кислой среде, так как образующийся в результате реакции хлорид аммония гидролизует и смещает рН раствора в кислую область. Поэтому в данном случае для титрования пригодны индикаторы метилоранж (рТ=4) и метиловый красный (рТ=5). При титровании слабой кислоты сильным основанием (или наоборот) Э.Т. лежит в щелочной среде вследствие гидролиза образующегося при реакции ацетата натрия, поэтому в качестве индикатора необходимо применять фенолфталеин. Последний случай титрования имеет большое значение в биологии и сельском хозяйстве,

так как почвенные вытяжки и вытяжки растительного материала, как правило, содержат в своем составе слабые органические кислоты.

Точность титриметрических определений зависит не только от выбранного индикатора, но и от порядка титрования. Более точное титрование с метилоранжем будет в том случае, если титрование вести «от щелочи к кислоте», так как визуально гораздо легче улавливается переход окраски из желтой в розовую, а с фенолфталеином удобнее титровать «от кислоты к щелочи» - легче заметить появление малиновой окраски, нежели ее исчезновение.

В целях повышения точности определения титрования проводят с так называемым свидетелем – «холостой раствор», содержащий 1-2 капли индикатора в таком количестве дистиллированной воды, какой объем жидкости получается в конце титрования. К нему из бюретки добавляют 1-2 капли титранта, в результате чего «холостой раствор» окрашивается в определенный цвет. При титровании его используют в качестве раствора сравнения (свидетеля), добиваясь, чтобы окраска титруемого раствора соответствовала окраске раствора сравнения.

Решение типовых задач

Задача 1. Сколько мл концентрированной HCl ($\rho=1,179\text{г/мл}$) необходимо взять для приготовления 250мл 0,1N раствора HCl? $\omega(\text{HCl})=36\%$

Решение:

1) $0,1\text{NHCl} \text{ — } 1\text{л(р-ра)} \text{ — } 0,1\text{моль-экв HCl} \text{ — } 0,1 \cdot 36,5 \text{ — } 3,65\text{гHCl}$
($\text{Э}(\text{HCl})=\text{M}(\text{HCl})=36,5\text{г/моль}$)

1л—36,5г HCl

0,25л—хг HCl

$$x = \frac{0,25 \cdot 3,65}{1} = 0,91\text{гHCl}$$

2) 36%-ная HCl – это значит:

100г р-ра конц. HCl – 36г HCl (чистого)

уг р-ра конц. HCl – 0,91г HCl

$$y = \frac{100 \cdot 0,91}{36} = 2,5\text{гHCl}$$

3) $m(p - pa) = V(p - pa) \cdot \rho(p - pa)$; $V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,5}{1,179} \approx 2,1\text{мл конц HCl}$.

Задача 2. До какого объема необходимо разбавить 700мл 0,246N раствора, чтобы получить 0,2N раствор?

Решение:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}; V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2} = \frac{0,246 \cdot 700}{0,2} = 861 \text{мл}$$

Задача 3. При титровании 15мл раствора HNO_3 израсходовано 20мл 0,03N раствора KOH . Чему равна масса (г) HNO_3 в 500мл этого раствора?

Решение: Найдем нормальную концентрацию HNO_3

$$\frac{N(\text{HNO}_3)}{N(\text{KOH})} = \frac{V(\text{KOH})}{V(\text{HNO}_3)}; N(\text{HNO}_3) = \frac{N(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{V(\text{HNO}_3)} = \frac{0,03 \cdot 20}{15} = 0,04 \frac{\text{моль-экв}}{\text{л}}$$

Следовательно, в 500мл раствора HNO_3 будет 0,02моль-экв HNO_3 или

$$0,02 \cdot \text{Э}(\text{HNO}_3) = 0,02 \cdot 63 = 1,26 \text{г}$$

Задача 4. Сколько грамм HNO_3 содержится в 500мл ее раствора, титр которого равен 0,0063г/мл? Чему равна нормальная концентрация HNO_3 ?

Решение:

$$T = \frac{Q}{V}; Q = T \cdot V = 0,0063 \cdot 500 = 3,15 \text{г HNO}_3$$

$$T = \frac{N \cdot \text{Э}}{1000}; N = \frac{T \cdot 1000}{\text{Э}} = \frac{0,0063 \cdot 1000}{63} = 0,1 \frac{\text{моль-экв}}{\text{л}}$$

$$\text{Э}(\text{HNO}_3) = \text{M}(\text{HNO}_3) = 63 \text{г/моль}$$

Задача 5. До какого объема необходимо разбавить один литр 0,5N раствора HCl , чтобы получить раствор, для которого $T(\text{HCl}/\text{CaO}) = 0,005 \text{г/мл}$?

Решение:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}; V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2} = \frac{0,5 \cdot 1}{N_2}$$

Значение N_2 найдем из $T(\text{HCl}/\text{CaO})$:

$$T(\text{HCl} / \text{CaO}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot \text{Э}(\text{CaO})}{1000};$$

$$N(\text{HCl}) = \frac{T(\text{HCl} / \text{CaO}) \cdot 1000}{\text{Э}(\text{CaO})} = \frac{0,005 \cdot 1000}{28} = 0,1786 \frac{\text{моль-экв}}{\text{л}};$$

$$\text{Э}(\text{CaO}) = \frac{M(\text{CaO})}{2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г / моль};$$

$$V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2} = \frac{0,2 \cdot 1}{0,1786} = 1,12 \text{ л}$$

Задача 6. Сколько грамм NaOH необходимо для нейтрализации 20мл 0,2135N раствора HCl?

Решение:

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{HCl} / \text{NaOH}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot \text{Э}(\text{NaOH})}{1000} \cdot V(\text{HCl}) = \frac{0,2135 \cdot 40}{1000} \cdot 20 = 0,1708 \text{ г}$$

$$\text{Э}(\text{NaOH}) = \frac{M(\text{NaOH})}{1} = 40 \text{ г / моль}$$

Задача 7. При титровании раствора, содержащего 0,1г вещества, израсходовано 21,5мл 0,1N раствора HCl. Чему равна массовая доля (%) гидроксида натрия в образце?

Решение:

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{HCl} / \text{NaOH}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot \text{Э}(\text{NaOH})}{1000} \cdot V(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 40}{1000} \cdot 21,5 = 0,086 \text{ г}$$

$$\begin{array}{l} 0,1 - 100\% \\ 0,086 - x\% \end{array}$$

$$x = \frac{0,086 \cdot 100}{0,1} = 86\%$$

Задача 8. Какой объем 0,15N раствора гидроксида натрия пойдет на титрование: а) 21мл 0,1133N раствора HCl; б) 21мл раствора HCl с титром 0,0038г/мл?

Решение:

$$\text{а) } \frac{N(\text{NaOH})}{N(\text{HCl})} = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}; V(\text{NaOH}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{N(\text{NaOH})} = \frac{0,1133 \cdot 21}{0,15} = 15,86 \text{ мл}$$

б) Зная титр HCl, найдем N(HCl):

$$T(\text{HCl}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot \text{Э}(\text{HCl})}{1000}; N(\text{HCl}) = \frac{T(\text{HCl}) \cdot 1000}{\text{Э}(\text{HCl})} = \frac{0,0038 \cdot 1000}{36,5} = 0,1041 \frac{\text{моль} \cdot \text{экв}}{\text{л}}$$

$$\frac{N(\text{NaOH})}{N(\text{HCl})} = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}; V(\text{NaOH}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{N(\text{NaOH})} = \frac{0,1041 \cdot 21}{0,15} = 14,57 \text{ моль}$$

Задача 9. В 200мл раствора содержится 4г гидроксида натрия. Вычислить молярную, нормальную концентрацию, титр и рН раствора.

Решение:

$$\begin{array}{l} 200\text{мл} - 4\text{г NaOH} \\ 1000\text{мл} - x\text{г NaOH} \end{array}$$

$$x = \frac{4 \cdot 1000}{200} = 20\text{г NaOH}$$

$$C_{M(N)} = \frac{20}{M(\text{NaOH})(\text{Э}(\text{NaOH}))} = \frac{20}{40} = 0,5\text{моль} / \text{л} = 0,5 \frac{\text{моль} \cdot \text{экв}}{\text{л}}$$

$$T = \frac{m(\text{NaOH})}{V_p - p_a} = \frac{4}{200} = 0,02\text{г} / \text{мл}$$

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

$$\begin{array}{l} 200\text{мл} - 4\text{г NaOH} \\ 1000\text{мл} - x\text{г NaOH} \end{array}$$

$$x = 20\text{г NaOH} (0,5\text{моль NaOH})$$



$$pOH = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 5 \cdot 10^{-1} = 1 - \lg 5 = 1 - 0,7 = 0,3$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0,3 = 13,7$$

Задача 10.

К 20мл 0,2N раствора HCl прилито 17мл 0,2N раствора NaOH. Вычислить рН этого раствора.

Решение:

Осталось не нейтрализованной 3мл 0,2NHCl (0,2м HCl)

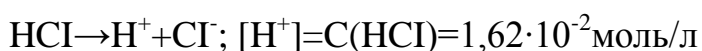
$$\begin{array}{l} 0,2\text{мHCl} - 1000\text{мл} - 0,2\text{моль HCl} \\ 3\text{мл} - x\text{моль HCl} \end{array}$$

$$x = \frac{3 \cdot 0,2}{1000} = 6 \cdot 10^{-4} \text{моль}(\text{HCl})$$

Общий объем раствора 37мл

$$\begin{array}{l} 6 \cdot 10^{-4} \text{моль HCl} - 37\text{мл} \\ x\text{моль} - 1000\text{мл} \end{array}$$

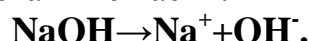
$$x = \frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{37} = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ моль(HCl)}$$



$$\text{pH} = -\lg 1,62 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 1,62 = 2 - 0,204 = 1,8$$

Задача 11. Раствор NaOH имеет pH=13. Чему равна молярная концентрация этого раствора NaOH?

Решение: NaOH – сильный электролит, практически полностью диссоциирующий на свои составные части:



$$[\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}).$$

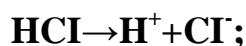
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 13 = 1$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]; [\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ моль/л, так как } \text{pOH} = -\lg 10^{-1} = 1.$$

$$\text{Следовательно, } C(\text{NaOH}) = C(\text{OH}^-) = 10^{-1} \text{ моль/л} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Задача 12. Раствор HCl имеет pH=2. Чему равна концентрация HCl в моль/л?

Решение: HCl – сильная кислота



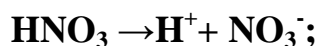
$$[\text{H}^+] = C(\text{HCl}). \text{ pH} = -\lg[\text{H}^+]; [\text{H}^+] = 0,01 \text{ моль/л, так как}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,01 = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2.$$

$$\text{Таким образом, } C(\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Задача 13. Какое значение pH имеет раствор, в 1л которого содержится 0,01 моль азотной кислоты?

Решение: HNO₃ – сильная кислота

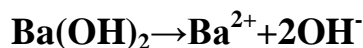


$$[\text{H}^+] = C(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2.$$

Задача 14. Раствор гидроксида бария имеет $pH=12$. Чему равна концентрация основания (моль/л), если $\alpha(\text{основания})=100\%$?

Решение: $Ba(OH)_2$ - сильное основание.



$[OH^-]=2 \cdot C(Ba(OH)_2)$, так как из 1-го моля $Ba(OH)_2$ образуется при диссоциации 2 моль иона OH^- .

$$pH + pOH = 14; pOH = 14 - pH = 14 - 12 = 2$$

$pOH=2$. Следовательно, $[OH^-]=0,01=10^{-2}$ моль/л, так как $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2$.

Таким образом, $C(Ba(OH)_2) = [OH^-]/2 = 0,01/2 = 0,005$ моль/л.

Методы окисления-восстановления

Методы окисления – восстановления – это методы титриметрического количественного анализа, в основу которых положены реакции окисления-восстановления. Соответственно рабочими растворами являются растворы разнообразных окислителей и восстановителей.

В зависимости от применяемого титрованного раствора различают:

1. метод перманганатометрии;
2. метод бихроматометрии (дихроматометрии)
3. метод йодометрии и др.

