

Федеральное агентство по образованию
Российской Федерации
ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им.
Д.И.Менделеева»
Новомосковский институт (филиал)

ЗАДАЧНИК ПО ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

**Методические указания
к выполнению индивидуальных заданий по
количественному химическому анализу**

**Новомосковск
2008**

2

УДК 543 (075)
ББК 24.4
М 545

Рецензент: к.х.н. А.Н.Новиков, доцент кафедры «Общая химия»
Новомосковского института (филиала) РХТУ им.Д.И.Менделеева

Составители: Григорьев В.И., Кручина Т.И., Миляев Ю.Ф., Филимонов
В.Н., Хоришко С.А.

М 545 «Сборник задач по химическим методам анализа» Методические
указания к выполнению индивидуальных заданий по количественному
химическому анализу /РХТУ им. Д. И. Менделеева. Новомосковский ин- т
(филиал);

Сост.: В.И. Григорьев, Т.И.Кручина, Ю.Ф.Миляев
В.Н.Филимонов, С.А.Хоришко. Новомосковск, 2008.- с.

Методические указания содержат теоретические аспекты, задачи для
самостоятельной работы и примеры решения типовых задач по основным
методам химического анализа. Задачи для самостоятельного решения
приведены в конце каждой темы. Преподаватель формирует
индивидуальные задания для каждого студента.

Методические указания предназначены для студентов
технологических специальностей, специальности «Химия», специальности
«Метрология и стандартизация» в курсе «Аналитическая химия», а также
для студентов специальности «Стандартизация и сертификация» в курсе
«Химические методы аналитического контроля».

УДК 543 (075)
ББК 24.4

© Новомосковский институт (филиал)
ГОУ ВПО Российского химико-технологического
университета им. Д.И.Менделеева

Содержание

Введение.....	5
1 Кислотно-основное титрование.....	6
1.1 Приготовление растворов протолитов заданной концентрации.....	6
1.1.1 Задачи для самостоятельного решения.....	10
1.2 Расчет pH растворов протолитов.....	13
1.2.1 Расчет pH растворов сильных протолитов.....	13
1.2.2 Расчет pH растворов слабых протолитов.....	14
1.2.3 Задачи для подготовки к контролю по теме «Сильные и слабые протолиты».....	16
1.2.4 Расчет pH в растворах гидролизующихся солей.....	17
1.2.5 Задачи для подготовки к контролю по теме «Гидролиз».....	19
1.2.6 Расчет pH буферных растворов.....	20
1.2.7 Задачи для подготовки к контролю по теме «Буферные растворы».....	22
1.2.8 Определение состава раствора при смешивании взаимодействующих протолитов.....	24
1.2.9 Задачи для подготовки к контрольному пункту по теме «Смешивание».....	25
1.3 Расчеты в кислотно-основном титровании.....	26
1.3.1 Задачи по кислотно-основному титрованию для самостоятельного решения.....	29
1.3.2 Построение кривых титрования в нейтрализации.....	33
1.3.3 Задачи по построению кривых титрования для самостоятельного решения.....	42
1.3.4 Определение состава раствора по результатам титрования щелочных смесей.....	45
1.3.5 Задачи по кислотно-основному титрованию смеси для самостоятельного решения.....	55
2 Комплексонометрия и осадительное титрование.....	56
2.1 Равновесия комплексных соединений.....	56
2.2 Равновесия в гетерогенных системах.....	58
2.2.1 Задачи для подготовки к контролю по теме «Равновесия в растворах комплексных соединений и гетерогенных системах».....	59
2.3 Приготовление растворов заданной концентрации для комплексонометрии.....	60
2.3.1 Задачи для самостоятельного решения.....	62
2.4 Расчет количества вещества по результатам титрования.....	63
2.4.1 Задачи для самостоятельного решения.....	66
2.5 Построение кривых комплексонометрического титрования.....	71

2.5.1 Влияние среды в комплексонометрии.....	72
2.5.2 Алгоритм построения кривой титрования.....	73
2.5.3 Задачи для самостоятельного решения.....	77
3 Оксидиметрия.....	78
3.1 Уравнивание окислительно-восстановительных реакций.....	78
3.1.1 Задачи для самостоятельного решения.....	82
3.2 Приготовление растворов заданной концентрации в оксидиметрии.....	83
3.2.1 Задачи для самостоятельного решения.....	85
3.3 Окислительно-восстановительное титрование.....	87
3.3.1 Задачи для самостоятельного решения.....	89
3.4 Построение кривых титрования в оксидиметрии.....	93
3.4.1 Задачи для самостоятельного решения.....	98
Приложение 1.....	100

ВВЕДЕНИЕ

Данные указания решают задачу методического обеспечения самостоятельной работы студентов при освоении ими количественного химического анализа.

Пособие состоит из нескольких разделов, относящихся к теории и практике самого распространенного вида количественного химического анализа - титриметрии.

Каждый раздел включает в себя:

- краткую теоретическую часть;
- примеры решения типовых задач;
- задачи для самостоятельного решения, из которых преподаватели формируют индивидуальные задания для каждого студента.

Методические указания предназначены для студентов:

- технологических специальностей (бакалавров по направлению «Химическая технология и биотехнология»);
- специальности «Химия»;
- специальности метрология и метрологическое обеспечение в курсе «Аналитическая химия», а также для студентов специальности «Стандартизация и сертификация» в курсе «Химические методы аналитического контроля».

1. Кисотно-основное титрование

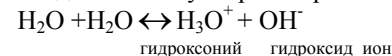
В данных методических указаниях кислотно-основное взаимодействие рассматривается с позиций протолитической теории Бренстеда-Лоури. В рамках данной теории:

- кислота – это (молекулы и ионы, способные отдавать протоны (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , NH_4^+);
- основание – это молекулы и ионы, принимающие протоны (NH_3 , OH^- , PO_4^{3-}).
- амфолиты – это молекулы и ионы, способные как отдавать, так и принимать протон (H_2O , H_2PO_4^- , HS^-).

Протолитами называются вещества, участвующие в кислотно-основном взаимодействии.

В практике аналитической химии вещества реализуют свои кислотно-основные свойства в среде растворителя.

Наибольший интерес среди растворителей представляет вода. Вода является ярким представителем амфипротных растворителей, способных передавать протон от одной молекулы растворителя к другой.



Этот равновесный процесс носит название автопротолиза.

В данных методических указаниях гидроксоний условно обозначается H^+ , а отрицательный логарифм активности гидроксония – pH.

Константа автопротолиза воды обозначается K_w и называется ионным произведением воды.

Многие вещества в среде амфипротного растворителя могут проявлять как кислотные, так и основные свойства.

Для описания протолитического поведения солей в водном растворе данные методические указания используют устаревший термин – гидролиз солей.

Кислотно-основное титрование – это процесс практически необратимого взаимодействия гидроксония и гидроксид-ионов с образованием воды, упрощенно:



Реакция протекает количественно, т.е. степень превращения исходных веществ в продукты не менее 99,9%.

1.1 Приготовление растворов протолитов заданной концентрации

Существует несколько способов выражения концентраций, применяемых в количественном анализе:

- *массовая доля растворенного вещества* (ω) – отношение массы растворенного вещества (m_B) к массе всего раствора ($m_{p-ра}$), выраженное в %:

$$\omega = \frac{m_B}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

например, $\omega_{(NaOH)} = 15,00\%$ показывает, что в 100 г. раствора содержится 15 г. NaOH.

- *молярная концентрация* (C_B) – число моль растворенного вещества (n_B) в 1 л раствора, размерность моль/л. Например, $C_{KCl} = 2$ моль/л показывает, что в 1,0 л раствора содержится 2 моль KCl.

- *молярная концентрация эквивалентов* ($C_{э.в.}$) – число моль-эквивалентов растворенного вещества ($n_{э.в.}$) в 1,0 л раствора, размерность моль/л. Например, $C_{э.в., KCl} = 0,01$ моль/л или 0,01 н. показывает, что в 1,0 л раствора содержится 0,01 моль-экв. KCl.

- *титр раствора вещества В* (t_B) характеризует массу вещества В, растворенного в единице объема, размерность г/мл.

- *титр по определяемому веществу* ($t_{B/A}$) характеризует массу определяемого вещества А, которое может быть оттитрована одним миллилитром раствора В, размерность г/мл.

