

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина»

Нижнетагильский технологический институт (филиал)
Департамент естественно-научного образования

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКИХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**

Нижний Тагил

2018

УДК.543

Составитель: Т.С. Гурина

Научный редактор: Н.Г. Сергеева, к.х.н., доцент каф. химии НТГСПА

Методические указания к выполнению расчетно-графических работ по курсу: Аналитическая химия и физико-химические методы анализа /сост.: Т.С. Гурина. Нижний Тагил: НТИ(ф) УрФУ, 2018. - 34 с.

Методические указания предназначены для использования при выполнении студентами очной и заочной форм обучения расчетно-графических работ по курсу “Аналитическая химия и физико-химические методы анализа”.

Теоретическая часть содержит примеры решения задач по разделам: количественный химический и физико-химический анализ, произведение растворимости, расчет величины рН растворов, вычисление коэффициента активности, построение кривых титрования и др. В пособии даны формулы расчетов, необходимые таблицы и графики.

Практическая часть включает в себя задания по упомянутым разделам и делится на РГР 1 и РГР 2 в соответствии с программой обучения.

Пособие предназначено для студентов очной и очно-заочной формы обучения, код направления и уровень подготовки 18.03.01 – «Химическая технология», уровень подготовки - бакалавр

Библиогр.: 5 назв., 12 табл., 4 рис.

Подготовлено ДЕНО

© ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Нижнетагильский технологический институт (филиал), 2018

Оглавление

1	Расчетно-графическая работа 1. Таблица заданий	4
2	Расчетные задачи	5
3	Графические задачи	6
4	Расчетно-графическая работа 2. Таблица заданий	9
5	Примеры решения некоторых задач к РГР 1	13
6	Примеры решения некоторых задач к РГР 2	28
7	Литература	34

1. Расчетно-графическая работа 1

В работе требуется описать титриметрический подметод, решить расчетные и графические задачи.

Подметод титрования описывается по схеме:

1. К какому методу относится
2. Титрант метода, его приготовление и хранение, обычно используемая концентрация, вещества, используемые в качестве титранта
3. Реакция(и), лежащие в основе подметода, вид используемого титрования (прямое, обратное, по замещению с уравнениями реакций-примеров)
4. Какие вещества можно определять данным методом. Примеры реакций.
5. Достоинства и недостатки данного подметода титрования

Таблица заданий

№ варианта	Подметод титрования	№ расчетных задач	№ графических задач
1	Перманганатометрия	1,2,3,14	1
2	Дихроматометрия	2,5,6,13	2
3	Йодометрия	7,8,9,15	3
4	Йодиметрия	10,11,12,24	1
5	Йодатометрия	13,15,18,22	2
6	Бромометрия	3,4,16,22	3
7	Нитритометрия	5,7,8,17	1
8	Комплексонометрия	9,11,19,27	2
9	Меркуриметрия	14,18,20,22	3
10	Аргентометрия	4,10,19,23	1
11	Сульфатометрия	1,17,25,26	2
12	Тиоцианатометрия	6,7,8,20	3
13	Ванадатометрия	10,12,13,23	1
14	Цериметрия	14,15,16,18	2
15	Меркурометрия	17,21,25,27	3

2. Расчетные задачи

- 1) Навеску поваренной соли массой 3,324 г. растворили в воде и довели объем раствора до 100 мл. Взяли 25, 00 мл полученного раствора, осадили из него хлорид-ионы действием 20 мл 1,0128 н раствора AgNO_3 . На титрование избытка нитрата серебра израсходовали 12, 60 мл 1,1235 н раствора NH_4SCN . Найти процентное содержание хлора в навеске соли.
- 2) Вычислить нормальность раствора соляной кислоты, если $T_{\text{HCl/NaOH}}=0,003984$ г/мл.
- 3) Выпадет ли осадок гидроксида магния при сливании равных объемов 0,04н растворов хлорида магния и гидроксида натрия? Доказать расчетами. $\text{PP}_{\text{Mg(OH)}_2}=6 \cdot 10^{-11}$.
- 4) На титрование 25,0 мл раствора KCl с $T_{\text{KCl/AgNO}_3}=0,0100$ г/мл расходуется 23, 2 мл раствора AgNO_3 . Вычислите нормальность раствора AgNO_3 .
- 5) Смешаны следующие растворы бихромата калия: 300 мл раствора с массовой концентрацией 5,2 г/л; 400 мл 0,0356 М раствора и 250 мл 0, 2130н раствора. После этого смесь разбавили до 1 л. Установите нормальность полученного раствора в реакции окисления.
- 6) Как изменится рН аммонийного буферного раствора, содержащего 0,056 моль/л NH_4OH и 0,1 моль/л NH_4Cl при добавлении к 1 л этого раствора 0,01 моля NaOH ?
- 7) Чему равны активности ионов Mg^{2+} и Cl^- в растворе, содержащем 0,02н MgCl_2 и 0,02н HCl ?
- 8) На титрование 20,00 мл раствора HNO_3 затрачено 15,00 мл 0,1200 н раствора NaOH . Найдите нормальность, титр, количество азотной кислоты в 250 мл раствора.
- 9) Навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ массой 0,7564 г растворили в мерной колбе емкостью 250 мл. Сколько мл раствора перманганата калия с титром, равным 0,001616 г/мл израсходуется на титрование 25,00 раствора щавелевой кислоты?
- 10) В мерную колбу ёмкостью 100 мл поместили 0,8054 г Ba(OH)_2 , растворили и довели объем раствора водой до метки. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовали 22,50 мл раствора серной кислоты с $T=0,004914$ г/мл. Вычислить процентное содержание Ba(OH)_2 в образце.
- 11) Для приготовления 8 л раствора взяли 40 мл серной кислоты плотностью 1,47 г/см³. (56, 90%). Чему равен титр и нормальность полученного раствора?
- 12) На титрование 20,00 мл раствора соляной кислоты с $T=0,003954$ г/мл расходуется 22,0 мл раствора KOH неизвестной концентрации. Определите нормальность раствора гидроксида калия.

- 13) Сколько мл 0,1 н раствора AgNO_3 потребуется для осаждения всего хлора из 12 мл раствора, содержащего 6,5 г KCl в 1 л?
- 14) Сколько мл раствора с концентрацией 34 г AgNO_3 в 1 л требуется для полного осаждения хлора из 0,6472 г вещества, содержащего 14,2 % хлорид-ионов?
- 15) Определите объем 10% HCl (плотность=1,049 г/см³), необходимый для растворения 0,7500г карбоната бария.
- 16) При анализе навески химически чистого AlPO_4 получено 0,1126 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Сколько Al_2O_3 должно получиться из той же навески?
- 17) Пересчитать на абсолютно сухое вещество процентное содержание SiO_2 в глине, если во влажной глине содержится 45,80 % SiO_2 и 8,22 % влаги.
- 18) Какое количество PbJ_2 ($\text{PP} = 8 \cdot 10^{-9}$) может раствориться в 500 мл воды?
- 19) Найти PP для BaCrO_4 , если в 1 л 0,1н раствора K_2CrO_4 растворяется $1,01 \cdot 10^{-6}$ г BaCrO_4 .
- 20) Вычислите PP для Ag_2CrO_4 , если в 500 мл воды растворяется 0,013 г его.
- 21) К 0,2н раствору нашатырного спирта добавили 0,1 н раствор хлорида аммония. Вычислить pH полученного раствора.
- 22) К 25,0 мл раствора KClO_3 прибавили 25,0 мл 0,1200 н раствора сульфата железа (II), избыток которого затем оттитровали 5,0 мл 0,1100н раствора перманганата калия. Рассчитать процентное содержание KClO_3 в растворе, если плотность этого раствора равна 1,020 г/мл.
- 23) Найти pH 0,1 М раствора ацетата аммония, к которому добавлено основание таком количестве, что его концентрация в растворе равна 10^{-3} моль.
- 24) Определить pH 10^{-4} М раствора ортоборной кислоты. ($K_a = 5,8 \cdot 10^{-10}$)
- 25) Найти pH , концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в чистой воде при температуре 60°C, если ионное произведение воды при этой температуре $K_w = 9,614 \cdot 10^{-14}$.
- 26) Вычислить необходимый объем осадителя 8 % NH_4OH для полного осаждения 10 мл 1н $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
- 27) Вычислить содержание серы в % в навеске $m_{\text{нав}} = 0,4620$ г, если весовая форма BaSO_4 (смеси) равна 1,6170.