Сущность процессов окисления и восстановления заключается в переходе электронов от одного атома или иона к другому. Окислением называют процесс потери электронов, а восстановление – процесс их приобретения. Направление и интенсивность движения электронов зависит от окислительной или восстановительной способности этих атомов, ионов. Последняя характеризуется величиной, называемой окислительно-восстановительным потенциалом (E), и выражается в вольтах. Таким образом, если в процессе кислотно-основного титрования изменяется pH титруемого раствора по мере приливания к нему стандартного (титрованного) раствора кислоты или щелочи, то в **процессе окислительно-восстановительной реакции изменяется окислительно-восстановительный потенциал (E) титруемого раствора** по мере приливания к нему стандартного раствора окислителя или восстановителя. Окислительно-восстановительный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

Принимая $t=25^\circ\text{C}$, подставляя постоянные величины $R=8,31\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$, $F=96500\text{Кл}$ и переходя от натурального логарифма к десятичному, получаем:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]},$$

где E_0 – нормальный или стандартный окислительно-восстановительный потенциал; n – число приобретаемых или отдаваемых электронов; $[ox]$ и $[red]$ – соответственно концентрации окисленной и восстановленной форм. Из уравнения Нернста видно, что на величину $ox-red$ потенциала оказывает влияние стандартный окислительно-восстановительный потенциал (E_0 – природа $ox-red$ системы), температура, концентрация окислительной и восстановительной форм (например, MnO_4^- и Mn^{2+}), а также концентрация $[\text{H}^+]$. Измерение E проводят относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принимают за «0». Потенциал системы, измеренный относительно стандартного водородного электрода при $[ox]=[red]=1\text{моль-ион/л}$ и $t=25^\circ\text{C}$, называется нормальным или стандартным (E_0). Окислительно-восстановительные потенциалы количественно характеризуют окислительные свойства окислителя (окисленной формы) и восстановительные свойства восстановителя (восстановительной формы). Чем больше абсолютная величина окислительно-восстановительного потенциала, тем сильнее окислительные свойства окисленной формы и тем слабее восстановительные свойства восстановительной формы, то есть, **используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно оценить силу окислителя и восстановителя и определить возможность протекания окислительно-восстановительного процесса. Окислительно-восстановительная реакция будет проходить самопроизвольно в том случае, если окислительно-восстановительный потенциал с участием окислителя больше, чем системы с участием восстановителя**, то есть ЭДС гальванического элемента, образованного из этих полуэлементов, будет иметь положительное значение. Например, $E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=+0,776\text{В}$, а $E_0(\text{J}_2/2\text{J})=+0,536\text{В}$. Ионы Fe^{3+} будут окислять J^- до J_2 , но ионы Fe^{3+} не могут окислять ионы Br^- до Br_2 , так как $E_0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-)=+1,08\text{В}$. В этом случае Br_2 будет окислять ионы Fe^{2+} до Fe^{3+} - желтая окраска брома исчезает, если прилить бром к раствору соли Fe^{2+} .

Окислительно-восстановительные индикаторы – это вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться, причем окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску. Например, дифениламин наиболее резко изменяет свою окраску при $E=0,76\text{В}$; окисленная форма индикатора фиолетово-синяя, восстановленная – бесцветная. Принцип выбора индикатора такой же, что и в методе кислотно-основного титрования. Эквивалент вещества в реакциях окисления-восстановления равен

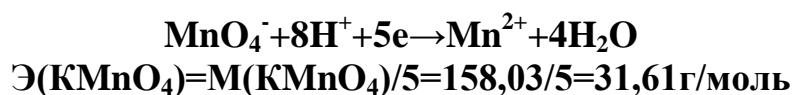
молекулярной массе вещества, соответствующей одному электрону, принимающему участие в реакции. Эквивалент окислителя равен молекулярной массе окислителя, поделенной на число электронов, принятых одной молекулой окислителя; эквивалент восстановителя равен молекулярной массе восстановителя, поделенной на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя. При изменении условий проведения реакции эти величины могут принимать другие значения в соответствии с восстановленной и окисленной формами окислителя и восстановителя.

Перманганатометрия

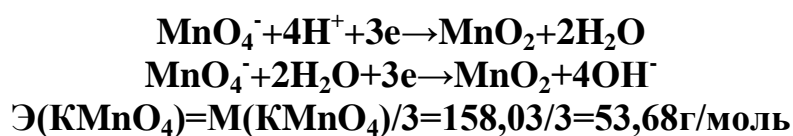
Это окислительно-восстановительный метод, в котором в качестве рабочего раствора используется раствор марганцовокислого калия (KMnO_4) – перманганат калия. В водном растворе наблюдается диссоциация соли: $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$. Окисляющее действие проявляет анион MnO_4^- – перманганат-анион, отсюда и название метода – перманганатометрия.

KMnO_4 – очень сильный окислитель, причем окисление KMnO_4 возможно как в кислой, так и в нейтральной, щелочной средах. При окислении KMnO_4 в кислой среде анион MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} ; при окислении в нейтральной и слабощелочной средах MnO_4^- восстанавливается до Mn^{4+} (выпадает бурый осадок MnO_2); при окислении в сильнощелочной среде MnO_4^- восстанавливается до MnO_4^{2-} .

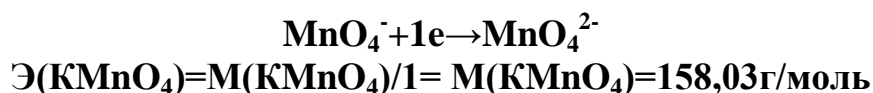
В кислой среде:



В нейтральной и слабощелочной средах:



В сильнощелочной среде:



Окисление KMnO_4 проводят преимущественно в кислой среде, так как по мере добавления рабочего раствора KMnO_4 образуется его восстановленная форма Mn^{2+} слабо-розового цвета; при незначительных концентрациях Mn^{2+} раствор практически бесцветный. То есть при окислении KMnO_4 в кислой среде до точки эквивалентности раствор будет оставаться бесцветным. В точке эквивалентности, когда титруемый

восстановитель будет целиком окислен, первая избыточная капля раствора KMnO_4 придает раствору слабо-розовую окраску. Кроме того, окисляющая способность KMnO_4 в кислой среде гораздо выше, нежели в нейтральной и щелочной средах: $E_0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=+1,51\text{В}$; $E_0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)=+0,608\text{В}$; $E_0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})=+0,56\text{В}$. Поэтому титрованием KMnO_4 в кислой среде можно определять наряду с сильными восстановителями и слабые восстановители; возможно определение и окислителей, которые предварительно должны быть восстановлены, то есть круг определяемых веществ очень широк. К преимуществам метода следует отнести тот факт, что метод является безиндикаторным, так как сам ион MnO_4^- в зависимости от его концентрации окрашивает раствор от розового до фиолетового цветов. В связи с этим в целях снижения ошибок при определении в перманганатометрии используют разбавленные растворы – 0,05N и ниже.

Недостатки метода перманганатометрии. 1-й основной недостаток метода перманганатометрии заключается в том, что как само вещество KMnO_4 так и его раствор неустойчивы при хранении вследствие сильного окисляющего его действия.

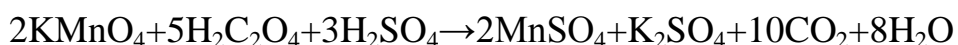
Марганцевокислый калий не обладает свойствами исходного вещества, соль часто содержит незначительные количества различных примесей, главной из которых является MnO_2 , образующийся при восстановлении KMnO_4 . Это обстоятельство приводит к тому, что раствор марганцевокислого калия точно заданной концентрации путем взятия навески соли и растворением ее в соответствующем объеме растворителя приготовить нельзя. Кроме того, титр и нормальность рабочего раствора KMnO_4 со временем изменяются, так как органические микропримеси, содержащиеся в дистиллированной воде и попадающие в нее из воздуха, постепенно окисляются перманганатом калия, что приводит к уменьшению концентрации.

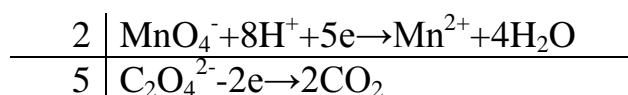
Нельзя хранить растворы KMnO_4 на свету и подвергать их действию прямых солнечных лучей, так как под влиянием света происходит восстановление. Лучше всего сохранять рабочий раствор в склянке из темного стекла. При соблюдении этих условий 0,1N растворы KMnO_4 устойчивы и концентрация их изменяется очень медленно, тем не менее время от времени нормальность раствора следует проверять по какому-то исходному веществу.

Более разбавленные растворы, например 0,01N, значительно менее устойчивы и их нельзя хранить продолжительное время. При необходимости титрования 0,01N раствором его готовят путем разбавления 0,1N раствора непосредственно перед определением.

Нормальность и титр рабочего раствора KMnO_4 устанавливают по щавелевой кислоте, либо по ее натриевой соли:

t

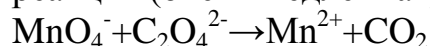




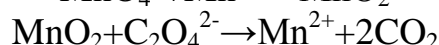
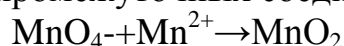
$$\Xi(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HO}_4)}{2} = \frac{126,07}{2} = 63,04 \text{ г / моль}$$

Приведенное уравнение выражает только суммарный результат реакции. В действительности процесс окисления проходит значительно сложнее:

1. непосредственная реакция (очень медленная)



2. реакция с участием промежуточных соединений (быстрая)



Конечные продукты в обоих случаях одни и те же, поэтому образование промежуточных соединений не отражается на результатах титрования. Сложный характер процесса окисления обуславливает ряд особенностей.

Так, первые капли раствора KMnO_4 очень медленно обесцвечиваются, затем по мере увеличения количества образующегося Mn^{2+} реакция идет значительно быстрее.

В целях ускорения реакции раствор KMnO_4 приливают к раствору щавелевой кислоты, нагретому до $70-80^\circ\text{C}$ (нагревать до кипения нельзя, так как это может привести к разложению щавелевой кислоты:



а также частичному разложению самого перманганата калия).

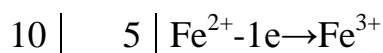
2-й недостаток. Сильная окисляющая способность KMnO_4 не позволяет проводить определения в солянокислой среде, так как возможно окисление ионов Cl^- до Cl_2 :

$$\frac{E_0\text{Cl}_2}{2\text{Cl}^-} = +1,36\text{В}$$

Тем не менее, метод перманганатометрии нашел самое широкое практическое применение, что обусловлено рядом его преимуществ, а частично и доступностью и дешевой реактива.

Определение содержания ионов Fe^{2+} в растворе – одно из важнейших применений метода перманганатометрии. Органические соединения железа содержатся в тканях растений и животных. Входя в состав гемоглобина крови, железо участвует в связывании молекулярного кислорода и в доставке его клеткам. Недостаток железа в почве вызывает у растений хлороз – отсутствие зеленой окраски из-за пониженного содержания хлорофилла.





$$\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль}$$

$$\mathcal{E}(\text{Fe}) = A(\text{Fe}) = 55,85 \text{ г/моль}$$

Решение типовых задач

Задача 1. Навеску KMnO_4 1,8750г растворили и довели объем раствора до 500мл. Чему равна нормальная концентрация полученного раствора для реакции в кислой среде?

Решение: Навеска KMnO_4 в 1л раствора будет равна: $1,8750 \cdot 2 = 3,75 \text{ г KMnO}_4$.

$\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = 31,61 \text{ г/моль}$ (см. «Перманганатометрия»).

Число моль-экв KMnO_4 (ν -экв(KMnO_4)) равно:

$$\nu_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{m_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)} = \frac{3,75}{31,61} = 0,1186 \text{ моль-экв/л}$$

Задача 2. Чему равна масса (г) железа, содержащаяся в растворе, если на его титрование пошло 20мл. 0,1N раствора KMnO_4 ?