- Взаимосвязь между $C_{э.в.}$ и t_B , $t_{B/A}$ выражается формулами:

$$t_A = \frac{\tilde{N}_{\text{экв.А}} \cdot \dot{I}_{\text{экв.А}}}{1000} ; \quad t_{A/A} = \frac{\tilde{N}_{\text{экв.А}} \cdot \dot{I}_{\text{экв.А}}}{1000} ,$$

где $M_{э.в.}$, $M_{э.в.А}$ эквивалентные массы веществ А и В.

Растворы для титриметрического анализа, в зависимости от целей, можно приготовить несколькими способами:

1. По точной навеске исходного вещества. Навеску реактива чистотой не ниже «ч.д.а.», рассчитывают по формуле:

$$m_A = \frac{\tilde{N}_{\text{экв.А}} \cdot V \cdot M_{\text{экв.А}}}{1000} ,$$

где $C_{э.в.А}$ – требуемая (выбранная) концентрация стандартного раствора, моль/л; V – объем мерной колбы, в которой предстоит приготовить раствор, мл; $M_{э.в.А}$ – эквивалентная молярная масса вещества, г/моль.

Навеску взвешивают на аналитических весах с погрешностью не выше $2 \cdot 10^{-4}$ г и растворяют в выбранной мерной колбе. Приготовленный по данному алгоритму раствор называется первичным стандартом. В титриметрии чаще всего первичные стандарты используются в качестве растворов установочных веществ для определения точной концентрации титранта (вторичного стандарта).

Требования к первичному стандарту:

- должен реагировать со стандартизуемым раствором не менее, чем на 99,9%;

- соединение, из которого готовят раствор установочного вещества, должно содержать не менее 99,8% основного вещества;

- состав соединения должен соответствовать химической формуле;

- соединение и его раствор должны быть устойчивы при хранении.

Концентрация раствора установочного вещества должна быть примерно равной концентрации стандартизуемого раствора (титранта).

2. Растворением в мерной колбе фиксала, приготовленного в специальной организации и хранящегося в стеклянной запаянной ампуле. Такой способ широко используется для приготовления титрантов точно известной концентрации. Титрант в этом случае может быть квалифицирован в качестве первичного стандарта.

3. По приблизительной навеске с последующей установкой концентрации по первичному стандарту. Навеска реактива чистотой не ниже «ч.д.а.», взвешенная на теххимических весах, растворяется в дистиллированной воде в емкости с ненормированными метрологическими характеристиками. Приготовленный раствор стандартизируется по раствору первичного стандарта;

4. Разбавлением заранее приготовленного раствора с известной концентрацией.

Если требуется приготовить раствор приблизительной концентрации концентрированный раствор и растворитель (дистиллированную воду) отмеряют мерными цилиндрами в емкость с ненормированными метрологическими характеристиками. При разбавлении растворов закон сохранения веществ удобно использовать в форме:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 ,$$

где индекс «1» характеризует концентрированный раствор, «2» – разбавленный раствор.

Пример 1. Какой объем серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 93,03% ($\rho = 1,828$ г/мл) потребуется для приготовления 5 л 0,1 М раствора кислоты. Как установить точную концентрацию полученного раствора ?

Решение. Для приготовления 5 л 0,1 М раствора H_2SO_4 потребуется:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{C_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} \cdot M_{H_2SO_4}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 5000 \cdot 98}{1000} = 49 \text{ г.}$$

На основе пропорции вычисляют массу 93,03% раствора, содержащим это количество серной кислоты:

в 100 г. раствора содержится 93,03 г H_2SO_4
в x г. раствора содержится 49 г. H_2SO_4

$$x = \frac{49 \cdot 100}{93,03} = 52,7\text{г.}$$

Находят объем концентрированной кислоты:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{52,7}{1,828} = 28,8\text{мл.} \approx 29\text{мл.}$$

Данный объем следует взять мерным цилиндром и прилить в емкость, содержащую приблизительно 5 л дистиллированной воды. Для установления точной концентрации полученного раствора выбирают установочное вещество, например K_2CO_3 . Выбирают мерную колбу для приготовления раствора установочного вещества. Пусть это будет колба вместимостью 200 мл.

Концентрация раствора установочного вещества должна быть приблизительно равной концентрации стандартизуемого раствора. Молярная концентрация эквивалентов раствора H_2SO_4 в реакциях кислотно-основного взаимодействия вдвое выше его молярной концентрации. Следовательно, требуемая концентрация установочного вещества – 0,2 моль./л.

Рассчитывают массу карбоната калия:

$$m_{K_2CO_3} = \frac{C_{\text{экв. } K_2CO_3} \cdot V_{\text{и. экв.}} \cdot M_{\text{экв. } K_2CO_3}}{1000};$$

$$M_{\text{экв. } K_2CO_3} = \frac{M_{K_2CO_3}}{2} = \frac{138,206}{2} = 69,103 \text{ г/моль.}$$

$$m_{K_2CO_3} = \frac{0,2 \cdot 200 \cdot 69,103}{1000} = 2,7641 \text{ г.}$$

Данную навеску взвешивают на аналитических весах и растворяют в мерной колбе вместимостью 200 мл.

Для установления точной концентрации раствора кислоты аликвотную часть раствора K_2CO_3 титруют раствором H_2SO_4 до точки эквивалентности. По результатам титрования, используя закон эквивалентов:

$$\tilde{N}_{\text{экв. } H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} = C_{\text{экв. } K_2CO_3} \cdot V_{K_2CO_3}$$

рассчитывают точную концентрацию серной кислоты.

Пример 2. Массовая доля серной кислоты в растворе 15,00 %. Найдите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора в реакциях кислотно-основного взаимодействия; $\rho(H_2SO_4) = 1,103 \text{ г/мл}$.

Решение. Вычисляют массу серной кислоты в 1000 мл раствора или с учетом плотности в $1000 \cdot 1,103 = 1103 \text{ г}$ раствора:

в 100 г раствора содержится 15,00 г H_2SO_4 ,

в 1103 г раствора – x г H_2SO_4 .

Решая пропорцию, находят: $x = \frac{1103 \cdot 15,00}{100} = 165,5\text{г}$

Молярная масса H_2SO_4 равна 98,08 г/моль, молярная масса эквивалента в реакциях кислотно-основного взаимодействия ($H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$) $M(1/2H_2SO_4) = 98,08/2 = 49,04 \text{ г/моль}$. Следовательно, $C_{H_2SO_4} = 165,5/98,08 = 1,69 \text{ моль/л}$; $C_{\text{экв. } H_2SO_4} = 165,5/49,04 = 3,38 \text{ моль/л}$.

Пример 3. Какой объем концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,310 \text{ г/мл}$, массовая доля HNO_3 50,0 %) требуется для приготовления 3,0 л. 0,2 моль/л раствора?

Решение. Вычисляют массу безводной азотной кислоты, необходимую для приготовления 3,0 л. 0,2 моль/л раствора. Молярная масса эквивалента HNO_3 равна 63,0 г/моль. Для приготовления 3,0 л 0,2 моль/л раствора HNO_3 требуется:

$$m_{(HNO_3)} = C_{HNO_3} \cdot M_{HNO_3} \cdot V_{HNO_3} = 0,2000 \cdot 63,0 \cdot 3,0 = 37,8\text{г.}$$

Рассчитывают массу раствора азотной кислоты с массовой долей 50,0 %, содержащего 37,8 г HNO_3 . Составляют пропорцию:

в 100 г раствора содержится 50,0 г HNO_3 ,

в x г раствора - 37,8 г HNO_3 ;

$$x = 100 \cdot 37,8 / 50,0 = 75,6 \text{ г.}$$

От найденной массы навески раствора азотной кислоты переходят к ее объему:

$$V_{(HNO_3)} = \frac{m_{\text{раствора } HNO_3}}{\rho_{HNO_3}} = \frac{75,6}{1,310} = 57,71 \text{ мл.}$$

Пример 4. Вычислите массу навески карбоната калия, необходимую для приготовления 500,0 мл раствора с концентрацией 0,3000 моль/л.