3. Графические задачи

1. Раствор аммиака ($\text{p}K_a = 4,76$) объемом 20 мл с концентрацией 0,1000 моль/л оттитровали стандартным раствором соляной кислоты с молярной концентрацией

0,1000 моль/л. Величина $pK_b=4,76$. Заполните таблицу 1 и постройте кривую титрования ($pH=f(V_{HCl})$), указав точку эквивалентности на графике. Выводы из кривой титрования. Какие индикаторы можно применить для фиксации ТЭ? Почему?

Табл.1. Результаты расчета значений pH и концентрации растворов в разные моменты титрования раствора аммиака соляной кислотой

Прибавлено HCl, мл	Суммарный объем NH_3 и HCl, мл	Концентрация NH_3 , моль/л	Концентрация HCl, моль/л	pH
0				
5				
10				
15				
19				
19,5				
19,9				
19,98				
20				
20,02				
20,10				
20,50				
21				
25				
30				
35				

2. Раствор гидроксида калия объемом 20 мл с концентрацией 0,05 моль/л оттитровали стандартным раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/л. Заполните таблицу 2 и постройте кривую титрования ($pH=f(V_{HNO_3})$), указав точку эквивалентности на графике. Выводы из кривой титрования. Какие индикаторы можно применить для фиксации ТЭ? Почему?

Табл.2 Результаты расчета значений pH и концентрации растворов в разные моменты титрования 20 мл раствора 0,05 М KOH 0,05M HNO₃

прибавлено V(HNO ₃), мл	Суммарный Объем V(KOH)+V(HNO ₃),мл	C(KOH),моль/л	C(HNO ₃),моль/л	pH
0,00				
5,00				
10,00				
15,00				
19,00				
19,50				
19,90				
19,98				
20,00				
20,02				
20,10				
20,50				
21,00				
25,00				
30,00				

3. Построить кривую титрования хлорной кислоты объемом 20,00 мл концентрацией 0,3н гидроксидом калия концентрацией 0,15н. Заполните таблицу 3 и постройте кривую титрования ($pH=f(V_{\text{KOH}})$), указав точку эквивалентности на графике. Выводы из кривой титрования. Какие индикаторы можно применить для фиксации ТЭ? Почему?

Табл.3. Результаты расчета значений pH растворов в разные моменты титрования 20 мл раствора 0,3н HClO₄ 0,15н раствором KOH

№	прибавлено V(KOH), мл	V(KOH)+V(HClO ₄), мл	C(HClO ₄), мольэкв/л	C(KOH), моль-экв/л	pH
1	0,00				
2	10,00				

3	20,00				
4	30,00				
5	39,00				
6	39,90				
7	39,95				
8	39,99				
9	40,00				
10	40,01				
11	40,10				
12	40,30				
13	40,50				
14	41,00				
15	42,00				
16	43,00				
17	50,00				
18	80,00				

4. Расчетно-графическая работа 2

Таблица заданий

№ варианта	№ расчетных задач
1	1(1),4
2	1(2),5
3	1(3),6
4	1(4),7
5	1(5),8
6	1(1),9
7	1(2),10
8	1(3),11
9	1(4),12
10	1(5),13
11	1(1),14
12	1(2),16

13	1(3),1
14	1(4),2
15	1(5),3

1. Описать и объяснить возможность использования химических (гравиметрических и титриметрических) и физико-химических (инструментальных) методов анализа (оптических, электрохимических, хроматографических) для качественного и количественного определения данных веществ. В работе указать реакции, лежащие в основе метода, применяемые титранты и их приготовление, реактивы, используемые для определения, приборы, формулы расчетов, аналитические сигналы, список использованной литературы или интернет-источников по ГОСТ Р 7.0.5 – 2008 "Библиографическая ссылка» с указанием номеров страниц, привести необходимые схемы, рисунки, таблицы, оформленные по ГОСТ 2.105-95 - Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам

Вариант	Вещества
1	Хлорид аммония, хлорид магния
2	Йодид натрия, карбонат кальция
3	Хлорид цинка, хлорид магния
4	Хлорид свинца, бромид кальция
5	Сульфат железа (III), Сульфат железа (II)

2. При кондуктометрическом титровании 25 мл соляной кислоты раствором КОН ($C = 0,1$ моль/л) были получены следующие данные:

Объем КОН, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
Удельная электропроводимость $\kappa \cdot 10^{-2}$, См/м	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

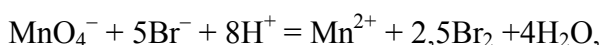
Определите концентрацию кислоты.

3. При гидролизе лекарственного препарата выделяется соляная кислота, концентрация которой определяется кондуктометрическим титрованием. При титровании 50 мл препарата раствором гидроксида натрия ($C = 0,5$ моль/л), получены следующие данные:

V, мл КОН	3,0	6,4	9,0	17,0	20,5	25,0
$\epsilon \cdot 10^{-2}$ См/м	3,65	2,75	2,05	1,7	2,55	3,65

Определите концентрацию свободной кислоты.

- При определении железа (III) методом сравнения оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 0,1750 мг железа (III) в 100 см³ раствора равна 0,248 в кювете толщиной 1 см. Найти массовую долю (%) железа (III) в исследуемом образце, если 0,2000 мг этого образца растворили в воде в мерной колбе объемом 100 см³, а оптическая плотность этого раствора в кювете толщиной 1 см равна 0,200.
- Вычислить удельный коэффициент поглощения комплексного иона меди (II), если оптическая плотность раствора, содержащего 0,0020 г меди (II) в 250 см³ раствора при толщине кюветы 2 см, равна 0,150.
- Для определения меди навеску сплава 0,6578 г растворили в кислоте и через полученный раствор в течение 20 минут пропускали ток силой 0,20 А, в результате чего на катоде выделилась медь. Выход по току составил 80 %. Определить массовую долю (%) меди в сплаве.
- При кулонометрическом титровании 20,00 см³ дихромата калия электрогенерируемым Fe²⁺ на восстановление дихромат-ионов понадобилось 25 минут при силе тока 200 мА. Определить молярную концентрацию эквивалента раствора дихромата калия.
- Ионы железа Fe³⁺ были обнаружены в растворе с роданидом аммония NH₄SCN в колориметре погружения. одинаковая интенсивность окраски достигнута при высоте слоя анализируемого раствора 27,9 мм и стандарта 30,3 мм. вычислите содержание ионов Fe³⁺ в растворе, если стандартный раствор содержит 100 мг/дм³ железа.
- При каком значении рН водного раствора реальный ОВ потенциал редокс-пары BrO₃⁻, H⁺/Br⁻ в кислой среде составляет E=1,28 В при комнатной температуре, если активности окисленной и восстановленной форм одинаковы a(BrO₃⁻)=a(Br⁻). Стандартный ОВ потенциал данной редокс-пары равен E⁰=1,45 В; n=6.
- Покажите, можно ли в стандартных состояниях веществ осуществить реакцию окисления хлорид-ионов Cl⁻ ионами церия (IV). Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар Ce⁴⁺/Ce³⁺ и Cl₂/Cl⁻ равны соответственно E⁰=1,77 В и E⁰=1,36 В.
- Рассчитайте константу равновесия реакции



протекающей при комнатной температуре. Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар $\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ и Br_2/Br^- – равны соответственно 1,51 и 1,087 В.

12. Определите содержание меди (в %) в 10 г образца, 1 г которого растворили в мерной колбе вместимостью 100 см³. Оптическое поглощение полученного раствора в кювете с толщиной слоя 3 см составило 0,675, а $\epsilon = 4,5 \cdot 10^4$.
13. Оптическая плотность стандартного раствора рибофлавина с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл при толщине кюветы 1 см составила 0,324. Рассчитать концентрацию рибофлавина и его массу в 50 мл анализируемого раствора, если при его фотометрировании в тех же условиях получено значение $A=0,486$. Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения рибофлавина ($M=376$ г/моль).
14. Покажите, можно ли в стандартных состояниях веществ окислить хлорид-ионы Cl^- перманганат-ионами MnO_4^- в кислой среде при комнатной температуре. Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар $\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ и Cl_2/Cl^- равны соответственно 1,51 и 1,36 В.
15. При определении адипиновой кислоты в продукте гидрокарбокислирования бутадиена методом бумажной хроматографии полученные пятна проявили метиловым красным, вырезали, высушили и взвесили. Для стандартных смесей с различным содержанием адипиновой кислоты получили данные:

Масса кислоты, мкг	16. 5	17. 10	18. 15	19. 20
Масса бумаги с пятном	20. 61	21. 106	22. 146	23. 186

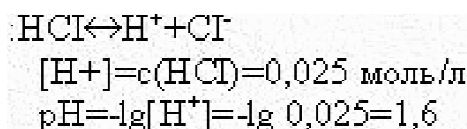
Навеску анализируемого образца массой 150 мг растворили в 20 мл воды и пробу полученного раствора 0,05 мл хроматографировали. Масса полученного пятна составила 107 мг. Определить массовую долю адипиновой кислоты в анализируемом продукте.