Решение:

$$m(\text{Fe}) = T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}) \cdot V(\text{KMnO}_4) = \frac{N(\text{KMnO}_4) \cdot \mathcal{E}(\text{Fe})}{1000} \cdot V(\text{KMnO}_4) = \frac{0,1 \cdot 55,85}{1000} \cdot 20 = 0,1117 \text{ г}$$

($\mathcal{E}(\text{Fe}) = A(\text{Fe}) = 55,85 \text{ г/моль}$ – см «Перманганатометрия»).

Задача 3. Навеску технического железного купороса 5,7700г растворили и довели объем раствора водой до 250мл. На титрование 25мл раствора пошло 19,34мл раствора KMnO_4 с титром 0,0031г/мл. Вычислить массовую долю (%) FeSO_4 в техническом продукте.

Решение:

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{N(\text{KMnO}_4) \cdot \mathcal{E}(\text{KMnO}_4)}{1000};$$

$$N(\text{KMnO}_4) = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}} = \frac{0,0031 \cdot 1000}{31,61} = 0,0980 \frac{\text{моль-экв}}{\text{л}}$$

Массу оттитрованного FeSO_4 , содержащуюся в 25мл, найдем по формуле:

При окислении бихромат – ионами в кислой среде последние восстанавливаются до ионов Cr^{3+} (зеленого цвета):



Следовательно,

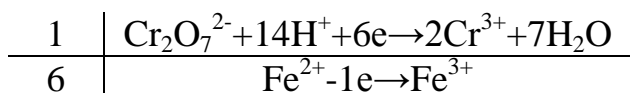
$$\text{Э}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \text{M}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / 6 = 294,2 / 6 = 49,03 \text{ г/моль.}$$

При окислении $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде обойтись без индикатора невозможно, так как по мере течения реакции в растворе сразу образуются ионы Cr^{3+} . Уловить тот момент, когда наряду с зеленой окраской появляется оранжевая, присущая $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и достигается точка эквивалентности, очень трудно. Поэтому **первое отличие бихроматометрии от перманганатометрии** состоит в том, что метод бихроматометрии требует использования окислительно-восстановительного индикатора, в качестве которого используют индикатор дифениламин; метод перманганатометрии – безиндикаторный. **Второе отличие бихроматометрии от перманганатометрии** заключается в том, что меньшая окислительная способность $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по сравнению с KMnO_4 позволяет проводить окисление бихроматом калия в присутствии ионов хлора, так как в этом случае не происходит окисление ионов Cl^- до Cl_2 . Однако при концентрации HCl больше 2N и при кипячении возможно окисление ионов Cl^- , так как стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем близки:

$$E_0\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} = +1,36\text{В}; E_0\text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = +1,358\text{В.}$$

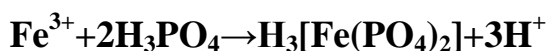
Третье отличие бихроматометрии от перманганатометрии заключается в том, что $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в отличие от KMnO_4 , сам является исходным веществом, то есть его можно получить в химически чистом виде, устойчив при хранении. Путем взятия точно рассчитанной навески $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сразу можно приготовить титрованный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который при хранении устойчив.

Бихромат калия способен окислять многие неорганические и органические вещества. Наибольшее практическое применение метод бихроматометрии получил при определении железа (III).



В результате реакции Fe(II) окисляется до Fe(III) , то есть образуется новый окислитель, который преждевременно может окислять окислительно-восстановительный индикатор дифениламин. По этой причине в раствор

перед титрованием вводят фосфорную кислоту, которая связывает образующиеся ионы Fe^{3+} в прочное комплексное соединение:



Окислительно-восстановительный потенциал системы $E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ уменьшается и окисление дифениламина не происходит. Окисление его произойдет в точке эквивалентности, когда все $\text{Fe}(\text{II})$ будет окислено до $\text{Fe}(\text{III})$ и появится лишняя капля титрованного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которая и окислит дифениламин. В результате чего в точке эквивалентности зеленая окраска раствора, обусловленная наличием ионов C^{3+} , сменится на сине-фиолетовую, присущую окислительной форме дифениламина.

Решение типовых задач

Задача 1. Сколько г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M=294\text{г/моль}$) необходимо взять для приготовления 200мл 0,1N раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

Решение:

0,1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 1л(р-ра) — 0,1моль-эquiv $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 0,1·49 — 4,9г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 $\text{Э}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/6 = 294/6 = 49\text{г/моль}$ (см. «Бихроматометрия»)

1л (р-ра) - 4,9г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 0,2л (р-ра) – хг

$$x = \frac{0,2 \cdot 4,9}{1} = 0,98\text{г } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Задача 2. Сколько г. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ необходимо взять для приготовления 2л раствора с титром по железу, равным 0,0028г?

Решение: $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{Fe}) = \frac{N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{Э}(\text{Fe})}{1000}$;

$$N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{Fe}) \cdot 1000}{\text{Э}(\text{Fe})} = \frac{0,0028 \cdot 1000}{55,85} = 0,0501 \frac{\text{моль} \cdot \text{эquiv}}{\text{л}}$$

$\text{Э}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49,03\text{г/моль}$

1л р-ра – 0,0501моль·эquiv – 0,0501·49,03г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 2л р-ра - хг

$$x = \frac{2,0501 \cdot 49,03}{1} = 4,9128\text{г}$$

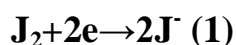
Задача 3. Какую необходимо взять навеску соли Мора $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M=392,15\text{г/моль}$), чтобы на титрование ее было затрачено 20мл 0,1N раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

Решение: В одном моль соли Мора содержится 1 моль FeSO_4 . Поэтому эквивалент соли Мора при определении ее методом бихроматометрии будет равен 1 моль соли Мора (392,15г/оль), так как $\text{Fe}^{2+} - 1\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

$$\begin{aligned} m(\text{соли Мора}) &= T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \\ &= \frac{N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \mathcal{E}(\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{1000} \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \\ &= \frac{0,1 \cdot 392,15}{1000} \cdot 20 = 0,7843 \text{г соли Мора} \end{aligned}$$

Иодометрия

Иодометрия – окислительно-восстановительный метод, основанный на окислительно-восстановительных процессах, связанных с превращением элементарного йода в иодид-ионы и наоборот – иодид-ионов в элементарный йод.



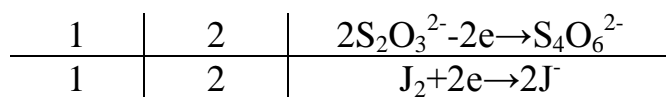
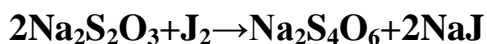
Из приведенных схем реакций видно, что элементарный йод (J_2) играет роль окислителя, иодид-ионы (J^-) – роль восстановителя:

$$E_0(\text{J}_2/2\text{J}^-) = +0,53\text{В}$$

J_2 является менее сильным окислителем, нежели KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; иодид-ионы (J^-), наоборот, значительно более сильные восстановители, чем ионы Mn^{2+} и Cr^{3+} . Используя окислительные свойства элементарного йода и восстановительные свойства иодид-ионов, возможно определение методом иодометрии непосредственно как окислителей, так и восстановителей, чем данный метод существенно отличается от методов перманганатометрии и бихроматометрии.

Вещества, нормальный окислительно-восстановительный потенциал которого меньше 0,53В, будет окисляться элементарным йодом, то есть по отношению к J_2 они являются восстановителями и имеет место реакция (1) - это $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 , H_2S и др. И наоборот, вещества, нормальный окислительно-восстановительный потенциал которых более 0,53В, являются окислителями по отношению к иодид-ионам, то есть имеет место реакция (2) – KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , KClO_3 , Cl_2 , Br_2 , соли Cu(II) и др.

Количество J_2 , выделяемого окислителями при взаимодействии их с J^- -ионами, определяют титрованием тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$.



$\mathcal{E}(Na_2S_2O_3) = M(Na_2S_2O_3) = 248,12 \text{ г/моль}$

$\mathcal{E}(J_2) = A(J) = 126,9 \text{ г/моль}$

Поэтому основными рабочими растворами в методе иодометрии являются раствор элементарного йода (J_2) и раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$). Раствор элементарного йода непосредственным растворением его в воде приготовить нельзя, так как кристаллический йод малорастворим в воде, однако хорошо растворим в водных растворах иодида калия. При растворении йода в растворе KJ образуются трииодид-ионы – J_3^- :



то есть окислительно-восстановительные потенциалы систем $J_2/2J^-$ и $J_3^-/3J^-$ практически одинаковы. Схему реакции, протекающей при иодометрических определениях, можно представить следующим образом:

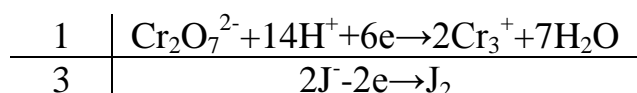


Титр рабочего раствора J_2 проверяют по раствору $Na_2S_2O_3$. Раствор $Na_2S_2O_3$ титруют раствором J_2 . Бурая окраска, присущая J_2 (точнее J_3^-), будет исчезать до тех пор, пока не окислится весь $Na_2S_2O_3$, тогда раствор окрасится в бледно-желтый цвет. В целях увеличения чувствительности определения и снижения концентрации растворов вследствие дороговизны йода в качестве индикатора используют крахмал, который с J_3^- -ионами образует адсорбционное соединение, окрашенное в ярко-синий цвет, поэтому индикатор (крахмал) добавляют перед концом титрования. Лучше титровать йод тиосульфатом натрия. В этом случае крахмал прибавляют в конце титрования, когда раствор станет соломенно-желтым, и титруют до исчезновения синей окраски.

В ряде случаев реакция взаимодействия J_2 с восстановителями протекает очень медленно, поэтому чтобы сдвинуть равновесие реакции (1) слева направо, добавляют избыток J_2 и определение проводят по способу обратного титрования – оттитровывают избыток J_2 с $Na_2S_2O_3$.

Раствор $Na_2S_2O_3$ также нельзя приготовить сразу заданной концентрации, так как под действием кислорода воздуха, бактерий происходит окисление его до Na_2SO_4 . Для установления нормальности и

титра рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в качестве исходного вещества чаще всего используют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Использование $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в качестве исходного вещества для установки титра и нормальности раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ основано на том, что $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ как окислитель при соблюдении определенных условий (избыток KJ и кислая среда) выделяет из KJ свободный J_2 в количестве, эквивалентном $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Выделившийся J_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то есть в данном случае при установлении нормальности раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют титрование по способу замещения:



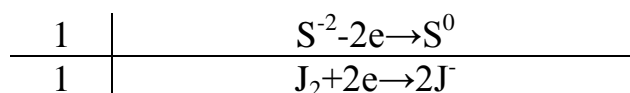
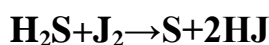
$$\mathcal{E}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / 6 = 49,03 \text{ г/моль.}$$

Порядок иодометрических определений заключается в предварительном установлении нормальности рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по титрованному раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, последующем установлении нормальности рабочего раствора йода по титрованному раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и дальнейшем определении окислителей и восстановителей с использованием рабочих растворов J_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определение восстановителей проводят в нейтральной среде и в присутствии избытка J_2 ; определение окислителей проводят в кислой среде и в присутствии избытка J^- -ионов.

Решение типовых задач

Задача 1. К 25мл раствора H_2S прибавили 50мл 0,0196N раствора йода. На титрование избытка J_2 пошло 11мл 0,02040N раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сколько граммов H_2S содержится в 1л анализируемого раствора?

Решение: Имеет место следующая реакция:



$$\mathcal{E}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{M(\text{H}_2\text{S})}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль}$$

1) Вычислим избыточный объем J_2 , не пошедший на взаимодействие с H_2S :

$$\frac{N(\text{J}_2)}{N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{V(\text{J}_2)}$$

$$V(J_2) = \frac{N(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \cdot V(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)}{V(J_2)} = \frac{0,0204 \cdot 11}{0,0196} = 11,45 \text{ мл}$$

Следовательно, на взаимодействие с H_2S пошло: $50 - 11,45 = 38,55$ мл J_2 .