Решение. Молярная масса K_2CO_3 138,2 г/моль. Масса карбоната калия, необходимая для приготовления 1 л раствора: $m_{K_2CO_3} = M_{K_2CO_3} \cdot C_{K_2CO_3} \cdot V = 138,2 \cdot 0,3000 \cdot 1,0 = 41,5 \text{ г}$.

Для приготовления 500 мл раствора требуется соли в 2 раза меньше, т.е. 20,75 г.

1.1.1 Задачи для самостоятельного решения

1÷12. Рассчитайте молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов раствора вещества А плотностью ρ , содержащего по массе $\omega\%$ А.

№ задачи	Вещество А	ρ , г/мл	ω , %
1	H_2SO_4	1,500	60,2
2	NaOH	1,195	17,8

3	HCl	1,198	40,0
4	HJ	1,500	45,3
5	NH ₃ •H ₂ O	0,960	9,3
6	CH ₃ COOH	1,035	27,2
7	H ₃ PO ₄	1,015	3,1
8	Na ₂ CO ₃	1,030	3,1
9	HNO ₃	1,180	30,0
10	HBr	1,486	46,8
11	KOH	1,055	6,2
12	HClO ₄	1,340	43,9

13÷23. Сколько мл раствора с массовой долей вещества В ω% (ρ, г/мл) следует взять для приготовления υ мл раствора В с концентрацией С_В?

№ задачи	Вещество В	ω, %	ρ, г/мл	υ, мл	С _В , моль/л
13	KOH	11,03	1,10	500	0,03
14	H ₂ SO ₄	20,08	1,14	250	0,10
15	NaOH	12,37	1,14	500	0,20
16	H ₃ PO ₄	31,35	1,19	500	0,05
17	CH ₃ COOH	50,00	1,058	1000	0,50
18	HCl	30,14	1,15	500	0,01
19	Na ₂ CO ₃	15,59	1,17	500	0,05
20	HBr	46,85	1,48	500	1,50
21	HNO ₃	10,97	1,06	2000	0,10
22	HClO ₄	60,00	1,54	500	0,50
23	NH ₃ •H ₂ O	14,29	0,942	500	0,05

24÷33. Вычислите массу вещества D, необходимого для приготовления υ мл раствора D с концентрацией t_D?

№ задачи	Вещество D	υ, мл	t _D , г/мл
24	K ₂ CO ₃	500	0,05
25	NaHCO ₃	500	0,10
26	NaH ₂ PO ₄ •2H ₂ O	250	0,10
27	Na ₂ B ₄ O ₇ •10H ₂ O	500	0,05
28	H ₂ C ₂ O ₄ •2H ₂ O	100	0,05
29	Na ₂ CO ₃ •10H ₂ O	200	0,05
30	C ₆ H ₅ COOH	250	0,10
31	C ₆ H ₈ O ₆	250	0,01
32	C ₃ H ₄ OH(COOH) ₃	100	0,01
33	H ₃ BO ₃	250	0,05

34. Какой объем 1 моль/л раствора NaOH необходимо добавить к 1л 0,1 моль/л раствора NaOH, чтобы получить 0,25 моль/ л раствор? Как определить точную концентрацию полученного раствора?

35. В каком соотношении по массе и объему следует смешать растворы азотной кислоты с массовыми долями 22,80 % (ρ = 1,330 г/ мл) и 14,00 % (ρ = 1,080 г/ мл), чтобы получить раствор с массовой долей 20,00 %?

36. До какого объема следует разбавить 0,50 л 0,20 моль/л раствора HNO₃, чтобы получить раствор с титром 6,3 мг/мл?

37. До какого объема следует разбавить 0,50л 0,50 моль/ л раствора KOH для получения раствора с титром 5,6 мг/мл ? Как определить точную концентрацию полученного раствора?

38. До какого объема следует разбавить 0,20л 0,25 моль/л раствора CH₃COOH, чтобы получить раствор с титром 6,1 мг/ мл?

39. Какой объем воды следует добавить к 0,5л 0,5 моль/л раствора HCOOH, чтобы получить раствор с титром 4,6 мг/мл?

40. Какой объем воды следует добавить к 1 л 0,53 моль/л раствора аммиака для получения 0,50 моль/л раствора?

41. Вычислите молярную концентрацию и титр раствора, полученного смешиванием 550,0 мл 0,1925 моль/л раствора HCl и 50,00 мл раствора HCl с титром 23,70 мг/мл.

42. В каком массовом соотношении следует смешать растворы гидроксида натрия с массовыми долями 40 и 15%, чтобы получить раствор с массовой долей 20%. Как определить точную концентрацию полученного раствора?

43. В каком массовом соотношении следует смешать растворы серной кислоты с массовыми долями 30 и 10 %, чтобы получить раствор с массовой долей 20 %? Как определить точную концентрацию полученного раствора?

44. Какой объем воды следует прибавить к 100 мл раствора H₂SO₄ (массовая доля 20,08 %, ρ = 1,140 г/ мл), чтобы получить раствор с массовой долей 5,00 %? Как определить точную концентрацию полученного раствора?

45. Вычислите массовую долю лимонной кислоты в растворе, полученном смешиванием 300 г раствора этой кислоты с массовой долей 25,0 % и 400 г раствора кислоты с массовой долей 40,0 %.

46. Из 500 мл 0,5 моль/л раствора H₂SO₄, для проведения анализа взято 50 мл этого раствора. Какой объем раствора H₂SO₄ с массовой долей 90 % необходимо добавить в колбу, чтобы после доведения водой до 500 мл получить 0,2 моль/ л раствор? Как определить точную концентрацию полученного раствора?

47. Какую навеску щелочи, содержащей 8 % индифферентных примесей, следует взять для приготовления: а) 1 л раствора с t(NaOH) = 0,0050 г/мл; б) 500 мл 0,15 М раствора; в) 1,5 л раствора с t(NaOH/CaO) = 0,0035 г/мл. Как определить точную концентрацию полученных растворов?

48. Какую навеску реактива NaOH, содержащего 93% основного вещества, нужно добавить к 10 л 0,19 М раствора NaOH, чтобы получить 0,2 М раствор? Как определить точную концентрацию полученного раствора?

49. Сколько миллилитров раствора плотностью 1,22 г/мл и массовой долей NaOH 20% нужно добавить к 1 л 0,975 М раствора NaOH, чтобы приготовить 1,000 М раствор? Как определить точную концентрацию полученного раствора?

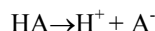
50. Сколько граммов NaOH, содержащей 2% индифферентных примесей, необходимо для приготовления 2 л 0,1 М раствора? Как определить точную концентрацию полученного раствора?

1.2 Расчет pH растворов протолитов

Кислотно-основные реакции – частный случай равновесия в гомогенной системе, поэтому расчеты равновесных концентраций компонентов реакции основаны на использовании закона действующих масс (ЗДМ), уравнении материального баланса и электронейтральности. Решение полученной системы из n уравнений, содержащих n неизвестных концентраций представляет сложную задачу, поэтому делают некоторые допущения. В результате получают приближенные уравнения, которые легче решить, обеспечивая при этом погрешность порядка 5%.

1.2.1 Расчет pH растворов сильных протолитов

Диссоциация сильной кислоты:

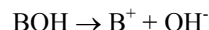


Расчеты по приближенной формуле

$$[H^+] = C_{HA}, \quad pH = -\lg C_{HA}$$

можно проводить лишь в том случае, если в растворе нет других источников протонов или ими можно пренебречь. Так, в достаточно концентрированных растворах кислот ($c \geq 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) протонами, образующимися при диссоциации воды, можно пренебречь, в менее же концентрированных растворах следует учитывать диссоциацию воды.

По аналогии с раствором сильной кислоты для раствора сильного основания ВОH

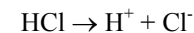


$$[OH^-] = C_{BOH}; \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - pC_{BOH}$$

Пример 1. Рассчитайте pH 0.001 М раствора хлороводородной кислоты.

Решение. Для раствора сильной кислоты

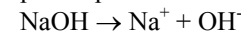


$$[H^+] = C_{HCl} = 0.001 \text{ моль/л}$$

$$pH = 3.00$$

Пример 2. Рассчитайте pH 0.001 М раствора гидроксида натрия.