16. Рассчитайте реальный ОВ потенциал электрода, опущенного в раствор, в котором активности MnO_4^- и Mn^{2+} одинаковы, а $\text{pH}=1$. Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ равен $E^0=1,51$ В при комнатной температуре.

5. Примеры решения некоторых задач к РГР 1

Пример 1. Рассчитать pH в 0,025 М растворе хлороводородной кислоты.

Решение:



Пример 2. Рассчитать pH 0,015 М раствора муравьиной кислоты. Как изменится pH, если к 20 мл этого раствора прибавить 25 мл 0,01 М раствора формиата натрия?

Решение: $\text{HCOOH} > \text{HCOO}^- + \text{H}^+$

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \\ \text{До добавления формиата натрия } [\text{H}^+] &= [\text{HCOO}^-] \\ K_a &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HCOOH}]} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{K_a c(\text{HCOOH})} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,015} = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \\ \text{pH} &= -\lg[\text{H}^+] = 2,79 \end{aligned}$$

Рассчитаем концентрации муравьиной кислоты и формиата натрия после смешивания растворов

$$\begin{aligned} c(\text{HCOOH}) &= \frac{0,015 \cdot 20}{20 + 25} = 0,0067 \text{ моль/л} \\ c(\text{HCOONa}) &= \frac{25 \cdot 0,01}{20 + 25} = 0,0055 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

При добавлении формиата натрия диссоциация муравьиной кислоты подавлена, следовательно $[\text{HCOO}^-] = c(\text{HCOONa}) = 0,0055 \text{ моль/л}$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0067}{0,0055} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

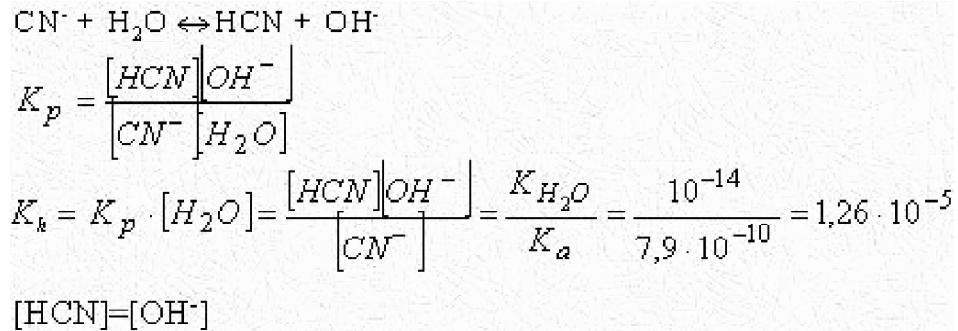
$$\text{pH} = 3,67$$

При добавлении формиата натрия pH раствора повышается за счет подавления диссоциации муравьиной кислоты в присутствии одноименного иона.

Пример 3.

Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,05 М раствора цианида калия ($K_a = 7,9 \cdot 10^{-10}$).

Решение:



Если степень гидролиза соли меньше 10%, то можно принять, что $[\text{CN}^-] = c(\text{KCN})$. Подставим значения равновесных концентраций в уравнение константы гидролиза:

$$\begin{aligned} K_h &= \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{KCN})} \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_a c(\text{KCN})} = \sqrt{1,26 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л} \\ \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 8 \cdot 10^{-4} = 3,1 \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - 3,1 = 10,9 \\ h &= \frac{8 \cdot 10^{-4}}{0,05} \cdot 100 = 1,6\% \end{aligned}$$

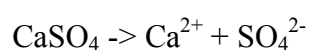
Степень гидролиза меньше 10%, следовательно, наше допущение справедливо.

Пример 4.

Рассчитать молярную (моль/л) и массовую (г/л) растворимость сульфата кальция, если $\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$.

Решение:

Запишем равновесие в рассматриваемой системе



Обозначим молярную концентрацию соли в насыщенном растворе (растворимость) - s (моль/л), тогда $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s$

Запишем выражение ПР

$$ПР = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2 \quad s = \sqrt{ПР} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

Массовая растворимость сульфата кальция будет равна:

$$S(\text{г/л}) = s(\text{моль/л}) \cdot M(\text{CaSO}_4) = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 136 = 0,68 \text{ г/л}$$

Пример 5.

Смешали 500 мл 0,002 М раствора хлорида бария и 500 мл 0,001 М раствора сульфата калия. Выпадет ли в этих условиях осадок сульфата бария?

$$ПР(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Решение:

Условие образования осадков: произведение концентрации ионов (ПКИ) должно быть больше произведения растворимости (ПР):

$$ПКИ > ПР$$

$$ПКИ = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$$

При смешивании равных объемов растворов, концентрации ионов уменьшаются в 2 раза, следовательно:

$$[Ba^{2+}] = c(\text{BaCl}_2) = 0,001 \text{ моль/л}$$

$$[SO_4^{2-}] = c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,0005 \text{ моль/л}$$

$$ПКИ = 0,001 \cdot 0,0005 = 5 \cdot 10^{-5}$$

ПКИ > ПР, осадок выпадает.

Пример 6.

Из 2,500 г Na_2CO_3 приготовили 500,0 мл раствора. Рассчитать для этого раствора:
а) молярную концентрацию, б) молярную концентрацию эквивалента, в) титр, г) титр по HCl .

Решение.

а) Молярная концентрация - это количество молей вещества, содержащееся в

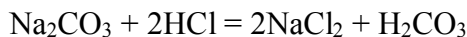
1 литре раствора. $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в 500 мл

Тогда, в 1 литре или в 1000 мл содержится:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2,500 \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 500} = 0,04717 \text{ моль / л}$$

Таким образом $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.04717$ моль/л.

б) Если не оговорено особо, то в основе титрования предполагается реакция



и фактор эквивалентности равен 1/2.

Молярная масса эквивалента, следовательно, равна 1/2 $M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$.

$$\begin{aligned} 1/2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{106,0}{2} = 53,00 \\ C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{2,500 \cdot 1000}{500 \cdot 1/2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{2,500 \cdot 1000}{500 \cdot 53,00} = 0,09934 \text{ или} \\ C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{C(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{f} = \frac{0,04717}{1/2} = 0,04717 \cdot 2 = 0,09434 \end{aligned}$$

в) По определению: титр - это масса вещества в граммах, содержащаяся в 1 мл раствора

$$\text{Тогда, } T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2,500}{500,0} = 0,005000 \text{ г/мл}$$

г) Титр по определяемому веществу - это количество граммов определяемого вещества, которое эквивалентно 1 мл раствора соды.

Если 2.5/500 - масса соды, содержащаяся в 1 мл раствора, то число молей-

эквивалентов Na_2CO_3 в 1 мл раствора равно $\frac{2,500}{500 \cdot 1/2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$

По закону эквивалентов, столько же молей эквивалентов HCl соответствует 1 мл раствора соды. Тогда масса HCl , соответствующая одному мл раствора соды, равна:

$$\frac{2,500 \cdot M_{\text{HCl}}}{500 \cdot 1/2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

Это и есть по определению титр раствора Na_2CO_3 по HCl .

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{HCl}) = \frac{2,500 \cdot M_{\text{HCl}}}{500 \cdot 1/2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{2,500 \cdot 36,47}{500,0 \cdot 53,00} = 0,003441 \text{ г/мл.}$$

Титр раствора Na_2CO_3 по HCl можно рассчитать и другим способом. Например, исходя из молярной концентрации эквивалента раствора Na_2CO_3

$C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)$ - число молей эквивалентов Na_2CO_3 в 1 литре или 1000 мл раствора

$C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)/1000$ - число молей эквивалентов Na_2CO_3 в 1 мл раствора По закону

эквивалентов столько же эквивалентов HCl соответствует 1 мл раствора соды.
 $[C(1/2Na_2CO_3)/1000] \cdot M(HCl)$ - масса HCl в граммах, соответствующая 1 мл раствора Na_2CO_3 , т. е.

$$T(Na_2CO_3 / HCl) = \frac{C(1/2Na_2CO_3) \cdot M_{HCl}}{1000} = \frac{0,09434 \cdot 36,47}{1000} = 0,003441 \text{ г/мл}$$

Пример 7.