2) Вычислим массу (г) оттитрованного H_2S в 25 мл титруемого раствора:

$$m(H_2S) = T(J_2 / H_2S) \cdot V(J_2) = \frac{N(J_2) \cdot \mathcal{E}(H_2S)}{1000} \cdot V(J_2) = \frac{0,0196 \cdot 17}{1000} \cdot 38,55 = 0,0128 \text{ г } H_2S$$

3) Вычислим массу H_2S в 1 л раствора:

$$\begin{array}{l} 25 \text{ мл} - 0,0128 \text{ г } H_2S \\ 1000 \text{ мл} - x \end{array}$$

$$x = \frac{0,0128 \cdot 1000}{25} = 0,512 \text{ г } H_2S$$

Задача 2. Рассчитайте навеску соли $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и навеску кристаллического J_2 , необходимые для приготовления 500 мл 0,1N растворов.

Решение:

$$\mathcal{E}(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 248 \text{ г/моль}$$

$$\mathcal{E}(J_2) = A(J) = 127 \text{ г/моль}$$

$$0,1N \text{ р-р } Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - 1 \text{ л р-ра} - 0,1 \text{ моль} \cdot \text{экв } Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - 24,8 \text{ г}$$

$$0,5 \text{ л р-ра} \quad - \quad \text{х г}$$

$$x = 0,5 \cdot 24,8 = 12,4 \text{ г } Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$$

$$0,1N \text{ р-р } J_2 - 1 \text{ л р-ра} - 0,1 \text{ моль} \cdot \text{экв } J_2 - 12,7 \text{ г } J_2$$

$$0,5 \text{ л р-ра} \quad - \quad \text{х г}$$

$$x = 0,5 \cdot 12,7 = 6,35 \text{ г } J_2$$

Задача 3. Сколько г $Cu(II)$ содержится в растворе ее соли, если на титрование J_2 , выделившегося в результате окисления иодид-ионов ионами меди (II) по реакции:



пошло 10,2 мл 0,1N титрованного раствора $Na_2S_2O_3$.

Решение:

$$m(J_2) = T(Na_2S_2O_3 / J_2) \cdot V(Na_2S_2O_3) = \frac{N(Na_2S_2O_3) \cdot \mathcal{E}(J_2)}{1000} \cdot V(Na_2S_2O_3) = \\ = \frac{0,1 \cdot 127 \cdot 10,2}{1000} = 0,1295zJ_2$$

Из уравнения реакции следует, что 2 моль – ионам Cu^{2+} соответствует 1 моль J_2 :

$$\frac{2 \cdot 64g(Cu) - 254g(J_2)}{xg(Cu) - 0,1295g(J_2)}$$

$$x = \frac{2 \cdot 64 \cdot 0,1295}{254} = 0,0652z(Cu^{2+})$$

Метод комплексообразования. Комплексометрия

Комплексометрическое титрование основано на реакциях, при которых определяемые ионы образуют комплексные соединения с некоторыми органическими соединениями. Если при этом образуется внутрикомплексные соединения – хелаты, то имеет место хелатометрическое титрование.

В практике агрохимического анализа наиболее широко применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – комплексон III (он же трилон Б, хелатон III). Это соединение обозначают формулой Na_2H_2U или ЭДТА. Комплексон III считается не только органической кислотой (содержит $COOH$ -группы), образующие соли с различными катионами, но также и комплексообразующим веществом (содержит третичный азот), поэтому со многими катионами, в том числе и с Ca^{2+} , Mg^{2+} , он образует прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соли. Последние образуются в результате замещения двух атомов водорода $COOH$ -групп и одновременного взаимодействия с двумя атомами азота посредством донорно-акцепторной связи. Отношение $Me:ЭДТА=1:1$. Поскольку в результате реакции выделяется два катиона водорода, $\mathcal{E}(ЭДТА)=M(ЭДТА)/2$.

Продажный препарат ЭДТА не всегда химически чист, в связи с чем нормальность ЭДТА устанавливают по титрованному раствору $MgSO_4$. Ионы водорода, выделяющиеся при комплексообразовании, понижают pH раствора, поэтому последний необходимо защитить действием буферных смесей. В противном случае pH раствора может быть понижен настолько, что комплексные соединения данного иона не образуются.

При титровании комплексом III ЭТТ определяется с помощью специфических индикаторов – комплексообразователей, называемых металл-индикаторами. Это органические красители, с которыми определяемые катионы образуют окрашенные комплексные соединения,

менее устойчивые, чем с комплексом III. Наиболее распространенная комплексометрическая методика определения кальция и магния с использованием комплекса III основана на суммарном определении кальция и магния при pH 9-10 и избирательном определении кальция при pH 13; содержание магния рассчитывается по разности. **Суммарное определение кальция и магния проводят в присутствии индикатора хромоген черного (он же хромоген темно-синий, кислотный хром темно-синий).** В слабо щелочном растворе (pH≈10) он взаимодействует с катионами кальция и магния, образуя окрашенные в вишнево-красный цвет комплексы. При добавлении комплекса III первично образовавшиеся комплексные соединения разрушаются вследствие образования более прочных бесцветных комплексов этих катионов с комплексом III. **В точке эквивалентности индикатор выделяется в свободном состоянии, окрашивая раствор в синий цвет.**

Определение кальция проводят в присутствии индикатора мурексида (pH=13). При титровании комплексом III идет разрушение кальциевого комплекса с мурексидом, окрашенного в красный цвет, и образование более прочного бесцветного комплекса с комплексом III. В точке эквивалентности раствор приобретает фиолетовую окраску, присущую мурексиду в сильно щелочной среде (pH 13).

Комплексообразованию кальция и магния с комплексом III предшествует разрушение их комплексов с металлохромными индикаторами, что замедляет скорость протекаемых реакций, поэтому во избежание перетитрования растворов вблизи ЭТТ комплексом III необходимо добавлять медленно (интервал между каплями 5-10сек), при тщательном перемешивании титруемого раствора; общий объем титруемого раствора всегда должен быть 100мл, что осуществляется добавлением необходимого количества миллилитров дистиллированной воды.

Различают два вида жесткости – временную (устраняемую) и постоянную (неустраняемую). Временная жесткость воды обусловлена наличием в ней преимущественно солей кальция и магния в виде гидрокарбонатов:

t⁰



накипь



При кипячении кальций и магний осаждаются в виде карбонатов, почему такую жесткость называют временной или устраняемой?

Постоянная (неустраняемая, некарбонатная) жесткость воды обусловлена присутствием в ней преимущественно сульфатов и хлоридов кальция, магния. При кипячении эти соли не разлагаются. Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды. Единицей

измерения жесткости является ммоль-экв/л (или ранее выражали мг-экв/л). Различают кальциевую, магниевую и суммарную (кальциевую и магниевую) жесткость. 1 ммоль кальциевой жесткости соответствует $40,08/2=20,04$ мг Са; 1 ммоль магниевой жесткости соответствует $24,30/2=12,16$ мг в 1 литре воды, где 40,08 и 24,31 – атомные массы кальция и магния; 20,04 и 12,16 – их эквиваленты. Вода имеет различную жесткость. Если жесткость до 4 ммоль-экв/л вода мягкая; 4-8 ммоль-экв/л – средней жесткости; 9-12 ммоль-экв/л – жесткая вода; свыше 12 ммоль-экв/л – очень жесткая вода. Жесткая вода мало пригодна, поэтому существуют различные способы ее умягчения. Временная жесткость может быть устранена кипячением. Постоянную жесткость устраняют химическими способами – используют соду Na_2CO_3 , гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, фосфат натрия и т.д. В больших количествах умягчение природных вод осуществляется при помощи неорганических сорбентов (пермутитов) или ионообменных смол (ионитов).

Временную жесткость определяют методом кислотно-основного титрования (титрованием рабочим раствором HCl); общую жесткость определяют методом комплексонометрии.

$$N(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) = N(\text{ТрБ}) \cdot V(\text{ТрБ}); \quad N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{N(\text{ТрБ}) \cdot V(\text{ТрБ})}{V(\text{H}_2\text{O})} \frac{\text{моль} - \text{экв}}{\text{л}};$$

$$\mathcal{J}(\text{H}_2\text{O}) = N(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000, \frac{\text{ммоль} - \text{экв}}{\text{л}}$$

Решение типовых задач

Задача 1. Чему равна жесткость воды, если на титрование 100 мл воды потребовалось 5 мл 0,1N раствора Трилона Б?

Решение: Найдем $N(\text{H}_2\text{O})$:

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{N(\text{ТрБ}) \cdot V(\text{ТрБ})}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,1 \cdot 5}{100} = 0,005 \frac{\text{моль} - \text{экв}}{\text{л}}$$

$$\mathcal{J}(\text{H}_2\text{O}) = N(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 = 0,005 \cdot 1000 = 5 \frac{\text{ммоль} - \text{экв}}{\text{л}}$$

Задача 2. Сколько грамм $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потребуется для устранения жесткости 1000 л воды? Жесткость воды равна 2,86 ммоль-экв/л

Решение: Вычислим жесткость 1000 л воды:

$$\sum \mathcal{J} = \mathcal{J}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 = 2,86 \cdot 1000 = 2860 \text{ ммоль} - \text{экв} = 2,86 \text{ моль} - \text{экв}$$

Вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, следовательно, моль-экв $\text{Ca}(\text{OH})_2$ должно быть столько же (2,86 моль-экв)

$$v_{\text{экв}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{\text{Э}(\text{Ca}(\text{OH})_2)};$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = v_{\text{экв}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot \text{Э}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2,86 \cdot \text{Э}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2,86 \cdot 37 = 105,82 \text{ г}$$

$$\text{Э}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г / моль}$$

Задача 3. Жесткость воды обусловлена содержанием в ней только $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Сколько граммов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ содержится в воде, если жесткость ее равна 1,785 ммоль-экв/л?

Решение: $v_{\text{экв}}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{\text{Э}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)};$

$$m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = v_{\text{экв}} \cdot \text{Э}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 1,785 \cdot 81 = 144,585 \text{ мг} = 0,1446 \text{ г}$$

$$\text{Э}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)}{2} = \frac{162}{2} = 81 \text{ г / моль}$$

Задача 4. В 250 мл растворено 1,3250 г CaCO_3 . На титрование 25 мл приготовленного раствора пошло 26,47 мл Тр Б. Чему равна N Тр Б и T(Тр Б/Са)?

Решение: Вычислим, сколько г CaCO_3 содержится в титруемом (в 25 мл) объеме:

$$m(\text{CaCO}_3)_{\text{(в 25 мл)}} = 1,3250 : 10 = 0,1325 \text{ г}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = T(\text{Тр Б} / \text{CaCO}_3) \cdot V(\text{Тр Б}) = \frac{N(\text{Тр Б}) \cdot \text{Э}(\text{CaCO}_3)}{1000} \cdot V(\text{Тр Б})$$

$$N(\text{Тр Б}) = \frac{m(\text{CaCO}_3) \cdot 1000}{\text{Э}(\text{CaCO}_3) \cdot V(\text{Тр Б})} = \frac{0,1325 \cdot 1000}{50 \cdot 26,47} = 0,1001 \frac{\text{моль} \cdot \text{экв}}{\text{л}}$$

$$\text{Э}(\text{CaCO}_3) = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{2} = \frac{100}{2} = 50 \text{ г / моль}$$

$$T(\text{Тр Б} / \text{Са}) = \frac{N(\text{Тр Б}) \cdot \text{Э}(\text{Са})}{1000} = \frac{0,1001 \cdot 20}{1000} = 0,0020 \text{ г Са}$$

Задача 5. Сколько г карбоната натрия надо растворить в 5 л воды, чтобы устранить общую жесткость, равную 4,60 м-экв/л?

Решение: Вычислим общую жесткость в 5 л воды:

$$4,60 \cdot 5 = 23,0 \text{ м-экв}$$

$$v_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 23,0 \text{ м} \cdot \text{экв}$$

$$v_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{\varepsilon(\text{Na}_2\text{CO}_3)};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = v_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \varepsilon(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 23 \cdot 53 = 1219 \text{ мг} = 1,219 \text{ г}$$

$$\varepsilon(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г / моль}$$

Задача 6. Вычислить временную жесткость воды, зная что на реакцию с $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, содержащимся в 100мл этой воды, потребовалось 5мл 0,1N раствора HCl.