Решение. Поскольку имеем раствор сильного основания, то



$$[OH^-] = C_{NaOH} = 0.001 \text{ моль/л}$$

$$p[OH^-] = -\lg[OH^-] = 3$$

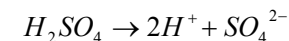
$$pH = 14.00 - pOH = 11, \text{ или}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$pH = 11.00$$

Пример 3. Рассчитайте pH раствора серной кислоты с массовой долей ω $H_2SO_4 = 0.098\%$, $\rho = 1.00$ г/мл.

Решение. Запишем диссоциацию серной кислоты



На основании уравнения диссоциации

$$[H^+] = 2c_{H_2SO_4}$$

Для определения молярной концентрации серной кислоты найдем содержание серной кислоты в одном литре раствора с массовой долей $H_2SO_4 = 0.098\%$:

$$\omega_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4} \cdot 100\%}{V\rho} \Rightarrow m_{H_2SO_4} = \frac{\omega V \rho}{100} = \frac{0.098 \cdot 1000 \cdot 1}{100} = 0.980 \text{ г},$$

где V - объем раствора, равный 1 л (при расчете молярной концентрации), или 1000 мл (при расчете массовой доли раствора);

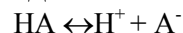
ρ - плотность раствора, г/мл.

$$c_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4} \cdot V} = \frac{0.980}{98.00 \cdot 1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$pH = 2.00$$

1.2.2 Расчет pH растворов слабых протолитов

Если степень диссоциации протолита мала ($\alpha < 3\%$), то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированного протолита равна его общей концентрации. Для слабой кислоты

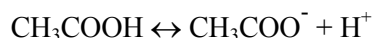


$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{c}_{\text{HA}}]}; [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}} c_{\text{HA}}}$$

По аналогии для слабого основания: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{BOH}} c_{\text{BOH}}}$

Пример 3. Рассчитайте pH 0.10 М раствора уксусной кислоты.

Решение. Запишем уравнение диссоциации уксусной кислоты



Поскольку в 0.10 М растворе уксусной кислоты степень диссоциации CH_3COOH $\alpha < 3\%$, то в хорошем приближении

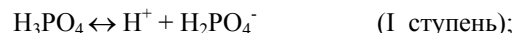
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.10 \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-1}} = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = 2.88$$

Пример 4. Рассчитайте pH 0.10 М раствора фосфорной кислоты.

Решение. Запишем уравнение диссоциации фосфорной кислоты



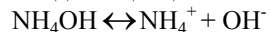
Поскольку константы диссоциации фосфорной кислоты по ступеням значительно различаются ($K_1 \text{H}_3\text{PO}_4 = 7.08 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6.17 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4.68 \cdot 10^{-13}$), то можно пренебречь диссоциацией по второй и третьей ступеням.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot C_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}} = \sqrt{7.08 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-1}} = 2.66 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = 1.58$$

Пример 5. Определите pH раствора гидроксида аммония с массовой долей 0.0035%, если ρ раствора = 1,0 г/мл, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-5}$

Решение. Запишем уравнение диссоциации слабого электролита



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{NH}_4\text{OH}} c_{\text{NH}_4\text{OH}}}; c_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{OH}}}{M_{\text{NH}_4\text{OH}} V} \Rightarrow m_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{\omega V \rho}{100} =$$

$$= \frac{0.0035 \cdot 1000 \cdot 1.0}{100} = 0.035 \text{ г}; \quad c_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{0.035}{35 \cdot 1} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg 1 \cdot 10^{-4} = 4; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4 = 10$$

1.2.3 Задачи для подготовки к контролю по теме «Сильные и слабые протолиты»

51. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов водорода в 0.001М растворе уксусной кислоты, если $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и выберите правильный ответ:

- ответ:
1. $1 \cdot 10^{-3}$ 2. $1 \cdot 10^{-8}$ 3. $1 \cdot 10^{-4}$ 4. $1 \cdot 10^{-5}$ 5. $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л

52. Определите pH раствора гидроксида натрия с массовой долей 0,004%, если ρ раствора NaOH = 1,0 г/мл. Выберите правильный ответ:.

1. 7,0 2. 3,0 3. 8,0 4. 11,0 5. 10,0

53. Определите pOH раствора гидроксида аммония с массовой долей 0.35%, если ρ раствора = 1,0 г/мл, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и выберите правильный ответ:

1. 10,0 2. 11,0 3. 2,0 4. 3,0 5. 4,0

54. Рассчитайте равновесную концентрацию гидроксид - ионов в 0.01М растворе хлороводородной кислоты и выберите правильный ответ:

1. $1 \cdot 10^{-2}$ 2. $1 \cdot 10^{-4}$ 3. $1 \cdot 10^{-10}$ 4. $1 \cdot 10^{-12}$ 5. $1 \cdot 10^{-13}$ моль/л

55. Определите pH раствора уксусной кислоты с массовой долей 0.6%, если $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \cdot 10^{-5}$, ρ (раствора CH_3COOH) = 1.0 г/мл и выберите правильный ответ:

1. 10,0 2. 11,0 3. 2,0 4. 3,0 5. 10,0

56. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов водорода в 0.001 М растворе гидроксида натрия и выберите правильный ответ:

1. $1 \cdot 10^{-11}$ 2. $1 \cdot 10^{-3}$ 3. $1 \cdot 10^{-6}$ 4. $1 \cdot 10^{-10}$ 5. $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л

57. Определите pH раствора серной кислоты с массовой долей 0,049%, если ρ раствора H_2SO_4 = 1.0 г/мл и выберите правильный ответ:

1. 1,0 2. 2,0 3. 3,0 4. 4,0 5. 5,0

58. Определите pH 0.1 М раствора гидроксида аммония? $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и выберите правильный ответ:

1. 9,0 2. 3,0 3. 11,0 4. 8,0 5. 10,0.

59. Определите pH 0.001 М раствора уксусной кислоты $K_{CH_3COOH} = 1 \cdot 10^{-5}$ и выберите правильный ответ:

1. 1.0 2. 2.0 3. 3.0 4. 4.0 5. 5.0

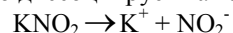
60. Определите pH раствора гидроксида натрия с массовой долей 0.04%, если ρ раствора NaOH = 1.0 г/мл и выберите правильный ответ:

1. 10.0 2. 11.0 3. 12.0 4. 13.0 5. 14.0

1.2.4 Расчет pH в растворах гидролизующихся солей

Взаимодействие солей с водой, приводящее к изменению кислотности среды в водном растворе, называется гидролизом.

В водном растворе соль полностью диссоциирует на катионы и анионы:



Если среди образовавшихся ионов присутствует *анион слабой кислоты* (в примере – нитрит-ион NO_2^-), то этот ион начинает реагировать с водой, создавая щелочную среду (обратимая реакция).

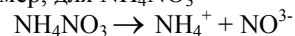


Такой процесс называется *гидролизом по аниону*.

Для расчета равновесной концентрации гидроксид-иона используют приближенную формулу:

$$[OH^-] = \sqrt{K_z \cdot c_{\text{соли}}} = \sqrt{\frac{K_w c_{\text{соли}}}{K_{HA}}}, \text{ где } K_z - \text{константа гидролиза.}$$

Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, подвергаются *гидролизу по катиону* и создают в растворе кислотную среду. Например, для NH_4NO_3



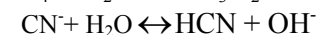
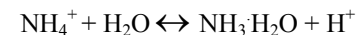
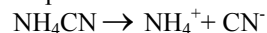
гидролизу подвергается ион NH_4^+ :



В растворах солей аммония, где противоионом является анион сильной кислоты, среда будет слабокислотной ($\text{pH} < 7$). Для расчета равновесной концентрации ионов водорода используют приближенную формулу:

$$[H^+] = \sqrt{K_z \cdot c_z} = \sqrt{\frac{K_w c_{\text{соли}}}{K_{BOH}}}, \text{ где } K_z - \text{константа гидролиза.}$$

Соли, образованные катионами слабых оснований и анионами слабых кислот, *гидролизуются одновременно по катиону и аниону*. Среда раствора определяется тем ионом соли, который в результате гидролиза образует более сильный электролит:



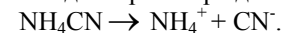
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{HA}}{K_{BOH}}}; [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w K_{BOH}}{K_{HA}}}$$

Кислотность раствора *гидролизующихся кислых солей* не зависит от концентрации соли в растворе, а определяется произведением констант ступенчатой диссоциации кислоты.