Определить массу Na_2CO_3 в 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл этого раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 20,20 мл раствора HCl с концентрацией 0,1010 моль/л.

Решение.

Прямое титрование. Навеска определяемого вещества или аликвотная часть анализируемого раствора титруется непосредственно титрантом.

Определяем молярную массу эквивалента Na_2CO_3 .

С данным индикатором титрование идет по реакции:



Фактор эквивалентности Na_2CO_3 равен 1/2.

Закон эквивалентов в этом случае имеет вид:

$$n(1/2 Na_2CO_3) = n(HCl) \text{ и } M(1/2 Na_2CO_3) = 53,00 \text{ г/моль.}$$

$$m(Na_2CO_3) = n(1/2 Na_2CO_3) \cdot 1/2M(Na_2CO_3)$$

Количество вещества эквивалентов HCl равно

$$n(HCl) = C(HCl) \cdot V(HCl)$$

Объем титранта переводится в литры и учитывая, что на титрование взята аликвотная часть исследуемого раствора равная отношению $V_{\text{колбы}}/V_{\text{пипетки}} = 250/25$, получаем

$$m(Na_2CO_3) = C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 10^{-3} \cdot 1/2M_{Na_2CO_3} \times \frac{250}{25} =$$

$$= 0,1010 \cdot 20,20 \cdot 10^{-3} \cdot 52,99 \cdot 10 = 1,081 \text{ г}$$

$$\omega(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{m_{\text{нав}}} \times 100\% = \frac{0,04748}{0,1500} \times 100\% = 31,66\%$$

Пример 8.

Рассчитать pH в точке эквивалентности при титровании 20 мл 0,1 М раствора муравьиной кислоты ($KHCOOH = 1,8 \cdot 10^{-4}$) 0,2 М раствором КОН. Подобрать индикатор.

Решение.

Напишем уравнение реакции:



pH в точке эквивалентности определяется гидролизом соли.



$$K_h = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{HCOO}^-] - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}}$$

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCOOH}}} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{HCOOH}}}}$$

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HCOOH}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{p}K_{\text{HCOOH}} = -\lg K_{\text{HCOOH}} = 3,75.$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_{\text{HCOOH}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

В точке эквивалентности объем титранта (KOH) равен

$$\frac{0,1 \cdot 20}{0,2} = 10 \text{ мл.}$$

$$C_{\text{соли}} = \frac{C_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{осн.}}} = \frac{0,1 \cdot 20}{20 + 10} = 0,067 \text{ моль л}^{-1};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,75 + \frac{1}{2} \lg 0,067 = 7 + 1,88 + \frac{1}{2} (2,83)$$

$$= 8,88 + \frac{1}{2} (-1,17) = 8,88 - 0,59 = 8,29.$$

Таким образом, при титровании муравьиной кислоты раствором гидроксида калия pH в точке эквивалентности равен 8,29. Индикатор - фенолфталеин (pТинд. = 9).

Пример 9.

Определить содержание $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в граммах на литр, если к 10,00 мл этого раствора добавлено 50,00 мл 0,1000 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, избыток $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ оттитрован 10,00 мл 0,09000 М раствора Комплексона III.

Задача на титрование по остатку.

Закон эквивалентов в этом случае можно записать с использованием молярной концентрации трилона Б, и учесть, что это косвенный метод и сульфат натрия определяется по осадку PbSO_4 . Тогда:

$n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Тр.Б})$ Учитывая аликвоту равную 1000/10. получаем:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})_{\text{г/л}} = \frac{150,00 \cdot 0,1000 - 10,00 \cdot 0,09000}{1000} \times \frac{1000}{10} \times 322,3 = 132,1 \text{ г/л.}$$

Пример 10.

А) Рассчитать и построить кривую титрования 100 мл 0,1 моль/л раствора HCl 0,1 моль/л раствором NaOH, указав точку эквивалентности на графике. Какие индикаторы можно применить для фиксации ТЭ? Почему?

Б) Рассчитать и построить кривую титрования 100 мл 0,1 моль/л раствора CH₃COOH 0,1 моль/л раствором NaOH. Выводы из кривой титрования. Какие индикаторы можно применить для фиксации ТЭ? Почему?

А) Решение. Титрование сильной кислоты сильным основанием.

До начала титрования

HCl - сильная кислота, полностью диссоциирует в растворе:



Каждый моль HCl при диссоциации дает моль ионов водорода H⁺, для данной концентрации кислоты в растворе будет 0,1 моль ионов водорода и

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

Процесс титрования

К 100 мл 0,1 моль/л раствора HCl добавили 90 мл 0,1 моль/л раствора NaOH. Оттитровано 90 мл (90%) кислоты. Осталось кислоты 100 - 90 = 10 мл, т.е. в 10 раз меньше, чем было и, следовательно, концентрация уменьшилась в 10 раз равна 0,1 : 10 = 0,01 моль/л.

$$\text{pH} = -\lg 0,01 = 2 \text{ (без учета разбавления)}$$

(С учетом разбавления : $C(\text{HCl}) = 0,1 \times 10 / 190 = 5,3 \times 10^{-3}$, $\text{pH} = -\lg(5,3 \times 10^{-3}) = 3 - \lg 5,3 = 3 - 0,72 = 2,28$)

К 100 мл 0,1 моль/л HCl прибавлено 99 мл 0,1 моль/л раствора NaOH. Оттитровано (нейтрализовано) 99 мл кислоты (99%). Осталось свободной кислоты 100 - 99 = 1 мл. Концентрация кислоты уменьшилась еще в 10 раз и равна 0,01 : 10 = 0,001 моль.

$$\text{pH} = -\lg 0,001 = 3$$

К 100 мл 0,1 моль/л HCl прибавлено 99,9 мл 0,1 моль/л раствора NaOH. Оттитровано 99,9 мл HCl (99,9%). Осталось 100 - 99,9 = 0,1 мл HCl. Концентрация свободной кислоты уменьшилась еще в 10 раз и стала равна 0,001 : 10 = 0,0001 моль.

$$\text{pH} = -\lg 0,0001 = 4$$

К 100 мл 0,1 моль/л HCl добавили 99,99 мл 0,1 моль/л NaOH. Оттитровано 99,99 мл HCl (99,99%). Осталось свободной кислоты 100 - 99,99 = 0,01 мл HCl, т.е. концентрация кислоты еще уменьшилась в 10 раз и стала равной 0,0001 : 10 = 0,00001 моль/л.

$$\text{pH} = -\lg 0,00001 = 5$$

В точке эквивалентности

100 мл 0,1 моль/л HCl добавили 100 мл 0,1 моль/л NaOH. Вся кислота нейтрализована. В этот момент раствор будет содержать только продукт реакции нейтрализации соль NaCl. Эта соль сильного основания и сильной кислоты не гидролизуеться.

$$\text{pH} = 7.$$

Достигнута точка эквивалентности. В этой точке кислота и щелочь прореагировали в эквивалентных количествах. В этот момент нужно закончить титрование. Чтобы закончить построение кривой и увидеть изменение pH после точки эквивалентности, продолжим добавление избытка щелочи.