Решение: Вычислим $N(\text{H}_2\text{O})$:

$$N(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) = N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl});$$

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,1 \cdot 5}{100} = 0,005 \frac{\text{моль} \cdot \text{экв}}{\text{л}}$$

$$Ж(\text{H}_2\text{O}) = N(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 = 0,005 \cdot 1000 = 5 \text{ м} \cdot \text{экв/л}$$

Задача 7. В 1л воды содержится 38мг Mg^{2+} и 108мг Ca^{2+} . Вычислить общую жесткость воды.

Решение:

$$Ж(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{\varepsilon(\text{Mg})} = \frac{38 \text{ мг}}{12,16} = 3,125 \frac{\text{м} \cdot \text{экв}}{\text{л}};$$

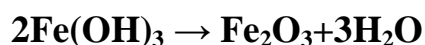
$$Ж(\text{Ca}) = \frac{m(\text{Ca})}{\varepsilon(\text{Ca})} = \frac{108 \text{ мг}}{20,04} = 5,389 \frac{\text{м} \cdot \text{экв}}{\text{л}};$$

$$Ж(\text{общая}) = Ж(\text{Mg}) + Ж(\text{Ca}) = 3,125 + 5,389 = 8,514 \text{ м} \cdot \text{экв/л}$$

2. Гравиметрический анализ

Гравиметрический метод анализа – это метод, в котором о количестве определяемого компонента судят по массе продукта реакции, выделяемого в химически чистом состоянии или в виде соответствующих нерастворимых соединений точно известного состава. Методы гравиметрического анализа в свою очередь подразделяются на: 1. Методы выделения, когда определяемый компонент выделяется в свободном виде (электровесовое определение металлов на катоде); 2. Методы отгонки. Определяемый компонент количественно отгоняют в виде летучего

соединения; 3. Методы осаждения. Определяемый компонент количественно осаждают в виде нерастворимого соединения строго определенного состава. Осадок отделяют от раствора фильтрованием, после чего его промывают для удаления всех адсорбированных осадком примесей, высушивают и прокаливают до полного удаления присутствующей в осадке влаги, органического углерода, летучих минеральных примесей. В некоторых случаях при прокаливании возможно превращение первоначально образующегося осадка в новое соединение, массу которого определяют на аналитических весах. В соответствии с этим, в гравиметрическом анализе различают **осаждаемую форму** – это то соединение, в виде которого осаждают определяемый компонент и **гравиметрическую форму** – это то соединение, по массе которого судят о количестве определяемого компонента. Например, осаждение бария в гравиметрическом анализе проводят в виде осадка $BaSO_4$, который при прокаливании остается в неизменном виде. В данном случае осаждаемая и гравиметрическая (весовая) форма одна и та же - $BaSO_4$. Осаждение железа проводят в виде осадка $Fe(OH)_3$, который при прокаливании переходит в Fe_2O_3 :



В данном случае осаждаемая форма $Fe(OH)_3$; гравиметрическая форма – Fe_2O_3 .

Гравиметрический анализ применим для самых разнообразных объектов. Определения отличаются большой точностью, так как аналитические весы позволяют взвешивать до 4-5 знаков. Погрешность определений не превышает 0,1-0,2%. Основной недостаток гравиметрического анализа заключается в длительности.

Наибольшее применение в гравиметрическом анализе получил метод осаждения. Основные операции метода осаждения:

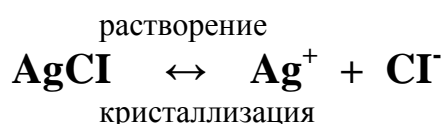
- отбор средней пробы вещества и подготовка ее для анализа (измельчение, истирание и т.д.);
- взятие навески и переводение определяемого компонента в раствор;
- осаждение определяемого компонента;
- формирование осадка;
- фильтрование осадка;
- промывание осадка;
- высушивание осадка на фильтре;
- озоление осадка;
- прокаливание осадка до постоянной массы;
- взвешивание осадка.

Осаждение – одна из важнейших операций гравиметрического анализа.

Равновесие в гетерогенной системе раствор – осадок. Условие образования и растворения осадка

Образование осадка и его растворение являются процессами, протекающими одновременно в двух противоположных направлениях. Когда между этими двумя процессами наступает равновесие, то есть когда в единицу времени растворяется такое же количество вещества, какое выделяется из раствора – концентрация раствора становится постоянной. Раствор, находящийся при этом в равновесии с твердой фазой, называется насыщенным.

v_1



v_2

Таким образом, в гетерогенной системе, состоящей из осадка и насыщенного относительно него раствора, непрерывно протекают два процесса с одинаковой скоростью: переход ионов в раствор и их осаждение на поверхности кристаллов. Скорость перехода ионов в раствор (v_1) пропорционально величине поверхности (S) осадка, то есть $v_1 = k_1 \cdot S$, где k_1 – коэффициент пропорциональности. Осаждение ионов на поверхности кристаллов протекает со скоростью v_2 , так как раствор в любой промежуток времени остается электронейтральным, то из раствора уходит одинаковое число ионов Ag^+ и Cl^- . Тогда v_2 будет пропорциональна поверхности осадка S и произведению концентраций ионов, то есть

$$v_2 = k_2 \cdot S \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

При равновесии $v_1 = v_2$:

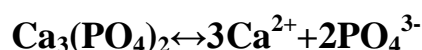
$$k_1 \cdot S = k_2 \cdot S \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = k_1 / k_2 = \text{ПР}(\text{AgCl})$$

$\text{ПР}(\text{AgCl})$ – произведение растворимости AgCl .

В насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина называется произведением растворимости (ПР) осадка.

Например,



$$\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Раствор, для которого произведение концентрации ионов труднорастворимого соединения равно произведению растворимости, называют **насыщенным**. Если произведение концентрации ионов в растворе больше произведения растворимости, раствор называют **пересыщенным**. Для **ненасыщенных растворов** произведение концентрации ионов меньше произведения растворимости. Из понятия ПР вытекает условие образования осадка: малорастворимый электролит выпадает в осадок тогда, когда произведение концентрации ионов превысит величину ПР этого соединения (осадок выпадает из пересыщенных растворов). Это может быть достигнуто прибавлением избытка электролита, содержащего ионы осадка. Растворение осадка будет происходить тогда, когда произведение концентрации ионов меньше величины ПР труднорастворимого электролита. Для вычисления ПР осадка необходимо знать растворимость (S) малорастворимого электролита в моль/л. Наоборот, по известному значению ПР осадка можно вычислить его растворимость.

Таким образом, для того, чтобы образовался осадок, например BaSO_4 , в растворе должна быть определенная концентрация $[\text{Ba}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$. В связи с этим, необходима определенная навеска вещества, содержащего определяемый компонент ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а также должен быть взят определенный объем осадителя известной концентрации (H_2SO_4).

Выбор необходимой величины навески анализируемого вещества

При выборе навески вещества необходимо учитывать следующее: чем больше навеска, тем выше относительная точность определения, однако работа с большой навеской имеет свои отрицательные стороны – получается большая масса осадка, что, естественно, скажется на длительности анализа, т.к. осадок дольше придется отфильтровывать, промывать, высушивать и прокаливать; при слишком малой навеске ошибки, допускаемые при различных операциях, значительно возрастают.

Выбор величины навески анализируемого вещества определяется количеством осадка, наиболее удобным в работе.

Причем, в данном случае следует отметить, что процесс образования осадков может проходить двумя путями, что обуславливает образование двух типов осадков – аморфных и кристаллических.

Процесс образования аморфных осадков

Прибавление каждой порции осадителя быстро вызывает образование новых центров кристаллизации, новых мелких агрегатов, которые соединяются в более крупные частицы, т.е. происходит коагуляция коллоидного раствора. Образующаяся твердая фаза, состоящая из большого количества слабо связанных между собой малых частиц, представляет аморфный осадок. Этот тип процесса осаждения характерен для многих

труднорастворимых веществ (сульфидов, гидроксидов металлов, кремниевой кислоты). Существенной характерной чертой аморфного осадка является большая общая поверхность, способствующая адсорбции посторонних примесей, то есть имеет место т.н. явление соосаждения. Различают четыре основных вида соосаждения:

- 1 – окклюзия – процесс захвата примесей микрокомпонента внутри растущих кристаллов осадка основного компонента (удаление окклюдированных примесей из осадка представляет трудную задачу);
- 2 – изоморфное соосаждение – процесс образования “смешанных кристаллов” ионами основного компонента и микрокомпонента, имеющими близкие радиусы;
- 3 – соосаждение с образованием химических соединений между осаждаемым веществом и присутствующими в растворе примесями;
- 4 – соосаждение в результате поверхностной адсорбции примесей осадком.

Кроме того, при промывании аморфные осадки могут перейти в коллоидное состояние.

Процесс образования кристаллических осадков

Прибавление каждой новой порции осадителя не вызывает тотчас образования новых центров кристаллизации, новых агрегатов. Вещество некоторое время остается в пересыщенном растворе. При постепенном введении осадителя происходит рост выделившихся ранее кристаллических центров. В результате образуется кристаллический осадок, состоящий из относительно небольшого количества более крупных кристаллов. Кристаллические осадки образуют вещества, обладающие большей растворимостью, нежели аморфные осадки. Работать с кристаллическим осадком удобнее, чем с аморфным, т.к. вследствие малой общей поверхности посторонние примеси он практически не сорбирует.

Условия осаждения аморфных осадков

1. Осаждение ведут из горячих растворов концентрированным раствором осадителя.
2. Осадитель прибавляют быстро.
3. Осаждение ведут в присутствии электролита-коагулятора.
4. Осадок отфильтровывают сразу же.

Условия осаждения кристаллических осадков

1. Осаждение ведут из разбавленных растворов разбавленным раствором осадителя и при нагревании.
2. Раствор осадителя добавляют медленно, по каплям, при непрерывном помешивании раствора стеклянной палочкой так, чтобы она не задевала стенки и дно стакана. Осадку дают отстояться, после чего проверяют на полноту осаждения добавлением нескольких капель осадителя к

- прозрачному раствору: если при добавлении осадителя муть сверху не образуется, значит осаждение проведено полно, в противном случае, добавляют еще осадителя и далее вновь проверяют на полноту осаждения.
3. Кристаллические осадки сразу не фильтруют, а дают постоять некоторое время (от нескольких часов до нескольких суток) для созревания осадка. При созревании осадка более мелкие кристаллы растворяются, за счет чего идет рост более крупных кристаллов.
 4. При осаждении прибавляют вещества, повышающие растворимость осадка, что также способствует растворению более мелких кристаллов и росту более крупных кристаллов.

Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки с массой 0,5 г и объемистые аморфные осадки с массой 0,1-0,3 г.

Таким образом, зная приближенную массу осадка, которая должна образоваться при осаждении, на основании соответствующего уравнения химической реакции проводят расчет навески анализируемого вещества.

Выбор осадителя

Осаждение – одна из важнейших операций гравиметрического анализа. При выполнении её необходимо прежде всего, правильно выбрать осадитель, рассчитать его количество, выдержать условия образования соответствующего осадка.

Осадитель выбирают исходя из требований, предъявляемых к осадку (осаждаемой и гравиметрической формам).

Требования, предъявляемые к осаждаемой форме

1. Осаждаемая форма должна обладать как можно меньшей растворимостью, о чем судят по величине произведения растворимости (ПР). Чем меньше ПР, тем меньше и растворимость осадка. Например, наименьшей растворимостью обладает осадок BaSO_4 , т.к.:

$$\text{ПР}_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = 1,6 \cdot 10^{-7} \quad \text{ПР}_{\text{BaCO}_3} = 8,0 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{ПР}_{\text{BaCrO}_4} = 2,4 \cdot 10^{-10} \quad \text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

2. Получаемый осадок должен хорошо отфильтровываться и хорошо отмываться от примесей, чему в наибольшей степени удовлетворяют крупнокристаллические осадки.
3. Если же при прокаливании происходит превращение осаждаемой формы в весовую, то этот процесс должен идти нацело, а не частично.