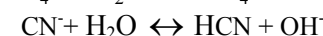
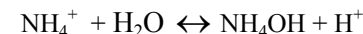
Пример расчета кислотности растворов гидролизующихся кислых солей приведен ниже.

Пример 1. Рассчитайте pH 0.10 М раствора цианида аммония.

Решение. Цанид аммония в водном растворе диссоциирует полностью:



Поскольку соль образована слабой кислотой и слабым основанием, то образующиеся в результате диссоциации ионы NH_4^+ и CN^- гидролизуются в соответствии с реакциями:



Образующиеся в результате реакции NH_4OH и HCN являются слабыми электролитами с константами диссоциации

$$K_{NH_4OH} = 1.76 \cdot 10^{-5}; K_{HCN} = 5 \cdot 10^{-10}$$

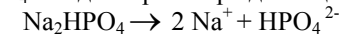
При расчете $[H^+]$ используем следующую приближенную формулу:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{HCN}}{K_{NH_4OH}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 5 \cdot 10^{-10}}{1.76 \cdot 10^{-5}}} = 5.33 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л}$$

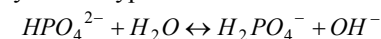
$$\text{pH} = 9.27$$

Пример 2. Определите pH 0.1 М раствора Na_2HPO_4 .

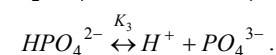
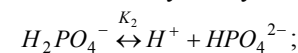
Решение. Соль Na_2HPO_4 в водном растворе диссоциирует полностью:



Ион HPO_4^{2-} гидролизует по уравнению:



В свою очередь ионы $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} участвуют в процессах диссоциации:



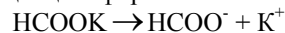
Равновесную концентрацию ионов водорода рассчитываем по приближенной формуле:

$$[H^+] = \sqrt{K_{2H_3PO_4} \cdot K_{3H_3PO_4}} = \sqrt{6.17 \cdot 10^{-8} \cdot 4.68 \cdot 10^{-13}} = 1.70 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л}$$

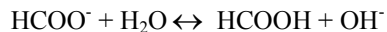
$$\text{pH} = 9.77$$

Пример 3. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе формиата калия с массовой долей 0.336%, $K_{\text{НСООН}}=1 \cdot 10^{-4}$; ρ раствора $\text{НСООК}=1.0 \text{ г/мл}$.

Решение. Запишем диссоциацию формиата калия:



Соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием подвергается гидролизу по аниону:



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{НСООК}}}{K_{\text{ОНА}}}}$$

Молярную концентрацию соли определим исходя из содержания соли в 0,336 %-ном её растворе, зададимся объемом раствора -1 л (1000мл):

$$\omega = \frac{m_{\text{НСООК}} \cdot 100\%}{V\rho} \Rightarrow m_{\text{НСООК}} = \frac{\omega V\rho}{100\%} = \frac{0.336 \cdot 1000 \cdot 1}{100} = 3.36 \text{ г}$$

$$c = \frac{m_{\text{НСООК}}}{M_{\text{НСООК}} V} = \frac{3.36}{84 \cdot 1} = 0.04 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0.04}{1 \cdot 10^{-4}}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-6}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

1.2.5 Задачи для подготовки к контролю по теме «Гидролиз»

61. Определите pH раствора соли, образованной катионом слабого гидроксида и анионом сильной кислоты, $K(\text{вон})=1 \cdot 10^{-9}$ и выберите правильный ответ.

1. 3.0 2. 7.0 3. 4.0 4. 10.0 5. 1.5

62. Определите равновесную концентрацию гидроксид-ионов в растворе формиата калия с массовой долей 0.084%, $K_{\text{НСООН}}=1 \cdot 10^{-4}$, ρ раствора $\text{НСООК}=1.0 \text{ г/мл}$ и выберите правильный ответ.

1. $1 \cdot 10^{-9}$ 2. $1 \cdot 10^{-12}$ 3. $1 \cdot 10^{-3}$ 4. $5 \cdot 10^{-5}$ 5. $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л

63. Определите pH раствора ацетата калия с массовой долей 3.92%, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1 \cdot 10^{-5}$, ρ раствора $\text{CH}_3\text{COOK}=1.0 \text{ г/мл}$ и выберите правильный ответ.

1. 8.3 2. 9.3 3. 6.0 4. 4.7 5. 3.0

64. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в 0.001 М растворе бинарной соли, образованной катионом слабого гидроксида и анионом сильной кислоты, $K_{\text{вон}}=1 \cdot 10^{-11}$ и выберите правильный ответ.

1. $1 \cdot 10^{-9}$ 2. $1 \cdot 10^{-12}$ 3. $1 \cdot 10^{-3}$ 4. $5 \cdot 10^{-5}$ 5. $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л

65. Определите pH раствора ацетата натрия с массовой долей 0.0082%, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1 \cdot 10^{-5}$, ρ раствора $\text{CH}_3\text{COONa}=1.0 \text{ г/мл}$ и выберите правильный ответ.

1. 4.0 2. 11.0 3. 6.0 4. 8.0 5. 2.5

66. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в 0.025 М бинарной соли, образованной катионом слабого гидроксида и анионом сильной кислоты, $K_{\text{вон}}=1 \cdot 10^{-7}$ и выберите правильный ответ.

1. $5 \cdot 10^{-5}$ 2. $1 \cdot 10^{-7}$ 3. $5 \cdot 10^{-9}$ 4. $1 \cdot 10^{-2}$ 5. $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л

67. Определите pH 0.01 М раствора бинарной соли, образованной катионом слабого гидроксида и анионом сильной кислоты, $K_{\text{вон}}=1 \cdot 10^{-8}$ и выберите правильный ответ.

1. 2.5 2. 11.0 3. 4.0 4. 8.0 5. 1.9

68. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе формиата калия с массовой долей 0.336%, $K_{\text{НСООН}}=1 \cdot 10^{-4}$, ρ раствора $\text{НСООК}=1.0 \text{ г/мл}$ и выберите правильный ответ.

1. $5 \cdot 10^{-4}$ 2. $5 \cdot 10^{-7}$ 3. $5 \cdot 10^{-9}$ 4. $5 \cdot 10^{-14}$ 5. $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

69. Определите pH 0.025 М раствора соли, образованной катионом слабого гидроксида и анионом сильной кислоты, $K_{\text{вон}}=1 \cdot 10^{-9}$ и выберите правильный ответ.

1. 8.3 2. 9.7 3. 3.7 4. 3.3 5. 5.0

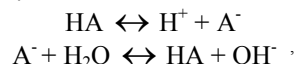
70. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в 0.1 М растворе ацетата аммония, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{NH}_4\text{OH}}=1 \cdot 10^{-5}$ и выберите правильный ответ.

1. $1 \cdot 10^{-12}$ 2. $1 \cdot 10^{-7}$ 3. $1 \cdot 10^{-3}$ 4. $1 \cdot 10^{-9}$ 5. $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л

1.2.6 Расчет pH буферных растворов

Буферный раствор используют для поддержания постоянного значения pH, которое не изменяется или очень мало изменяется при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания. Буферная система состоит из смеси слабого электролита и его

соли, например, слабой кислоты HA и её соли. В таком буферном растворе сосуществуют равновесия:



$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}} \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = K_{\text{HA}} \frac{n_{\text{HA}}}{n_{\text{A}^-}}$$

В зависимости от электролита буферные системы можно классифицировать на кислотные, основные и солевые.

Для основного буферного раствора:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{BOH}} \frac{c_{\text{BOH}}}{c_c} = \frac{n_{\text{BOH}}}{n_c}, \text{ где } c_c \text{ и } n_c - \text{молярная концентрация и}$$

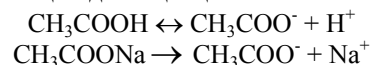
моль соли, соответственно.

Солевой буферный раствор представляет собой смесь солей слабой многоосной кислоты. Расчет ведут аналогично кислотному буферному раствору, в котором роль кислоты выполняет анион соли с меньшей степенью замещения протона (анион более кислой соли):

Расчет pH буферных растворов представлен в рассмотренных ниже примерах.