После точки эквивалентности

К 100 мл 0,1 моль/л HCl добавлено 100,1 мл 0,1 моль/л NaOH. Теперь добавлено на 0,1 мл NaOH больше, чем нужно для нейтрализации. Так как вся кислота уже оттитрована, то этот избыток щелочи будет определять pH раствора.

$$C^*(\text{NaOH}) = 0,1 \times 0,1 / 200,1 = 5 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\lg(5 \times 10^{-5}) = 4,3$$

$$\text{pH} = 14 - 4,3 = 9,7 \approx 10$$

К 100 мл 0,1 моль/л HCl добавлено 101 мл 0,1 моль/л NaOH. Теперь добавлено на 1 мл NaOH больше, чем нужно для нейтрализации кислоты. Определяем новую концентрацию щелочи и pH в этой смеси.

$$C^*(\text{NaOH}) = 0,1 \times 1 / 201 = 5 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\lg(5 \times 10^{-4}) = 3,3$$

$$\text{pH} = 14 - 3,3 = 10,7 \approx 11$$

К 100 мл 0,1 моль/л HCl добавлено 110 мл 0,1 моль/л NaOH. Добавлено в избытке 10 мл NaOH. Вычислим концентрацию щелочи и pH.

$$C^*(\text{NaOH}) = 0,1 \times 10 / 210 = 4,8 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = \lg(4,8 \times 10^{-3}) = 2,32$$

$$\text{pH} = 14 - 2,32 = 11,68 \approx 12$$

Полученные результаты занесем в таблицу:

pH	Избыток кислоты (% ,мл)	Избыток щелочи (% ,мл)
1	100	-
2	10	0
3	1	0
4	0,1	0

5	0,01	0
7	0	0
10	0	0,1
11	0	1,0
12	0	10,0

По полученным значениям pH построим график (рис. 1). На оси абсцисс (ось “X”) откладывают имеющиеся в разные моменты титрования избыток кислоты (определяемого вещества) и щелочи (титранта) . Если титруют 100 мл раствора, то каждый 1 мл избытка кислоты (или щелочи) в растворе соответствует 1%. На оси ординат (ось “y”) откладывают соответствующие им значения pH раствора. Ход кривой слева направо характеризует изменение pH при титровании кислоты щелочью. Наоборот, справа налево - соответствует изменению pH при титровании щелочи кислотой.

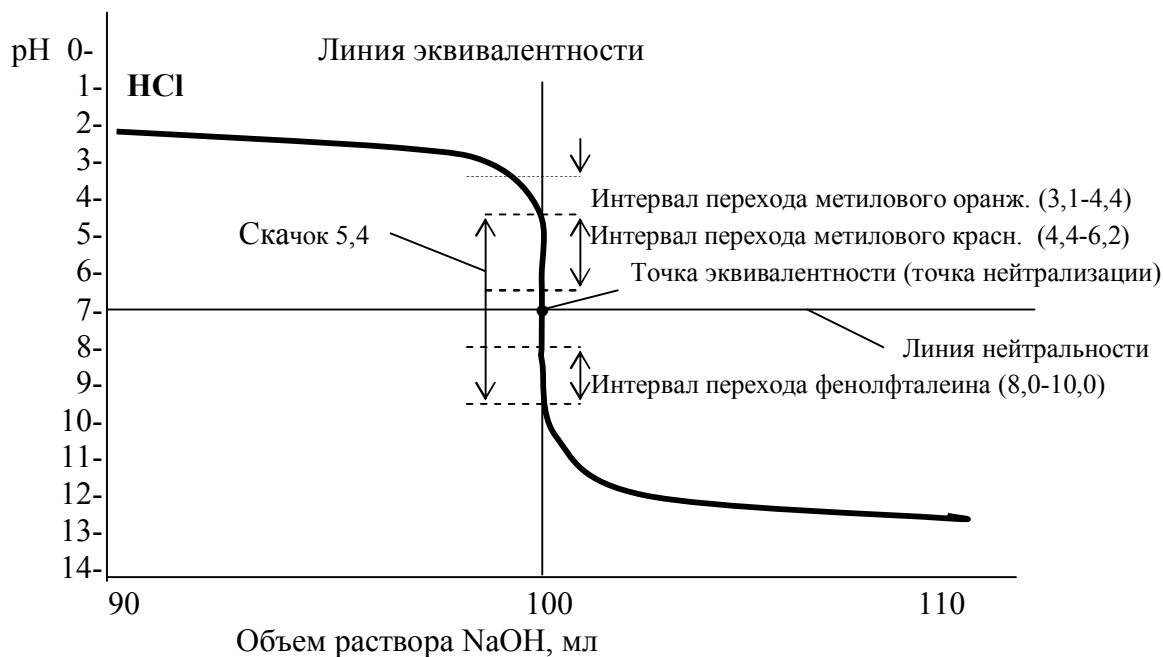


Рис.1. Кривая титрования 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH

На этой кривой точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности (pH = 7). Наблюдаем резкий скачок pH вблизи конца титрования. При прибавлении почти всей (99,9 мл) NaOH pH изменяется всего на три единицы (от 1 до 4), переход от 0,1 мл избытка кислоты до 0,1 мл избытка щелочи (т.е. от 99,9 мл до 100,1 мл прибавленной щелочи NaOH), изменяет pH от 4 до 10 , на 6 единиц.

На практике титруют не 100 мл, а меньше 25 мл, то указанное понижение рН происходит от прибавления 1-2 капель раствора. Такому резкому изменению рН должна отвечать резкая перемена окраски индикатора.

Следовательно, анализ кривой показывает, что рН титруемого раствора меняется неравномерно. В начале процесса титрования рН меняется незначительно. Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение рН - скачок титрования при прибавлении нескольких капель титранта.

. Рассматривая кривую титрования 0,1 моль/л раствора HCl 0,1 моль/л раствором NaOH можно сделать вывод о выборе индикатора: лучше всего использовать лакмус, окраска которого изменяется при рН = 7, т.е. как раз в точке эквивалентности данного титрования; однако, можно выбрать любой другой индикатор, который меняет свой цвет при рН, лежащем в области скачка титрования. В этом случае можно использовать **метиловый оранжевый**, и титрование закончится при рН = 4. При этом раствор будет не дотитрован. Можно использовать индикатор **фенолфталеин**, титрование закончат при рН = 9. При этом раствор будет перетитрован.

Б). Решение. Титрование слабой кислоты сильным основанием.

Титрант - NaOH, определяемое вещество - слабая кислота CH₃COOH.

При вычислении рН слабой кислоты нельзя приравнять концентрацию ионов водорода [H⁺] к общей концентрации кислоты в растворе, так как в растворе слабой кислоты в основном присутствуют недиссоциированные молекулы кислоты и только незначительная часть ее диссоциирует на ионы с образованием ионов водорода H⁺.

100 мл 0,1 моль/л раствора CH₃COOH титруется 0,1 моль/л раствором NaOH.

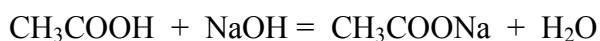
До начала титрования.

В растворе только уксусная слабая кислота.

$$[H^+] = \sqrt{K(НА)C(НА)}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK(НА) - \frac{1}{2} \lg C(НА) = 4,76 / 2 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,88 \sim 3$$

Процесс титрования



В растворе есть неоттитрованная слабая кислота (НА) и образующаяся ее соль (МА). Образуется буферный раствор. Соль диссоциирует полностью, а слабая кислота частично. Все имеющиеся в растворе ионы (А⁻) получены при диссоциации соли, поэтому можно принять, что C(А⁻) = C(МА)=[А⁻]. Воспользуемся формулой для

вычисления концентрации ионов водорода в буферном растворе:

$$[H^+] = K (HA) C (HA) / C (MA)$$

Отсюда

$$pH = pK (HA) - \lg [(C(HA) / C(MA))]$$

По этой формуле вычисляют pH в процессе титрования до точки эквивалентности.

Отношение C(кислоты) / C(соли) равно отношению числа мл неоттитрованной кислоты к числу мл оттитрованной кислоты (или числу мл прибавленной щелочи).

Оттитровано 50% уксусной кислоты, т.е. в 2 раза меньше, чем требуется по уравнению реакции. При этом добавлено 50 мл NaOH на 100 мл кислоты. Оттитрованная кислота превратилась в соль.. Следовательно в данный момент

$$pH = pK (HA) - \lg (50 / 50) = 4,76$$

Таким образом, когда оттитрована половина слабой кислоты, pH раствора равен pK слабой кислоты.

В процессе титрования до точки эквивалентности происходит медленное и постепенное изменение pH, так как это буферный раствор.

К 100 мл 0,1 моль/л CH_3COOH добавили 90 мл 0,1 моль/л NaOH. В этом случае оттитровано 90 мл уксусной кислоты. Осталось неоттитрованной 100 - 90 = 10 мл кислоты.

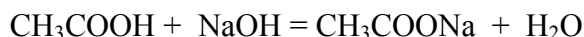
$$pH = pK(HA) - \lg (10 / 90) = 4,76 + 0,95 = 5,71 \sim 6$$

К 100 мл 0,1 моль/л кислоты добавлено 99,9 мл 0,1 моль/л NaOH. Оттитровано 99,9 мл кислоты (99,9%). Осталось неоттитрованной кислоты 100 - 99,9 = 0,1 мл.