Требования, предъявляемые к гравиметрической форме

1. Состав гравиметрической формы должен точно соответствовать определенной химической формуле.
2. Гравиметрическая форма должна быть химически стойкой, т.е. не должна поглощать на воздухе пары воды, углекислого газа, разлагаться.
3. В целях повышения точности определения желательного, чтобы гравиметрическая форма имела возможно большую молярную массу и содержала как можно меньше определяемого элемента.

Наряду с требованиями, определяемыми осаждаемой и гравиметрической формами, осадитель должен обладать летучестью и в той или иной мере обладать селективностью.

Опытным путем установлено, что для практически полного осаждения иона достаточно полуторакратного избытка осадителя.

Фильтрование, промывание, высушивание осадка (на примере осадка BaSO_4)

Для фильтрования применяют беззольные фильтры, которые сторают почти без остатка. Масса оставшейся золы 0,00003-0,00007 г. Осадки, которые при обугливание фильтров восстанавливаются, нужно фильтровать через пористые стеклянные или фарфоровые тигли, воронки. В зависимости от размеров частиц осадка используют фильтры разной степени пористости: синяя лента – для мелкозернистых осадков; белая лента – для осадков средней зернистости; красная (черная) лента – для крупнозернистых (выбрать марку фильтра!).

Размер фильтра определяется величиной осадка, а не фильтруемой жидкости. Осадок должен заполнять фильтр не более 1/2 его объема. Размер воронки выбирается в соответствии с размером фильтра. Края воронки должны быть выше края фильтра на 0,5-1 см.

Фильтрование начинают с декантации, то есть сливания отстоявшейся жидкости над осадком на фильтр без взмучивания осадка, пользуясь при этом стеклянной палочкой. Палочку держат в вертикальном положении близко к фильтру, но не касаясь его. Правой рукой прикладывают носик стакана к палочке. Наполняют фильтр на 2/3. Палочку опускают в стакан с обратной стороны носика и ждут, пока жидкость стечет в стакан для фильтрата. Когда жидкости над осадком останется мало, его промывают декантацией, т.е. приливают 10-20 мл промывной жидкости, перемешивают, дают отстояться и сливают жидкость на фильтр. Промывная жидкость – это разбавленный раствор осадителя (к 250-300 мл горячей дистиллированной воды добавляют 4-5 капель 2н H_2SO_4). Промывание повторяют несколько раз до полного удаления ионов хлора, т.е. до тех пока собранная в пробирке порция фильтрата не будет давать мути хлорида серебра при действии

нитратом серебра в присутствии азотной кислоты. После этого осадок смешивают с небольшим количеством промывной жидкости и количественно переносят на фильтр. Кончик стеклянной палочки протирают кусочком фильтра, споласкивают и перевертывают резиновым концом вниз. Частицы осадка, плотно приставшие к стенкам стакана, удаляют резиновым наконечником палочки и маленькими кусочками фильтровальной бумаги, которые далее переносят на фильтр. Промывание продолжают на фильтре горячей дистиллированной водой (без серной кислоты) до удаления сульфат-анионов, т.е. до тех пор, пока порция фильтрата не даст отрицательную реакцию с хлоридом бария.

Не вынимая фильтр из воронки, помещают её в нагретый сушильный шкаф (воронку предварительно пометить карандашом по стеклу). Подсушенный фильтр (не пересушить до обугливания) вынуть из воронки, свернуть и поместить в тигель, прокаленный до постоянной массы, после чего необходимо провести озоление фильтра и прокаливание тигля с осадком в муфельной печи при $t = 900-1000^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы (это выполняет лаборант).

Решение типовых задач

Задача 1. Чему равна концентрация ионов Ag^+ в насыщенном растворе хлорида серебра, в котором $[\text{Cl}^-] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$)?

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

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{PP}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{6 \cdot 10^{-3}} = 0,26 \cdot 10^{-7} = 2,6 \cdot 10^{-8} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Задача 2. Чему равна концентрация Ag^+ в насыщенном растворе хлорида серебра ($\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$)?

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

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x; \text{PP}(\text{AgCl}) = x^2$$

$$x = \sqrt{\text{PP}(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Задача 3. Вычислить $\text{PP}(\text{AgCl})$, если растворимость его (S) в воде при 25°C составляет 0,0018 г/л.

Решение: Переведем значение растворимости $S = 0,0018$ г/л в моль/л делением на молярную массу AgCl ($M(\text{AgCl}) = 143,5$ г/моль):

$$S = \frac{0,0018}{143,5} = 1,25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

AgCl диссоциирует: $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

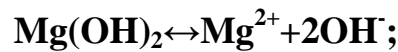
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

Задача 4. Вычислить ПР(Mg(OH)₂) при некоторой температуре, если его растворимость равна 0,012г/л.

Решение: Переведем значение растворимости S=0,0012г/л в моль/л делением на молярную массу Mg(OH)₂ (M(Mg(OH)₂)=58г/моль):

$$S = \frac{0,0012}{58} = 2,07 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$



$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Mg(OH)}_2] = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

(из 1 моль Mg(OH)₂ образуется 1 моль ионов Mg²⁺)

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Mg(OH)}_2] = 2 \cdot 2,07 \cdot 10^{-4} = 4,14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

(из 1 моль Mg(OH)₂ образуется 2 моль ионов OH⁻)

$$\text{ПР}(\text{Mg(OH)}_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 2,07 \cdot 10^{-4} \cdot (4,14 \cdot 10^{-4})^2 = 3,55 \cdot 10^{-11}$$

Задача 5. Произведение растворимости PbJ₂ при 20⁰C равно 8·10⁻⁹. Вычислить растворимость соли (S) в моль/л и в г/л при данной температуре.

Решение: Обозначим искомую растворимость соли через S, моль/л. Тогда в насыщенном растворе PbJ₂ содержится S, моль/л ионов Pb²⁺ и 2S, моль/л ионов J⁻ Отсюда,

$$\text{ПР}(\text{PbJ}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{J}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3;$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}(\text{PbJ}_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$M(\text{PbJ}_2) = 461 \text{ г/моль};$$

$$S(\text{PbJ}_2) = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 461 \approx 0,6 \text{ г/л}.$$

Задача 6. Смешаны равные объемы 0,02N растворов хлорида кальция и сульфата натрия. Образуется ли осадок сульфата кальция?

$$PP(\text{CaSO}_4)=1.3 \cdot 10^{-4}$$

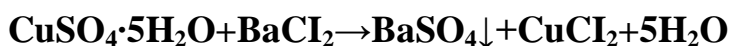
Решение: Исходные молярные концентрации растворов CaCl_2 и Na_2SO_4 одинаковы и равны 0,01 моль/л. Поскольку при смешении исходных растворов общий объем раствора увеличивается в два раза, то концентрации ионов $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ уменьшаются в два раза по сравнению с исходными. Таким образом, $[\text{Ca}^{2+}]=[\text{SO}_4^{2-}]=0,005=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

$$PP(\text{CaSO}_4)=[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]=(5 \cdot 10^{-3})^2=2,5 \cdot 10^{-5}$$

Найденное значение $PP(\text{CaSO}_4)$ меньше табличного, поэтому раствор будет ненасыщенным относительно сульфата кальция и осадок не образуется.

Задача 7. Сколько миллилитров 1N раствора BaCl_2 потребуется для осаждения иона SO_4^{2-} , если растворено 2г медного купороса, содержащего 5% примесей? Учесть избыток осадителя.

Решение: Медный купорос – это соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Находим массу чистого медного купороса:

$$\begin{array}{l} 2\text{г} - 100\% \\ x\text{г} - 95\% \end{array}$$

$$x = \frac{2 \cdot 95}{100} = 1,9\text{г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{чистого})$$

Из уравнения реакции следует, что с одним молем $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ реагирует 1 моль BaCl_2 : $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=250\text{г/моль}$; $M(\text{BaCl}_2)=208\text{г/моль}$

$$\begin{array}{l} 250\text{г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 208\text{г BaCl}_2 \\ 1,9\text{г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - x\text{г BaCl}_2 \end{array}$$

$$x = \frac{1,9 \cdot 208}{250} = 1,5808\text{г BaCl}_2$$

Однако BaCl_2 - раствор. $C_m(\text{BaCl}_2)=0,5\text{моль/л}$. Следовательно:

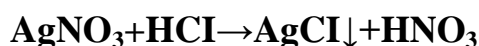
$$\begin{array}{l} 1000\text{мл BaCl}_2 - 0,5 \cdot 208 - 104\text{г BaCl}_2 \\ x\text{мл BaCl}_2 - 1,5808\text{г BaCl}_2 \end{array}$$

$$x = \frac{1000 \cdot 1,5808}{104} \approx 15,2 \text{ мл}$$

С учетом 1,5 – кратного избытка осадителя необходимо взять: $15,2 \cdot 1,5 \approx 23 \text{ мл}$.

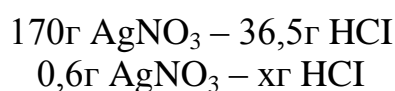
Задача 8. Сколько миллилитров 0,1N раствора соляной кислоты потребуется для осаждения серебра из навески AgNO_3 в 0,6г?

Решение:



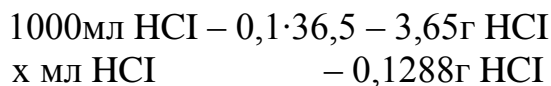
$M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ г/моль}$; $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$.

Один моль AgNO_3 реагирует с одним молекул HCl :



$$x = \frac{0,6 \cdot 36,5}{170} = 0,1288 \text{ г } \text{HCl}$$

$C_m(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$. Следовательно,



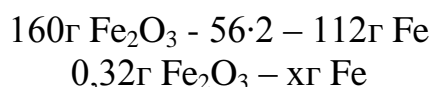
$$x = \frac{1000 \cdot 0,1288}{3,65} = 35,28 \text{ мл}$$

С учетом 1,5 – кратного избытка осадителя необходимо взять: $35,28 \cdot 1,5 \approx 53 \text{ мл}$.

Задача 9. При определении железа гравиметрическим методом из 1г анализируемого образца получено 0,32г оксида железа (III). Чему равна массовая доля (%) железа в образце?

Решение: $A(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}$; $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 160 \text{ г/моль}$

Вычислим, какой массе железа соответствуют 0,32г Fe_2O_3 . Из химической формулы Fe_2O_3 следует, что в 1моле Fe_2O_3 содержится 2молекула – атома железа:



$$x = \frac{0,32 \cdot 112}{160} = 0,224 \text{г Fe}$$

Находим массовую долю (%) Fe в образце:

$$\begin{array}{l} 1 \text{г} - 100\% \\ 0,224 - x\% \end{array}$$

$$x = \frac{0,224 \cdot 100}{1} = 22,4\%$$

Данную задачу можно было решить и другим способом – через так называемый фактор пересчета (Φ).

Фактор пересчета (Φ) представляет собой отношение атомной (или молекулярной) массы определяемого вещества к молекулярной массе осадка, то есть фактор пересчета показывает, сколько грамм определяемого вещества содержит 1г осадка.

$$\Phi(\text{Fe}) = \frac{2 \cdot A(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 56}{160} = 0,7 \text{г Fe}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{г Fe}_2\text{O}_3 - 0,7 \text{г Fe} \\ 0,32 \text{г Fe}_2\text{O}_3 - x \text{г Fe} \end{array}$$

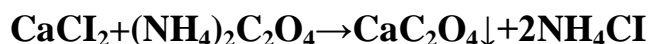
$$x = \frac{0,32 \cdot 0,7}{1} = 0,224 \text{г}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{г} - 100\% \\ 0,224 - x\% \end{array}$$

$$x = \frac{0,224 \cdot 100}{1} = 22,4\%$$

Задача 10. Какой объем 4%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ требуется для осаждения кальция из раствора CaCl_2 , в котором 0,05г Ca^{2+} ?