Пример 1 Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0.10 М уксусной кислоты и 0.10 М ацетата натрия. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Запишем реакции диссоциации:

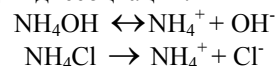


Здесь выполняются все условия, позволяющие применить приближенную формулу для кислотного буферного раствора (уксусная кислота – слабая кислота, концентрации кислоты и соли достаточно высоки). Поэтому

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = 1.75 \cdot 10^{-5} \frac{1.0 \cdot 10^{-1}}{1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пример 2. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0.10 М аммиака и 0.20 М хлорида аммония. $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Запишем реакции диссоциации:



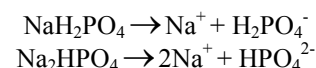
Приближенная формула для основного буферного раствора:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \frac{c_{\text{NH}_4\text{OH}}}{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = 1.75 \cdot 10^{-5} \frac{1 \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-1}} = 8.85 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = 5.05; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.05 = 8.95$$

Пример 3. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов растворов 0.10М дигидрофосфата и 0.06М гидрофосфата натрия.

Решение. Имеем солевой буферный раствор. Запишем реакции диссоциации:



Расчет $[\text{H}^+]$ проводим по формуле для кислотного буферного раствора, в котором роль кислоты выполняет анион меньшей степени замещенности (ион более кислой соли NaH_2PO_4).

$$[\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \frac{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{HPO}_4^{2-}}} = K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{n_{\text{HPO}_4^{2-}}}$$

При смешении равных объемов растворов солей концентрации компонентов смеси уменьшаются вдвое. Например, концентрация дигидрофосфата натрия после смешения равна:

$$c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{V_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + V_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{2V} = \frac{c^0_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} V_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{2V} = \frac{c^0_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{2},$$

где c^0 – исходная концентрация соли.

$$[\text{H}^+] = 6 \cdot 10^{-8} \frac{0.05}{0.03} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = 7$$

1.2.7 Задачи для подготовки к контролю по теме «Буферные растворы»

71. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов раствора 0.10М гидроксида аммония и 0.01М хлорида аммония, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и выберите правильный ответ:

1. 4.0 2. 13.0 3. 7.0 4. 10.0 5. 1.0

72. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов 0.10 М уксусной кислоты и 0.01 М ацетата натрия, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и выберите правильный ответ:

1. $1 \cdot 10^{-10}$ 2. $1 \cdot 10^{-8}$ 3. $1 \cdot 10^{-4}$ 4. $1 \cdot 10^{-6}$ 5. $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

73. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов растворов 1.0 М муравьиной кислоты и 2.0 М формиата натрия, $K_{\text{НСООН}} = 1 \cdot 10^{-4}$ и выберите правильный ответ:

1. 7,50 2. 5,70 3. 4,30 4. 10.00 5. 3.00

74. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов 0.05М слабого однокислотного гидроксида и 0.10 М его соли, $K_{\text{вон}} = 1 \cdot 10^{-6}$ и выберите правильный ответ:

1. $2 \cdot 10^{-8}$ 2. $1 \cdot 10^{-3}$ 3. $2 \cdot 10^{-6}$ 4. $1 \cdot 10^{-11}$ 5. $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

75. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов растворов 1.0М уксусной кислоты и 0.10 М ацетата натрия, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и выберите правильный ответ:

1. 7.0 2. 4.0 3. 9.0 4. 6.0 5. 5.0

76. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов 0.10 М гидроксида аммония и 0.10 М хлорида аммония, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-5}$ и выберите правильный ответ:

1. $1 \cdot 10^{-10}$ 2. $1 \cdot 10^{-7}$ 3. $1 \cdot 10^{-12}$ 4. $1 \cdot 10^{-4}$ 5. $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

77. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов растворов 0.10 М гидрокарбоната и 0.01М карбоната натрия, $K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5 \cdot 10^{-11}$ и выберите правильный ответ:

1. 3.70 2. 11.0 3. 7.0 4. 10.30 5. 6.0

78. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов 0.20 М одноосновной слабой кислоты и 0.10 М ее соли, $K_{\text{НА}} = 1 \cdot 10^{-6}$ и выберите правильный ответ:

1. $1 \cdot 10^{-9}$ 2. $2 \cdot 10^{-6}$ 3. $1 \cdot 10^{-3}$ 4. $1 \cdot 10^{-11}$ 5. $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

79. Определите pH раствора, полученного при смешении равных объемов растворов 0.10 М дигидрофосфата и 0.06М гидрофосфата натрия, $K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7 \cdot 10^{-3}$; $K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \cdot 10^{-8}$; $K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4 \cdot 10^{-13}$ и выберите правильный ответ:

1. 3.0 2. 8.0 3. 9.0 4. 11.0 5. 7.0

80. Определите равновесную концентрацию ионов водорода в растворе, полученном при смешении равных объемов растворов 0.10 М слабого однокислотного гидроксида и 0.05М ее соли, $K_{\text{вон}} = 1 \cdot 10^{-7}$ и выберите правильный ответ:

1. $5 \cdot 10^{-8}$ 2. $1 \cdot 10^{-6}$ 3. $5 \cdot 10^{-3}$ 4. $1 \cdot 10^{-11}$ 5. $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

1.2.8 Определение состава раствора при смешивании взаимодействующих протолитов

Базовым положением при определении состава раствора после смешивания взаимодействующих протолитов является количество моль (n) реагирующих веществ. Вычисление молей реагирующих веществ осуществляется по формуле:

$$n = \frac{C \cdot V}{1000},$$

где C – молярная концентрация вещества в растворе, моль/л; V- объем раствора вещества, мл.

Алгоритм расчета состоит из этапов:

- записывают уравнение реакции;
- по данным, приведенных в условии, рассчитывают число моль взаимодействующих веществ;
- находят число моль продуктов и непрореагировавших веществ;
- определяют молярный состав раствора после смешивания;
- рассчитывают концентрации веществ в растворе после смешивания.

Расчеты удобно представлять по форме, приведенной в примере 2.

Пример 1. К 40 мл 0,1500 М раствора фосфорной кислоты прибавили 60 мл 0,3 М раствора едкого калия. Каков состав полученного раствора после смешивания? Рассчитайте молярную концентрацию соли, в полученном растворе.

Решение. Вычисляют число моль реагирующих веществ.

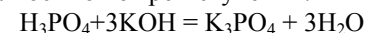
$$n = \frac{C \cdot V}{1000},$$

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0.15 \cdot 40}{1000} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n_{\text{KOH}} = \frac{0.3 \cdot 60}{1000} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} : n_{\text{KOH}} = 6 \cdot 10^{-3} : 18 \cdot 10^{-3} = 1 : 3$$

В соответствии с полученными стехиометрическими коэффициентами реакция протекает полностью по трем ступеням:



из которой следует, что

$$n_{\text{K}_3\text{PO}_4} = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Общий объём раствора V_{Σ} :

$$V_{\Sigma} = (V_{\text{кисл}} + V_{\text{осн}}) = 60 + 40 = 100 \text{ мл.}$$

$$\tilde{N}_{K_3PO_4} \cdot \frac{n \cdot 1000}{V_{\Sigma}} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{100} \cdot 1000 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Пример 2. К 100мл 0,025 М раствора угольной кислоты прилито 18 мл 0,200 М раствора гидроксида калия. Определите состав полученной смеси, после взаимодействия реагирующих веществ.

Решение. Определяют число моль реагирующих веществ

$$n_{H_2CO_3} = \frac{C_{H_2CO_3} \cdot V_{H_2CO_3}}{1000} = \frac{100 \cdot 0,025}{1000} = 0,025 \text{ моль}$$

$$n_{KOH} = \frac{C_{KOH} \cdot V_{KOH}}{1000} = \frac{0,2 \cdot 18}{1000} = 0,0036 \text{ моль}$$

Кислотно-основное взаимодействие слабых многоосновных кислот протекает ступенчато. В соответствии с мольным соотношением нейтрализация пройдет полностью по первой ступени и частично по второй:

I ступень:	H_2CO_3	+	KOH	=	$KHCO_3$	+	H_2O
Взято моль	0,025		0,0036				
Вступило в реакцию моль	0,025		0,0025				
Образовалось моль					0,0025		
Осталось в избытке					0,0011		

II ступень:	$KHCO_3$	+	KOH	=	K_2CO_3	+	H_2O
Взято моль	0,025		0,0011				
Вступило в реакцию моль	0,011		0,0011				
Образовалось моль					0,0011		
Осталось в избытке					0,0014		

В результате реакции в растворе одновременно находится 0,0014 моль $KHCO_3$ и 0,0011 моль K_2CO_3 .