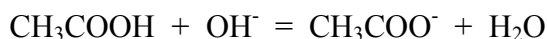
$$pH = pK (HA) - \lg (0,1 / 99,9) = 4,76 - (- 3) = 7,76 \sim 8$$

В точке эквивалентности

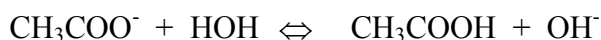
К 100 мл 0,1 моль/л CH_3COOH прибавлено 100 мл 0,1 моль/л NaOH.



В ионно-молекулярном виде уравнение полной нейтрализации имеет вид:



Продуктом полной нейтрализации является соль сильного основания и слабой кислоты. Эта соль гидролизует по аниону. **Гидролиз этой соли определяет pH в точке эквивалентности.** Уравнение гидролиза по аниону :



Вычисляем значение pH при гидролизе данной соли по формуле:

$$pH = 7 + 4,76 / 2 + 1/2 \lg 0,1 = 7 + 2,38 - 0,5 = 8,88$$

После точки эквивалентности

Прибавлен избыток NaOH, который присутствует в растворе вместе с образовавшейся солью CH₃COONa, растворы которой имеют щелочную реакцию и поэтому, казалось бы, должны повышать pH. Однако, присутствие избытка сильной щелочи NaOH сильно подавляет гидролиз соли CH₃COONa. И можно принять, что величина pH определяется только присутствующей в растворе щелочью NaOH.

К 100 мл 0,1 моль/л раствора CH₃COOH добавлено 100,1 мл 0,1 моль/л раствора NaOH. Избыток щелочи 100,1 - 100 = 0,1 мл. Вычислим концентрацию щелочи в общем объеме (100 + 100,1=200,1):

$$[\text{OH}^-] = 0,1 \times 0,1 / 200,1 = 5 \times 10^{-5} \text{ моль / л}$$

$$\text{Отсюда } \text{pOH} = - \lg 5 \times 10^{-5} = 5 - 0,7 = 4,3 \sim 4$$

$$\text{pH} = 14 - 4 = 10$$

Результаты титрования сведем в таблицу и построим график (рис.2).

pH	Избыток кислоты, %	Избыток щелочи, %
3	100	0
4,76	50	0
5,71	10	0
8	0,1	0
8,8	0	0
10	0	0,1

Выводы из кривой титрования (рис.2). Точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности и находится в щелочной области, pH = 8,8.

Скачок титрования меньше и находится в области от pH = 8 (при избытке 0,1 мл кислоты) до pH = 10 (при избытке щелочи 0,1 мл), т.е. всего на 2 единицы изменения pH. В этом случае может быть применен только один индикатор фенолфталеин, так как его pT = 9 и лежит в пределах pH скачка титрования. Причина уменьшения скачка титрования на кривой титрования уксусной кислоты по сравнению с кривой титрования

соляной кислоты заключается в следующем: уксусная кислота - слабая кислота и создает в растворе меньшую концентрацию ионов водорода, чем соляная кислота. Поэтому и скачок титрования начинается при более высоком значении $pH = 8$, чем для соляной кислоты $pH = 4$. Заканчивается скачок титрования в обоих случаях одинаково при $pH = 10$, так как титруют одним и тем же титрантом NaOH.

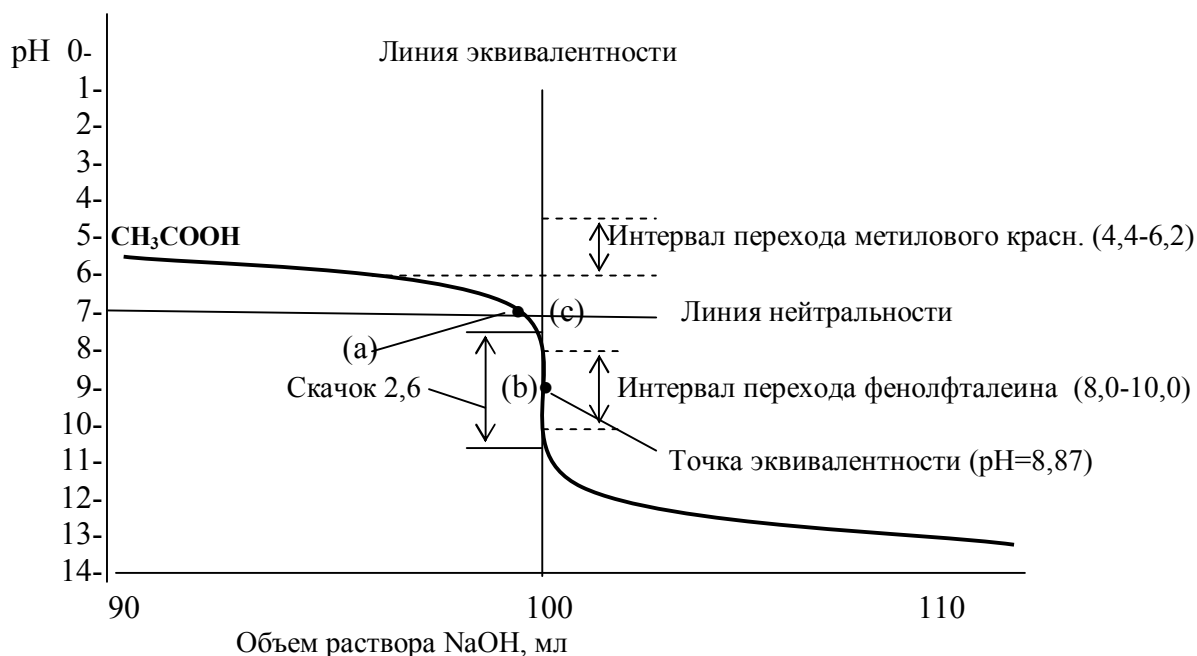


Рис.2. Кривая нейтрализации 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH

Чем слабее титруемая кислота, тем меньше скачок титрования. При константе диссоциации слабой кислоты порядка $K = 10^{-9}$ скачок исчезает совсем. Следовательно, титрование подобных очень слабых кислот в водных растворах невозможно ни с одним индикатором.

Пример 11. Предложить гравиметрический метод определения кальция в известняке и вычислить объем осадителя, если масса образца равна 0,2000 г. Определить массовую долю кальция в образце.

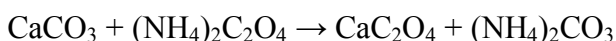
Необходимо гравиметрическим методом определить процентное содержание кальция в образце известняка, содержащем различные примеси. Одним из методов является осаждение кальция в виде оксалата - CaC_2O_4 . Для проведения анализа точно отвешивают на аналитических весах определенное количество известняка, растворяют его в соляной кислоте, из раствора осаждают ионы кальция рассчитанным количеством раствора оксалата аммония. Полученный осадок оксалата отделяют фильтрованием,

промывают, высушивают, прокаливают в муфельной печи при температуре 500⁰С и после охлаждения взвешивают. Осадок СаС₂О₄ - осаждаемая форма, прокаливанием при 500⁰С превращается в СаСО₃, который в данном примере будет гравиметрической формой.

Таким образом, с содержащимся в известняке кальцием происходят следующие превращения: $Ca^{2+} \rightarrow CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3$

растворение - осаждение - прокаливание.

Пусть в качестве осадителя использован раствор (NH₄)₂C₂O₄ концентрации 18,0 г·л⁻¹. Количество оксалата аммония, которое необходимо для осаждения оксалата кальция из раствора, рассчитываем по уравнению реакции:



$$M_{(NH_4)_2C_2O_4} = 100, \quad M_{CaC_2O_4} = 124 \quad \text{г/моль.}$$

Количество молей СаСО₃, взятого для анализа, равно mH/M(Na₂CO₃) или 0,2/100. Столько же нужно молей (NH₄)₂C₂O₄. Следовательно, количество оксалата аммония в граммах будет равно:

$$\frac{0,2000}{100} \cdot M_{(NH_4)_2C_2O_4} = \frac{0,2000}{100,0} \cdot 124 = 0,248 \quad \text{г}$$

и, учитывая, что необходимо применять полуторное количество осадителя, рассчитываем: (NH₄CNS) = 0,248·1,5 = 0,372 г.