Решение:



В одном моле CaCl_2 содержится 1 моль – атом Ca ($A(\text{Ca})=40\text{г/моль}$;
 $M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)=124\text{г/моль}$):

$$\begin{array}{l} 40 \text{г Ca} - 124 \text{г} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \\ 0,05 \text{г Ca} - x \text{г} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \end{array}$$

$$x = \frac{0,05 \cdot 124}{40} = 0,155g$$

Плотность раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ не дана, поэтому можем принять ее за 1
($\rho((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)=1\text{г/мл}$)

$$4\% \text{ р-р} - 100\text{г} - 100\text{мл р-ра} - 4\text{г } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \\ x\text{мл } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - 0,155\text{г } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$x = \frac{100 \cdot 0,155}{4} \approx 3,9\text{мл}$$

Задания для контрольных работ

Методические указания

- Выполнять контрольную работу следует после изучения дисциплины в соответствии с программой. Необходимо помнить, что программа дисциплины единая для студентов соответствующей специальности независимо от форм обучения;
- вариант контрольной работы выполняется в соответствии с последней цифрой номера зачетной книжки;
- нумерация заданий сквозная по всем темам;
- на вопросы, изложенные в заданиях (полная запись вопроса обязательна), следует отвечать по существу, не переписывая многостраничных текстов из книг;

- недопустимы текстовые ответы без формул и уравнений реакций и ответы в виде формул и уравнений без текста;
- наиболее сложные для Вас задания можно выполнить в период сессии на основе лекций или консультаций преподавателя;
- работа представляется на кафедру для проверки не позднее, чем за пять дней до экзамена;
- на титульном листе (образец дается методистом заочного обучения) необходимо обязательно указать номер зачетной книжки.

Таблица заданий для контрольных работ

Последняя цифра номера зачетной книжки	Номера заданий			
	Раздел 1	Раздел 2	Раздел 3	Раздел 4
0	1.1;	2.1; 2.2; 2.3;	3.1; 3.2; 3.3;	4.1; 4.2; 3.3;
1	1.2;	2.4; 2.5; 2.6;	3.4; 3.5; 3.6;	4.4; 4.5; 4.6;
2	1.3;	2.7; 2.8; 2.9;	3.7; 3.8; 3.9;	4.7; 4.8; 4.9;
3	1.4;	2.10; 2.11; 2.12;	3.10; 3.11; 3.12;	4.10; 4.11; 4.12;

4	1.5;	2.13; 2.14; 2.15;	3.13; 3.14; 3.15;	4.13; 4.14; 4.15;
5	1.6;	2.16; 2.17; 2.18;	3.16; 3.17; 3.18;	4.16; 4.17; 4.18;
6	1.1;	2.1; 2.19; 2.20;	3.1; 3.19; 3.20;	4.1; 4.19; 4.20;
7	1.2;	2.2; 2.3; 2.4;	3.2; 3.3; 3.4;	4.2; 4.3; 4.4;
8	1.3;	2.5; 2.6; 2.7;	3.5; 3.6; 3.7;	4.5; 4.6; 4.7;
9	1.4;	2.8; 2.9; 2.1.	3.8; 3.9; 3.10.	4.8; 4.9; 4.10.

Контрольные задания

Раздел 1. Теоретические основы физико-химических методов анализа

1.1 Дайте краткую характеристику электрохимическим методам анализа – на чем основан тот или иной метод, какой закон положен в его основу, как проводится количественное определение веществ.

1.2 Эмиссионный спектральный анализ, на чем он основан? В чем производят «сжигание» пробы анализируемого вещества, как проводят качественное и количественное определение элементов в анализируемом веществе?

1.3 Атомно-абсорбционная спектроскопия, суть метода. Атомный пар, как его получают?

1.4 Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ, на чем он основан? Какие металлы определяют этим методом?

1.5 Фотоколориметрия и спектрофотометрия, на чем они основаны, какие приборы используют в фотометрии и спектрофотометрии? Что такое оптическая плотность раствора, от чего она зависит? Основной закон светопоглощения – закон Бугера – Ламберта – Бера. Что такое спектр поглощения? Количественное определение элементов, как оно осуществляется?

1.6 Хроматографический анализ, на чем он основан, его сущность.

Раздел 2. Качественные методы химического анализа

2.1 Растворимость каких соединений положена в основу сульфидной классификации катионов? На какое количество групп она подразделяет катионы. Состав каждой аналитической группы, групповой реагент.

2.2 Состав первой аналитической группы катионов, общая характеристика. Какие ионы мешают обнаружению иона калия, качественные реакции его обнаружения? В какой цвет окрашивают пламя соли калия?

2.3 По каким причинам ион магния относят к первой аналитической группе катионов? Как отделяют катион магния от катионов первой группы; реакции обнаружения магния?

2.4 Какие ионы мешают обнаружению иона натрия? Качественные реакции обнаружения натрия, условия их проведения.

2.5 Ход анализа смеси катионов первой группы.

2.6 Вторая аналитическая группа катионов, ее состав, общая характеристика, отличие от других аналитических групп. Групповой реактив, условия его применения.

2.7 Качественные реакции обнаружения бария. Какая реакция используется для отделения катиона бария от катиона кальция?

2.8 Реакции обнаружения катиона кальция. Какой ион мешает его обнаружению и как его отделяют:

2.9 Третья аналитическая группа катионов, ее состав, общая характеристика, отличие от других аналитических групп. Групповой реагент, условия его применения.

2.10 Дробные реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы: Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} (катиона четвертой аналитической группы). В какой цвет окрашивают пламя соли меди?

2.11 Классификация анионов, основанная на растворимости серебряных и бариевых солей. Состав аналитических групп анионов.

2.12 Первая аналитическая группа анионов, качественные реакции обнаружения SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , BO_2^- (B_4O_7) $^{2-}$.

2.13 Вторая аналитическая группа анионов, качественные реакции обнаружения Cl^- , J^- .

2.14 Третья аналитическая группа анионов, качественные реакции обнаружения NO_3^- , NO_2^- .

2.15 Анализ смеси анионов всех групп. Предварительные испытания. Обнаружение отдельных анионов: CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , NO_3^- , BO_2^- (B_4O_7) $^{2-}$.

2.16 Анализ индивидуального вещества. Этапы его исследования.

2.17 Присутствие угольной кислоты в водном растворе можно обнаружить с помощью (выберите правильный ответ):

1. соляной кислоты
2. гидроксида бария
3. аммиака
4. гидроксида натрия.

2.18 Присутствие соляной кислоты в водном растворе можно обнаружить с помощью (выберите правильный ответ):

1. лакмуса
2. нитрата серебра
3. фенолфталеина
4. азотной кислоты

2.19 Присутствие иона Cu^{2+} в смеси с ионами Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} можно доказать, используя в качестве реактива (выберите правильный ответ):

1. раствор $K_3[Fe(CN)_6]$
2. раствор аммиака
3. раствор $K_4[Fe(CN)_6]$
4. раствор H_2S .

2.20. Наиболее селективным реагентом для обнаружения катиона аммония NH_4^+ является:

1. $CuSO_4$
2. HNO_3
3. KOH
4. H_2S .

Раздел 3. Титриметрический анализ

3.1 Титриметрический метод количественного химического анализа, его сущность, отличие от гравиметрического метода. Условия, необходимые для проведения анализа титриметрическим методом. Требования к реакциям в титриметрическом анализе.

Задача: Чему равна нормальная концентрация карбоната натрия (Na_2CO_3), если $T(Na_2CO_3)=0,0024$ г/мл? Сколько грамм Na_2CO_3 содержится в 200мл его раствора? (Ответ: $C_N=0,0453$; 0,48г).

3.2 Титрованные (рабочие) растворы, способы их приготовления. Что такое установочное вещество? Требования к установочному веществу.

Задача: В 200мл раствора содержится 4г гидроксида натрия ($NaOH$). Вычислить нормальную концентрацию $NaOH$, титр и pH раствора. (Ответ: $C_N=0,5$; $T=0,02$ г/моль; $pH=13,7$).

3.3 Титрование, способы титрования. Эквивалентная точка титрования. Индикаторы, точка конца титрования, выбор индикатора, индикаторная ошибка.

Задача: Сколько миллилитров 0,1М раствора KOH необходимо для нейтрализации 20мл 0,15М раствора HNO_3 ? (Ответ: 30мл).

3.4 Вычисления в титриметрическом анализе, на каком законе они основаны? Что такое титр? Титр рабочего раствора по определяемому веществу, что он показывает? Расчет количества оттитрованного вещества.

Задача: В одном литре раствора содержится 20г HCl и 10г H_2SO_4 . Сколько миллилитров 0,5N раствора $NaOH$ необходимо затратить для нейтрализации 50мл этого раствора? (Ответ: 75,2мл).

3.5 Классификация титриметрических методов анализа, на чем она основана? Метод кислотно-основного титрования, его сущность, рабочие растворы, установление их нормальности. Кривые титрования, их вид.

Задача: Какой объем 0,1М раствора $CaCl_2$ необходим для осаждения карбонат-ионов из 200мл 0,15М раствора K_2CO_3 ? (Ответ: 300мл).

3.6 Индикаторы метода кислотно-основного титрования. Интервал перехода окраски индикатора, показатель титрования (PT). Выбор индикатора для титрования. Теории индикаторов – ионная и хромофорная, их суть. Какие

индикаторы применяют при титровании сильной кислоты сильным основанием; при титровании слабой кислоты сильным основанием; при титровании слабого основания сильной кислотой?

Задача: Чему равно процентное содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце щавелевой кислоты, если на титрование 0,15г ее пошло 25,6мл 0,09N раствора NaOH? (ответ: 98,30%).

3.7 Жесткость воды, виды жесткости, единицы измерения. Способы устранения жесткости воды. Определение временной жесткости воды методом кислотно-основного титрования.

Задача: Вычислить временную жесткость воды, зная, что на реакцию с $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, содержащимся в 100мл этой воды, потребовалось 5мл 0,1N раствора HCl. (ответ: 5ммоль-экв/л).

3.8 Комплексонометрия, суть метода. Комплексонометрический метод определения общей и кальциевой жесткости воды. Индикаторы, механизм их действия. Преимущества и недостатки метода комплексонометрии.

Задача: В 250мл растворено 1,3250г CaCO_3 . На титрование 25мл приготовленного раствора пошло 26,47 мл Тр Б. Чему равна нормальность Тр Б? (Ответ: 0,1001моль-экв/л).

3.9 Присутствие каких солей в природной воде обуславливает ее жесткость? Какие химические реакции происходят при добавлении к жесткой воде: а) Na_2CO_3 ; б) NaOH; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Рассмотрите случаи постоянной и временной жесткости. В чем заключается ионообменный способ устранения жесткости воды?

Задача: Сколько грамм $\text{Ca}(\text{OH})_2$ необходимо прибавить к 1000л воды, чтобы удалить временную жесткость, равную 2,86 ммоль-экв/л? (Ответ: 105,82г).

3.10 Методы окисления-восстановления, рабочие растворы, определяемые вещества, классификация. Что изменяется в процессе окислительно-восстановительной реакции? Уравнение Нернста. Индикаторы, выбор индикатора для титрования, как он осуществляется?

Задача: Сколько грамм KMnO_4 необходимо взять для приготовления 2л рабочего раствора KMnO_4 с титром по железу, равным 0,006г/мл? (Ответ: 6,7889г)

3.11 От чего зависит окислительно-восстановительный потенциал системы (E); как он рассчитывается до и после точки эквивалентности. Направление течения окислительно-восстановительной реакции, чем оно определяется?

Задание: Исходя из значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов E^0 , ответьте:

а) могут ли ионы MnO_4^- (в кислой среде) окислять ионы Co^{2+} до Co^{3+} ; ионы Sn^{2+} до Sn^{4+} ; ионы Br^- до Br_2 ; ионы F^- до F_2 ; ионы S^{2-} до S;

б) какой ион обладает наиболее выраженными окислительными свойствами – MnO_4^- (в кислой среде) или Pb^{4+} ;

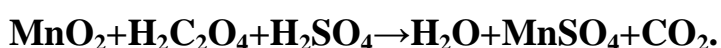
в) какой ион обладает наиболее выраженными восстановительными свойствами – Mn^{2+} или Sn^{2+} ; Mn^{2+} или J; Mn^{2+} или Co^{2+} .