1.2.9 Задачи для подготовки к контрольному пункту по теме «Смешивание»

81÷105. К объёму V_A раствора вещества А (концентрацией C_A) прилито V_B раствора В (концентрацией C_B). Определите состав полученной смеси. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов водорода в после смешивания.

№ задачи	Вещество А	V_A , мл	C_A , моль/л	Вещество В	V_B , мл	C_B , моль/л
81	HCl	25	0,2	KOH	15	0,15
82	CH ₃ COOH	100	0,2	NaOH	100	0,2
83	NH ₃ ·H ₂ O	100	0,1	HCl	50	0,2
84	H ₃ PO ₄	20	0,5	KOH	60	0,5
85	KOH	50	0,2	H ₂ SO ₄	20	0,2
86	Na ₂ CO ₃	50	0,2	HCl	20	0,2
87	KH ₂ PO ₄	100	0,1	KOH	50	0,1
88	HCOOH	40	0,1	NaOH	10	0,2
89	H ₂ SO ₄	20	0,1	KOH	40	0,1
90	KHCO ₃	100	0,1	HCl	50	0,1
91	HCl	15	0,3	NaOH	30	0,2
92	CH ₃ COOH	60	0,25	KOH	50	0,2
93	NH ₃ ·H ₂ O	75	0,15	H ₂ SO ₄	100	0,1
94	H ₃ PO ₄	25	0,1	NaOH	20	0,1
95	KOH	35	0,2	H ₂ SO ₄	10	0,1
96	Na ₂ CO ₃	40	0,3	HCl	50	0,15
97	KH ₂ PO ₄	30	0,2	NaOH	40	0,15
98	HCOOH	50	0,15	KOH	60	0,2
99	H ₂ SO ₄	15	0,2	NaOH	25	0,1
100	KHCO ₃	75	0,1	HCl	37,5	0,2
101	K ₂ HPO ₄	50	0,1	KOH	25	0,15
102	HCl	10	0,2	NaOH	15	0,3
103	Na ₂ CO ₃	40	0,1	NaOH	25	0,2
104	H ₃ PO ₄	30	0,2	KOH	45	0,3
105	H ₂ SO ₄	15	0,2	NaOH	25	0,15

1.3 Расчеты в кислотно-основном титровании

В титриметрии различают прямое, обратное и косвенное титрование (табл.1.1):

В прямом способе титрования определяемый компонент А непосредственно реагирует со стандартным раствором титранта В. Если такая реакция по каким-либо причинам невозможна, то применяют обратное или

Таблица 1.1

Способы титрования

Способ титрования	Уравнение реакций	Измеряемые величины, мл	Известные концентрации, моль/л	Расчетная формула для массы вещества, г
Прямое	$A + B \rightarrow C + D$	V_A, V_B	$C_{\text{экв.В}}$	$m_A = n_{\text{экв.В}} \cdot M_A$
Обратное	$A + E_{\text{изб.}} \rightarrow AE + E_{\text{ост.}}$ $E_{\text{ост.}} + B \rightarrow EB$	V_A, V_E, V_B	$C_{\text{экв.Е}}, C_{\text{экв.В}}$	$m_A = (n_{\text{экв.Е}} - n_{\text{экв.В}}) \cdot M_A$
Косвенное	$A + E_{\text{изб.}} \rightarrow AE + E_{\text{ост.}}$ $AE + B \rightarrow K$	V_A, V_B	$C_{\text{экв.В}}$	$m_A = n_{\text{экв.В}} \cdot M_A$

косвенное титрование. Для этого к анализируемому веществу добавляют вспомогательный реагент ($E_{\text{изб.}}$), вступающий в реакцию с определяемым компонентом. Избыток E обеспечивает полное превращение A в AE . В способе обратного титрования непрореагировавший остаток E оттитровывают титрантом B . В методах косвенного титрования с титрантом реагирует продукт реакции (AE).

Пример 1. Какую навеску негашёной извести, содержащей 85% CaO требуется взять для анализа, чтобы на её нейтрализацию израсходовать 20,00 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой долей $\omega_{(\text{HCl})} = 1,16\%$?

Решение. В ходе прямого титрования взаимодействие CaO с раствором хлороводородной кислоты осуществляется в эквивалентных количествах:

$$n_{\text{экв.}}(\text{CaO}) = n_{\text{экв.}}(\text{HCl})$$

Находят число моль-эквивалентов HCl , содержащееся в 20 мл исходного

$$\text{раствора кислоты по формуле: } n_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{экв.}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000}$$

Определяют молярную концентрацию раствора кислоты с $\omega(\text{HCl}) = 1,16\%$. По справочнику Лурье Ю.Ю. по аналитической химии с применением интерполяции, находим $\rho(\text{HCl}) = 1,004 \text{ г/мл}$. Вычисляют молярную концентрацию эквивалентов раствора хлороводородной кислоты:

$$C_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = \frac{\omega \cdot V \cdot \rho}{100 \cdot M_{\text{экв.}}} = \frac{1,16 \cdot 1000 \cdot 1,004}{100 \cdot 36,5} = 0,3191 \text{ моль/л.}$$

Число моль-экв HCl , вступивших в реакцию с CaO составят:

$$n_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = \frac{0,3191 \cdot 20}{1000} = 6,382 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Масса CaO составит:

$$m_{(\text{CaO})} = n_{\text{экв.}}(\text{CaO}) \cdot M_{\text{экв.}}(\text{CaO}) = 6,382 \cdot 10^{-3} \cdot 28 = 0,1787 \text{ г.}$$

Молярная масса CaO равна 56 г/моль, молярная масса эквивалента $M_{\text{экв.}}(\text{CaO})$ равна $1/2 M(\text{CaO})$, что составит 28 г/моль.

С учётом массовой доли CaO в исследуемом образце, навеска негашёной извести равна:

$$m_{\text{экв.}} = \frac{m_{(\text{CaO})} \cdot 100}{85} = \frac{0,1787 \cdot 100}{85} = 0,2102 \text{ г.}$$

Пример 2. На титрование 10,50 мл раствора аммиака затрачено 12,85 мл раствора HCl с титром 0,004572 г/мл. Вычислите массу NH_3 в 200,0 мл этого раствора.

Решение. Титр и молярная концентрация связаны соотношением:

$$t_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}}}{1000}$$

Откуда:

$$C_{\text{HCl}} = t_{\text{HCl}} \cdot 1000 / M_{\text{HCl}} = 0,004572 \cdot 1000 / 36,50 = 0,1253 \text{ моль/л.}$$

В точке эквивалентности реакции:



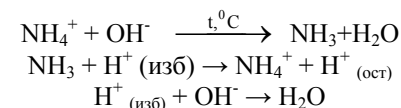
$$C_{\text{NH}_3} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} / V_{\text{NH}_3} = 0,1253 \cdot 12,85 / 10,50 = 0,1533 \text{ моль/л.}$$

Масса NH_3 в 200,0 мл раствора:

$$m(\text{NH}_3) = c(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) \cdot V(\text{NH}_3) = 0,1533 \cdot 17,03 \cdot 0,2 = 0,5221 \text{ г.}$$

Пример 3. Навеска хлорида аммония обработана избытком щёлочи при нагревании. Выделившийся аммиак поглощён 50 мл 0,5120н раствора HCl , после чего раствор разбавлен до 250 мл дистиллированной водой. На титрование 25 мл полученного раствора израсходовали 12,9 мл 0,0487 н KOH . Сколько граммов NH_3 содержал образец?