Так как для осаждения используют раствор оксалата аммония, содержащий 18,0 г·л⁻¹, то такого раствора необходимо:

в 1000 мл - 18,0 г

в V мл - 0,372 г

$$V = \frac{0,372 \cdot 1000}{18,0} = 20,70 \quad \text{мл.}$$

Такого рода расчеты достаточно проводить с точностью 2-3 значащие цифры. В то время как расчеты результатов анализа всегда проводят с точностью в 4 значащие цифры. Осадок СаС₂О₄ - осаждаемая форма - при прокаливании при температуре 500⁰С превращается в СаСО₃. Масса осадка СаСО₃ оказалась равной 0,1860 г. Определяем количество кальция в полученном осадке СаСО₃: число молей кальция равно числу молей СаСО₃.

Это же количество кальция содержалось в навеске известняка. Вычисляем % кальция в известняке:

$$m_{\text{Ca,г}} = \frac{0,1860 \cdot 40,08}{100,1} = 0,07447 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Ca}) = \frac{0,07447 \cdot 100}{0,2000} = 37,24.$$

Пример 12. 0,5020 г анализируемого вещества, содержащего бром, растворили в воде и прибавили 50,00 мл 0,1101 М раствора AgNO_3 . Избыток AgNO_3 оттитровали 10,40 мл раствора NH_4CNS концентрации 0,1158 моль/л. Рассчитать процентное содержание брома в анализируемом веществе.

Решение.

В задаче использован метод аргентометрии (Фольгарда), обратное титрование. Закон эквивалентов записывается как

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{Br}) + n(\text{NH}_4\text{CNS})$$

$$n(\text{Br}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgNO}_3)$$

$$n(\text{Br}) = \frac{0,1101 \cdot 50}{1000} - \frac{0,1158 \cdot 10,40}{1000} = 0,004301 \text{ моль}(\text{Br}) = n(\text{Br}) \cdot M_{\text{Br}} =$$

$$0,004301 \cdot 79,92,$$

$$\omega(\text{Br}) = \frac{0,004301 \cdot 79,92 \cdot 100}{0,5020} = 68,48\%.$$

Пример 13. Определить pH буферного раствора, состоящего из 20мл уксусной кислоты CH_3COOH ($C=0,03$ моль/л) и 15 мл ацетата натрия CH_3COONa ($C=0,06$ моль/л). pK_a (CH_3COOH)=4,74. Как изменится величина pH буферного раствора, если к нему добавить 5 мл раствора HCl ($C=0,1$ моль/л).

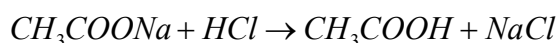
Образец решения: Для практических расчетов pH уравнение Гендерсона-Гассельбаха удобно записать в следующей форме:

$$pH = pK_a + \lg \frac{V_c \cdot C_c}{V_k \cdot C_k}.$$

Подставив в уравнение исходные данные, получим pH буферной системы.

$$pH = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} + \lg \frac{15 \cdot 0,06}{20 \cdot 0,03} = 4,74 + 0,17 = 4,92.$$

Находим pH буферного раствора после добавления кислоты. При этом учитываем, что количество CH_3COOH увеличилось, а соли уменьшилось, эквивалентно добавленной HCl .



$$pH = pK_a + \lg \frac{V_c \cdot C_c - V(HCl) \cdot C(HCl)}{V_k \cdot C_c + V(HCl) \cdot C(HCl)}$$

$$pH = 4,74 + \lg \frac{15 \cdot 0,06 - 5 \cdot 0,1}{20 \cdot 0,03 + 5 \cdot 0,1} = 4,3$$

$$\Delta pH = [pH - pH_0] = [4,3 - 4,92] = 0,62$$

6. Примеры решения некоторых задач к РГР 2

Пример 1. При полярографировании 10,0 мл раствора никотинамида получена волна высотой 38 мм. После добавления к этому раствору 1,50 мл стандартного раствора, содержащего 2,00 мг/мл никотинамида, волна увеличилась до 80,5 мм. Рассчитать содержание препарата (мг/мл) в анализируемом растворе.

Решение.

Пусть взят для анализа объем анализируемого раствора V_x (мл) с определяемой концентрацией C_x (мг/мл), а высота волны, полученная при полярографировании этого раствора, равна h_x (мм). После добавления к анализируемому раствору точно известного объема стандартного раствора $V_{ст}$ (мл) с точно известной концентрацией $C_{ст}$ (мг/мл) высота волны увеличилась до $h_{x+ст}$. Тогда концентрацию вещества в растворе после добавки $C_{x+ст}$ можно выразить следующим образом:

$$C_{x+ст} = \frac{C_x \cdot V_x + C_{ст} \cdot V_{ст}}{V_x + V_{ст}}$$

В соответствии с уравнением Ильковича $h_x = k \cdot C_x$ и $h_{x+ст} = k \cdot C_{x+ст}$. Подставив выражение для $C_{x+ст}$ и решив совместно оба уравнения получим формулу для расчета концентрации определяемого вещества:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{h_{x+ст} / h_x \cdot (V_x + V_{ст}) - V_x} = \frac{2,00 \cdot 1,50}{80,5 / 38,0 \cdot (10,00 + 1,50) - 10,0} = 0,208$$

мг/мл.

Пример 2. На кулонометрическое титрование раствора аскорбиновой кислоты йодом, генерируемым из иодида калия током силой 5,00 мА, потребовалось 520 с. Рассчитать массу аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе. Предложить способ

фиксирования конечной точки титрования.

Решение. Количество электричества, затраченное на окисление иодида и, соответственно, аскорбиновой кислоты $Q=i \cdot t=5,00 \cdot 520 = 2600$ мКл. По закону Фарадея масса определяемого вещества рассчитывается по формуле $m(X)=Q \cdot M(X)/F \cdot n$, где: Q - количество электричества, затраченное на электролиз, Кл; M - молярная масса определяемого вещества, г/моль; F - число Фарадея, равное 96500 Кл/моль; n - число электронов, участвующих в электрохимической реакции. Аскорбиновая кислота окисляется йодом до дигидроаскорбиновой кислоты с отдачей двух электронов, следовательно, её масса в растворе равна $m=2600 \cdot 176,13/96500 \cdot 2=2,37$ мг.

Конечная точка титрования определяется по появлению избытка йода в растворе. Следовательно, фиксировать её можно визуальным способом с помощью крахмала, добавленного в анализируемый раствор (появление синей окраски), амперометрически с ртутным каплющим или платиновым микроэлектродом по появлению предельного тока йода, потенциометрически по резкому увеличению потенциала платинового электрода.

Пример 3. При хроматографировании на бумаге величины R_f составили для вещества А 0,42, для вещества В 0,34, для вещества С 0,76. Какое из указанных веществ присутствует в исследуемом растворе, если в тех же условиях при пробеге растворителя 9,5 см пятно оказалось на расстоянии 3,2 см от старта?

Решение.

Рассчитываем величины фактора удерживания в анализируемой смеси

$$R_f = \frac{3,2}{9,5} = 0,337$$

Наиболее близкое значение $R_f=0,34$ имеет вещество В, следовательно, исследуемый раствор содержит только В.

Пример 4. Рассчитать состав смеси толуола и м-ксилола в %, если площади пиков этих веществ (в мм²) составляют соответственно 2810 и 3050. Массовые поправочные (калибровочные) коэффициенты соответственно равны 1 и 0,98.

Решение.

Поскольку здесь даны поправочные коэффициенты, речь идет о методе внутренней нормировки. Измеряемым параметром здесь являются площади пиков. Суммарное содержание обоих компонентов тогда: $2810 \cdot 1 + 3050 \cdot 0,98$. Процентное содержание

$$\text{толуола: } \frac{2810 \cdot 1}{2810 \cdot 1 + 3050 \cdot 0,98} \cdot 100 = 48,5\%$$

$$\text{м-ксилола: } \frac{3050 \cdot 0,98}{2810 \cdot 1 + 3050 \cdot 0,98} \cdot 100 = 51,5\%$$

Пример 5. Во сколько раз уменьшится интенсивность света при прохождении его через $5 \cdot 10^{-4}$ М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества равен $2 \cdot 10^3$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$?

Решение.

В соответствии с законом БЛБ $A = \lg(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l = 2 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 1$, следовательно $I_0/I = 10^1 = 10$, т.е. интенсивность света уменьшится в 10 раз.