3.12 Перманганатометрия, суть метода. Окислительная способность KMnO_4 в кислой, нейтральной и щелочной средах, эквивалент KMnO_4 . Установление нормальности KMnO_4 по стандартному раствору $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Уравнение реакции, эквивалент KMnO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Задача: Навеску технической соли FeSO_4 5,22г растворили и довели объем раствора до 250мл. На титрование 25мл этого раствора пошло 19,23мл раствора KMnO_4 с титром 0,0032г/мл. Вычислить процентное содержание FeSO_4 в техническом продукте. (Ответ: 56,61%).

3.13 Почему окисление KMnO_4 восстановителей проводят преимущественно в кислой среде? Поясните три основные причины.

Задача: Навеска руды 0,2г, содержащая MnO_2 , обработана избытком смеси H_2SO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Идет реакция:



Щавелевой кислоты было взято 25мл, а на оттитровывание ее избытка израсходовано 20мл 0,02N раствора KMnO_4 . Найти процентное содержание MnO_2 в руде, если известно, что на 25мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ расходуется 45мл раствора KMnO_4 . (Ответ: 11%).

3.14 Преимущества и недостатки метода перманганатометрии, условия определения восстановителей. Отличие от других окислительно-восстановительных методов – бихроматометрии, иодометрии.

Задача: Рассчитайте нормальность, молярность и титр раствора, в 100мл которого содержится 0,245г H_2SO_4 . (Ответ: $\text{CN}=0,05$; $\text{CM}=0,025$; $\text{T}=0,00245$ г/мл).

3.15 Приведите расчет содержания железа (%) в соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_{\text{соли}}=392,15$ г/моль) методом перманганатометрии. Навеска соли Мора 5г перенесена в мерную колбу на 250мл; титруемый объем 10мл. $\text{C}(\text{KMnO}_4)=a$ моль-экв/л; $\text{V}(\text{KMnO}_4)=v$ мл. Напишите уравнение реакции взаимодействия KMnO_4 с FeSO_4 в среде H_2SO_4 ; чему равен $\text{Э}(\text{KMnO}_4)$ и $\text{Э}(\text{Fe})$?

3.16 Бихроматометрия (дихроматометрия), суть метода. Эквивалент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, как он рассчитывается? Какой индикатор используют в методе бихроматометрии, на чем основано его применение в качестве индикатора?

Задача: Из 2,5г Na_2CO_3 приготовлено 500мл раствора. Рассчитайте для этого раствора нормальность, молярность, титр и титр по HCl . (Ответ: $\text{CN}=0,0943$; $\text{CM}=0,0472$; $\text{T}=0,005$ г/мл; $\text{T}(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl})=0,0034$ г HCl).

3.17 Преимущества и недостатки метода бихроматометрии. Отличие от перманганатометрии. Условия определения восстановителей.

Задача: Какую навеску руды, содержащей 70% Fe_2O_3 , нужно взять для анализа, чтобы на титрование полученной соли Fe(II) расходовалось 30мл 0,1N раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. (Ответ: 0,3417г).

3.18 Приведите расчет содержания железа (%) в соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_{\text{соли}}=392,15$ г/моль) методом бихроматометрии.

Навеска соли Мора 5г перенесена в мерную колбу на 250мл; титруемый объем 10мл. $CN(K_2Cr_2O_7)=a$ моль-экв/л; $V(K_2Cr_2O_7)=v$ мл. Напишите уравнение реакции взаимодействия $K_2Cr_2O_7$ с $FeSO_4$ в среде H_2SO_4 ; чему равен $\mathcal{E}(K_2Cr_2O_7)$ и $\mathcal{E}(Fe)$?

3.19 Иодометрия, суть метода, рабочие растворы, определяемые вещества. Какие вещества по отношению к элементарному йоду (J_2) являются восстановителями, какие вещества – окислителями? Чему равен эквивалент J_2 ?

Задача: Рассчитайте навеску соли $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и навеску кристаллического J_2 , необходимые для приготовления 500мл 0,1N растворов.

3.20 Отличие метода иодометрии от других окислительно-восстановительных методов – перманганатометрии и бихроматометрии, в чем оно заключается? Какой индикатор применяют в методе иодометрии; почему его называют «специфическим» индикатором?

Задача: Рассчитать содержание $Cu(II)$ в растворе ее соли (г), если на титрование J_2 , выделившегося в результате окисления иодид-ионов ионами меди (II) по реакции:



пошло 10,2мл 0,1N титрованного раствора $Na_2S_2O_3$. (Ответ: 0,1296г Cu^{2+}).

Раздел 4. Гравиметрический анализ

4.1 Гравиметрический метод количественного анализа, его сущность, классификация, преимущества и недостатки. Точность определения.

Задача. Чему равна концентрация ионов свинца в насыщенном растворе сульфата свинца? $PP(PbSO_4)=1,6 \cdot 10^{-8}$. (Ответ: $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

4.2 Аналитические весы, их устройство. Правила работы на аналитических весах. Точность взвешивания.

Задача. Растворимость сульфата бария при $25^{\circ}C$ равна 0,00245г/л. Вычислить $PP(BaSO_4)$. Ответ: $(1,1 \cdot 10^{-10})$.

4.3 Метод осаждения, суть метода. Основные операции метода осаждения, какая из них основная операция.

Задача. Вычислить растворимость гидроксида магния при $25^{\circ}C$, если $PP(Mg(OH)_2)=5 \cdot 10^{-9}$. (Ответ: $1,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

4.4 Кристаллические и аморфные осадки, как идет процесс их образования? Какой растворимостью обладают вещества, образующие аморфные и кристаллические осадки?

Задача. Сколько грамм свинца и йода содержится в 1л насыщенного раствора PbJ_2 ? (Ответ: 0,26г Pb^{2+} ; 0,318г J).

4.5 Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков. Почему кристаллические осадки сразу не фильтруют, а оставляют для «созревания» осадка; что происходит при созревании осадка?

Задача. Выпадет ли осадок сульфата стронция при смешении равных объемов $1 \cdot 10^{-3}N$ растворов $SrCl_2$ и K_2SO_4 ? $PP(SrSO_4)=2,8 \cdot 10^{-7}$. (Ответ: осадок не образуется, **докажите это**).

4.6 Выбор необходимой величины навески определяемого вещества, чем он определяется? Покажите расчет навески $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ при определении содержания Ba (%) в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; осаждение бария проводят в виде $BaSO_4$.

4.7 Что такое фактор пересчета Φ , что он показывает, как рассчитывается? Чему равен фактор пересчета при определении Ba^{2+} в виде $BaSO_4$; при определении MgO в виде $Mg_2P_2O_7$; при определении Cl в виде $AgCl$.

4.8 Осаждаемая и гравиметрическая формы. Требования, предъявляемые к осаждаемой и гравиметрической формам.

Задача. Содержание бария в образцах может быть определено гравиметрическим методом осаждением бария в виде $BaSO_4$. После прокаливания масса осадка $BaSO_4$ равна 0,5864г. Чему равно содержание бария (г) в образце? (Ответ: 0,34г).

4.9 Условие образования и растворимости осадка. Правило произведения растворимости осадка (ПР), как оно читается, чему равно (покажите на примере образования осадков: $MgCO_3$ и $Ba_3(PO_4)_2$?)

Задача. В 100мл насыщенного раствора сульфата бария при комнатной температуре содержится $2,4 \cdot 10^{-4}г$ $BaSO_4$. Вычислить $PP(BaSO_4)$. (Ответ: $1,1 \cdot 10^{-10}$).

4.10 Растворимость осадка (S), как она связана с произведением растворимости осадка?

Задача. Какое количество (г) $CaCO_3$ растворяется в 1л чистой воды, если $PP(CaCO_3)=4,8 \cdot 10^{-9}$? (Ответ: $6,93 \cdot 10^{-3}г$ $CaCO_3$).

4.11 Выбор осадителя, чем он определяется? Требования, предъявляемые к осадителю. Приведите расчет необходимого количества мл 2N H_2SO_4 для осаждения бария в виде $BaSO_4$ из навески $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, равной 0,4650г.

4.12 Что такое фильтрование? Фильтрование осадка декантацией, что это значит?

Задача. Образуется ли осадок CaC_2O_4 при смешении равных объемов 0,01M растворов $CaCl_2$ и $Na_2C_2O_4$? $PP(CaC_2O_4)=2,57 \cdot 10^{-9}$. (Ответ: осадок образуется, **докажите это**).

4.13 Фильтры, марки фильтров. Выбор марки фильтра и размера фильтра, чем они определяются? Выбор размера воронки для фильтрования.

Задача. Какой объем 0,5N раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ потребуется для осаждения иона кальция из раствора, полученного при растворении $CaCO_3$ массой 0,7г? (Ответ: 42мл с учетом избытка осадителя).

4.14 Промывание осадка, назначение этой операции. Промывная жидкость, что она представляет собою.

Задача. Пользуясь величинами ПР осадков, объясните, почему MnS растворяется в разбавленной серной кислоте, а CuS – нет? $\text{ПР}(\text{MnS})=1,4 \cdot 10^{-15}$; $\text{ПР}(\text{CuS})=4 \cdot 10^{-38}$.

4.15 Высушивание и прокаливание осадка. Назначение этих операций.

Задача. Сколько мл 1N раствора серной кислоты надо взять для осаждения свинца из раствора, содержащего 0,5г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? (Ответ: 4,5мл с учетом избытка осадителя).

4.16 Условие образования и растворения осадка. Произведение растворимости осадка, как оно записывается (покажите на примере осадков AgCl и Ag_2CrO_4).

1. Почему осаждение сульфидов Fe, Zn, Mn проводится раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, а сульфидов Cu, Hg, Pb – раствором H_2S . Известно, что ПР сульфидов Fe, Zn, Mn больше ПР сульфидов Cu, Hg, Pb.

2. Почему осадок FeS растворяется в разбавленном растворе HCl , а осадок CuS – нет? $\text{ПР}(\text{FeS})=4 \cdot 10^{-19}$; $\text{ПР}(\text{CuS})=4 \cdot 10^{-38}$.

4.17 Расчеты в гравиметрическом анализе, на чем они основаны? Фактор пересчета, что он показывает, как рассчитывается (покажите на примере определения J в виде AgJ ; Ca^{2+} в виде $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Задача. При определении хлора желательнее, чтобы масса осадка AgCl была 0,6г. Какая навеска вещества, содержащего 30% хлора, требуется для анализа? (Ответ: 0,5г).

4.18 Случайные и систематические ошибки в гравиметрическом методе анализа. Почему при проведении анализа необходимо пользоваться одной и той же лабораторной посудой (пипеткой, бюреткой, мерной колбой и т.п.); одним и тем же оборудованием (аналитическими весами, разновесами и т.д.)?

Задача. Сколько миллилитров $2\text{NH}_2\text{SO}_4$ надо взять для осаждения бария из навески 0,5234г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Ответ: 3,2мл с учетом избытка осадителя).

4.19 Какой осадок наиболее удобен в работе – аморфный или кристаллический? Чему равна оптимальная масса аморфного и кристаллического осадка?

Задача. В растворе MgCl_2 осадил Mg^{2+} в виде осадка MgNH_4PO_4 . После прокаливания масса осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ стала равной 0,1113г. Вычислить содержание Mg^{2+} (г) в растворе. (Ответ: 0,024г).

4.20 Отличие гравиметрического анализа от титриметрического анализа. Почему в гравиметрическом анализе осадитель берется в избытке – в каком избыточном количестве? Требования, предъявляемые к осадителю, чем они определяются?

Задача. Из навески известняка в 0,52г после растворения и соответствующей обработки получено 0,22г CaO и 0,012г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить содержание (%) CaCO_3 и MgCO_3 в известняке. (Ответ: 75% CaCO_3 ; 1,75% MgCO_3).

Литература

1. Цитович И.К. Курс аналитической химии – Санкт-Петербург – Москва – Краснодар, 2004. С.
2. Основы аналитической химии: практ. руководство / под ред. Ю.А. Золотова – М.: Высшая шк., 2001
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа– М.: Высшая шк., 1991