Пример 6. При фотометрировании стандартного раствора вещества ($M=289$ г/моль) с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л получена величина оптической плотности 0,392. Рассчитать величины молярного и массового коэффициентов поглощения вещества и определить концентрацию этого вещества в анализируемом растворе, оптическая плотность которого равна 0,568.

Решение.

Исходя из основного закона светопоглощения, $\epsilon = A_{\text{ст}} / (C_{\text{ст}} \cdot l) = 0,392 / (2 \cdot 10^{-4} \cdot 2) = 980$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$.

Тогда, $a = \epsilon / M = 980 / 289 = 3,39$ г $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$. Рассчитать концентрацию вещества в анализируемом растворе можно непосредственно по закону БЛБ $C_x = A_x / (\epsilon \cdot l) = 0,568 / (980 \cdot 2) = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, либо по методу стандартного раствора (стандарта) $C_x = C_{\text{ст}} \cdot A_x / A_{\text{ст}} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,568 / 0,392 = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 7. При фотоколориметрическом определении Fe $^{3+}$ с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/мл приготовили ряд стандартных растворов в мерных колбах вместимостью 100 мл, измерили оптическую плотность полученных растворов и получили следующие данные:

V_{ст}, мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62

Построить калибровочный график, определить концентрацию Fe^{3+} и рассчитать его массу в 250 мл анализируемого раствора, если оптическая плотность этого раствора равна 0,30.

Решение.

Строим калибровочный график $A=f(C, \text{ мг/мл})$ и по нему находим концентрацию ионов железа 0,24 мг/мл, а затем рассчитываем массу железа в анализируемом растворе $m(\text{Fe}^{3+})=C(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{Fe}^{3+})=0,24 \cdot 0,250 = 60 \text{ мг} = 0,060 \text{ г}$.

Пример 8. Лекарственный препарат фитин количественно осаждается ионами свинца. На этой реакции основано амперометрическое определение фитина титрованием раствором нитрата свинца. На ртутном каплюющем электроде на фоне хлорида лития восстанавливаются и фитин ($\varphi^{1/2} = -1,50 \text{ В}$) и ион свинца ($\varphi^{1/2} = -0,43 \text{ В}$). Оценить возможность амперометрического титрования фитина раствором нитрата свинца при потенциалах $-0,10 \text{ В}$, $-0,80 \text{ В}$ и $-1,70 \text{ В}$. Какую форму имеют кривые титрования при этих потенциалах? Нарисовать кривые титрования.

Решение. Предельный диффузионный ток восстановления имеет место при потенциалах более отрицательных, чем потенциал полуволны. Поэтому при потенциале $-0,10 \text{ В}$ не восстанавливается и, следовательно, не дает ток ни одно из веществ, участвующих в реакции, что делает титрование при этом потенциале невозможным.

При потенциале $-0,80 \text{ В}$ электроактивным является ион свинца и имеет место диффузионный ток, обусловленный восстановлением этого иона (но не фитина). Поэтому при амперометрическом титровании до точки эквивалентности, пока в растворе отсутствуют ионы Pb^{2+} , ток отсутствует; после точки эквивалентности ток возрастает пропорционально увеличению концентрации ионов свинца, накапливающихся в растворе при добавлении избытка титранта. Кривая амперометрического титрования при $\varphi = -0,80 \text{ В}$ приведена на рис.1.

При потенциале $-1,70 \text{ В}$ восстанавливается не только ион свинца, но и фитин, имеющий при этом потенциале предельное значение тока. В процессе титрования величина этого тока уменьшается пропорционально уменьшению концентрации фитина и становится практически равной нулю в точке эквивалентности. После точки эквивалентности в растворе появляются избыточные ионы свинца, концентрация которых возрастает по мере добавления титранта, что приводит к возрастанию силы тока. Кривая амперометрического титрования при $\varphi = -1,70 \text{ В}$ приведена на рис.2.

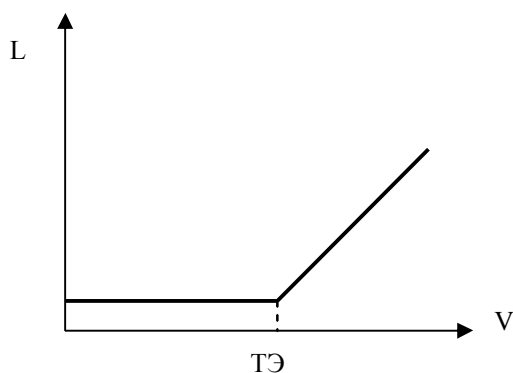


Рисунок 1

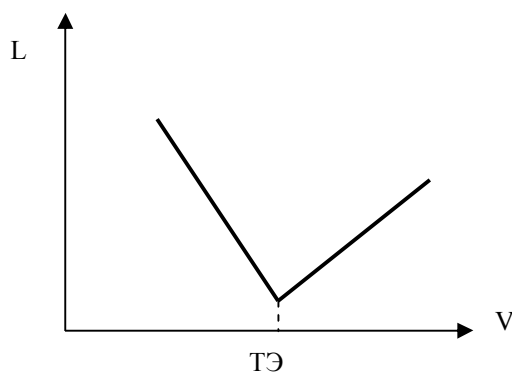


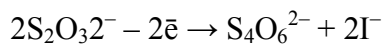
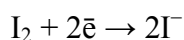
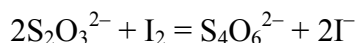
Рисунок 2

Пример 9. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала (по отношению к водородному электроду) в растворе, полученном при приливании к 50 мл 0,2 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 20 мл 0,2 н. раствора I_2 :

$$E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}|\text{S}_2\text{O}_3^{2-})=+0,09 \text{ В}, E^0(\text{I}_2|\text{I}^-)=+0,54 \text{ В}.$$

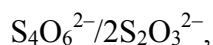
Решение.

Пишем уравнение реакции:



$$1/2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1, 1/2(\text{I}_2) = 1/2, 1/2(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 1/2.$$

В данной точке значение потенциала рассчитывают по системе



так как она лежит до точки эквивалентности.

Согласно уравнению Нернста:

$$E(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

рассчитываем $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]$ и $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$:

Было $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $0,1 \cdot 50 = 5$ ммоль-экв

Добавлено I_2 $0,2 \cdot 20 = 4$ ммоль-экв

Осталось $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $5 - 4 = 1$ ммоль-экв

Образовалось $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 4 ммоль-экв.

Так как в уравнении Нернста входят молярные концентрации ионов, число ммоль $S_4O_6^{2-} = 1/2 \cdot 4 = 2$ ммоль.

$$C(S_4O_6^{2-}) = \frac{2}{70} = 0,028 \text{ моль/л}$$

$$C(S_2O_3^{2-}) = \frac{0,1 \cdot 50 - 0,2 \cdot 20}{20 + 50} = \frac{1}{70} = 0,014 \text{ моль/л}$$

$$\begin{aligned} E^0(S_4O_6^{2-} | 2S_2O_3^{2-}) &= 0,09 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{(1,4 \cdot 10^{-2})^2} = \\ &= 0,09 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{2,96 \cdot 10^{-4}} = 0,09 + 0,0285 \lg 97 = 0,09 + 0,056 = 0,146 \text{ В.} \end{aligned}$$

7. Литература

1. Гридасова Р.К. Аналитическая химия: Учеб. пособие.- М.: Изд-во РУДН, 2002.- 72 с.
2. Галинова К.Г., Жвакина М.В., Кожевникова И.А. Буферные растворы: Методические рекомендации для самостоятельной аудиторной работы студентов/ Пермь: ГОУ ВПО «ПГМА Росздрава», 2006 - 23 с.
3. Лебедева М.П. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. пособие / М.И. Лебедева. Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005.- 216 с.
3. Харитонов Ю. Я. Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические методы анализа) : учеб. пособие для студентов вузов / Ю. Я. Харитонов, В. Ю. Григорьева. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2009. - 304 с.
4. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : в 2-х кн. : учебник для вузов / Ю. Я. Харитонов. - 5-е изд., стереотип. - Москва : Высшая школа.Кн. 1 : Общие теоретические основы. Качественный анализ. - 2010. - 615 с. :- 30 экз. *Гриф*
5. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : в 2-х кн. : учебник для вузов / Ю. Я. Харитонов. - 5-е изд., стереотип. - Москва : Высшая школа.Кн. 2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. - 2010. - 559 с. .