Решение: Образование NH_3 в аммонийной соли происходит согласно реакциям:



В основу анализа, описанного в условии задачи, положен метод обратного титрования. Число моль-экв HCl , взятое для поглощения аммиака составит:

$$n_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = \frac{N_{\text{экв.}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,5120 \cdot 50}{1000} = 25,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Число моль-экв KOH , израсходованное на титрование остатка кислоты определяют из формулы:

$$n_{\text{KOH}} = n_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{1000} = \frac{0,0487 \cdot 12,90}{1000} = 0,6282 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Очевидно, число моль-экв кислоты, находящейся в разбавленном растворе объёмом 250 мл, равно:

$$n_{\text{ост}}(\text{HCl}) = n_{\text{HCl}} - \frac{250}{25} = 6,282 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Следовательно, количество моль-экв кислоты, вступившей в реакцию с выделившимся из аммонийной соли аммиаком составит:

$$n_{NH_3} = n_{HCl}^{end} - n_{HCl}^{ind} = 25,6 \cdot 10^{-3} - 6,282 \cdot 10^{-3} = 19,318 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Отсюда масса аммиака в образце:

$$m_{NH_3} = 19,318 \cdot 10^{-3} \cdot 17,3 = 0,334 \text{ г.}$$

1.3.1 Задачи по кислотно-основному титрованию для самостоятельного решения

106. Навеску 0,6000 г щавелевой кислоты растворили в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 20,0 мл полученного раствора израсходовали 9,2 мл NaOH. Определите молярную концентрацию эквивалентов раствора NaOH и его титр по щавелевой кислоте ($H_2C_2O_4$).

107. Навеску 0,5341 г щёлочи, содержащей 92% NaOH, растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. Определите молярную концентрацию эквивалентов (нормальность), титр и $t_{HCl/NaOH}$ раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 15,0 мл раствора NaOH израсходовано 7,8 мл кислоты.

108. На титрование раствора, полученного растворением 0,1377 г щавелевой кислоты, израсходовали 22,10 мл 0,09840 М NaOH. Сколько молекул кристаллизационной воды содержала кислота?

109. Для анализа взяли 50,00 мл раствора хлороводородной кислоты и разбавили дистиллированной водой до 1000 мл. На титрование 20 мл раствора NaOH ($t_{NaOH/H_2SO_4} = 0,004189$ г/м) израсходовали 18,20 мл полученного раствора кислоты. Вычислите молярную концентрацию хлороводородной кислоты в исходном растворе.

110. Навеску 1,8500 г неизвестной щелочи растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовали 20,0 мл хлороводородной кислоты с массовой долей $\omega(HCl) = 1,50\%$. Определите, что входило в состав анализируемого вещества: KOH, NaOH или LiOH.

111. На титрование раствора, полученного растворением 0,4136 г тетрабората натрия израсходовано 21,8 мл хлороводородной кислоты с $t_{HCl/NaOH} = 0,003974$ г/мл. Сколько молекул кристаллизационной воды содержала бора?

112. К 500 мл раствора содержащего 2,6578 г Na_2CO_3 . Рассчитайте $t_{Na_2CO_3}$ и молярную концентрацию эквивалентов этого раствора: а) при нейтрализации до CO_2 , б) при нейтрализации до $NaHCO_3$.

113. Какую навеску $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ нужно взять, что бы на её титрование израсходовали 20,00 мл раствора с массовой долей $\omega(NaOH) = 9,75\%$?

114. Бюретку какой вместимости нужно выбрать для титрования навески 0,2000 г анилина ($C_6H_5NH_2$) 0,1000 М раствором $HClO_4$ в среде безводной уксусной кислоты, если с соответствующим индикатором анилин титруется как однопротонное основание?

115. Для установления точной концентрации пипеткой отобрали 25,0 мл раствора NaOH, на титрование которого затратили 23,6 мл раствора хлороводородной кислоты с титром 0,004023 г/мл. Вычислите молярную концентрацию раствора щёлочи и его титр по хлороводороду.

116. Рассчитайте массовую долю основного компонента ($Na_2B_4O_7$) в загрязненной буре, если на титрование 0,8530 г ее с индикатором метиловым оранжевым идет 10,1 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой долей $\omega(HCl) = 1,86\%$.

117. До какого объема нужно довести раствор, в котором содержится 1,530 г NaOH, чтобы на титрование 20,0 мл исследуемого раствора израсходовать 14,7 мл хлороводородной кислоты, $t_{HCl} = 0,0038$ г/мл?

118. Пробу соли аммония 1,0000 г обработали избытком концентрированной щёлочи. Выделившийся аммиак был поглощён 40,0 мл 0,1245 М раствора хлороводородной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 20,4 мл раствора NaOH с $\omega(NaOH) = 0,58\%$. Вычислите массовую долю аммиака в образце?

119. Навеску сульфата аммония растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. К 20,0 мл полученного раствора добавили 50,0 мл 0,1122 М NaOH и нагрели до полного удаления аммиака. Остаток щёлочи оттитровали 8,0 мл раствора HCl с массовой долей 2,36%. Вычислите содержание сульфата аммония в растворе.

120. Азот из навески органического вещества перевели в соль аммиака. Аммиак, выделившийся при кипячении с концентрированной щёлочью, перегнали в 50 мл раствора HCl ($t_{HCl} = 0,003905$ г/мл) и избыток кислоты оттитровали 22,40 мл раствора NaOH, $t_{NaOH} = 0,004020$ г/мл. Какую навеску следует взять для анализа, если содержание азота в веществе не превышает 30%?

121. Навеску 0,1938 г сплава, содержащего магний растворили и осадили магний гидрофосфатом натрия в среде аммонийного буфера. Осадок отделили и растворили в 50 мл 0,09981 М хлороводородной кислоты, на титрование избытка кислоты затратили 18,0 мл раствора NaOH ($t_{NaOH} = 0,004$ г/мл). Определите массовую долю магния в сплаве.

122. Какой объём хлороводородной кислоты, $\omega = 1,36\%$ прибавили к навеске 0,2000 г Na_3PO_4 , если на титрование избытка кислоты с фенолфталеином затратили 25,0 мл раствора NaOH. $t_{NaOH} = 0,0034$ г/мл.

123. К 120 мл питьевой воды прибавлено 20,0 мл раствора Na_2CO_3 с титром по CaO 0,0025 г/мл. После кипячения и фильтрования раствора от осадка $CaCO_3$, избыток Na_2CO_3 был оттитрован 15,7 мл раствора HCl, 1,0 мл

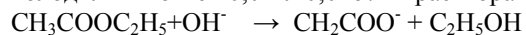
которого эквивалентен 1,012 мл раствора Na_2CO_3 . Вычислите молярную концентрацию CaO в исследуемой воде.

124. Навеску муки 0,8880 г для определения в ней азота, обработали концентрированной серной кислотой для перевода азота в аммонийную соль NH_4HSO_4 . Из последней действием щёлочи аммиак был отогнан в раствор, содержащей 20,0 мл HCl с $t_{\text{HCl/N}} = 0,0030$ г/мл., а избыток кислоты оттитровали 5,5 мл 0,1962 М раствора NaOH . Вычислите массовую долю азота в муке.

125. Сколько 0,1000 М раствора хлороводородной кислоты потребуется для нейтрализации аммиака, выделяемого из 0,5000 г вещества, содержащего 4 % азота, чтобы на титрование избытка HCl пошло 5,0 мл 0,1100 М раствора NaOH ?

126. Навеску 2,6500 г пестицида содержащего формальдегид, обработали 25,0 мл 0,5100 М раствора NaOH в присутствии H_2O_2 и нагрели. При этом формальдегид окислился до муравьиной кислоты, которая прореагировала с NaOH . На титрование избытка щёлочи затратили 24,2 мл 0,1050 М раствора HCl . Вычислите массовую долю формальдегида (CH_2O) в пестициде.

127. Для определения концентрации этилацетата в спиртовом растворе эфира, 10,0 мл пробы разбавили до 100 мл. Аликвотную часть разбавленного раствора объёмом 20,0 мл прокипятили в колбе с обратным холодильником с 40,0 мл 0,0467 М раствора KOH :



При охлаждении избыток KOH оттитровали 3,4 мл 0,0504 М раствора HCl . Рассчитайте содержание этилацетата в 100 мл анализируемого раствора.

128. Навеску 0,1232 г Na_2CO_3 обработали 50 мл раствора, хлороводородной кислоты с $t_{\text{HCl/Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 0,01811$ г/мл, избыток которой оттитровали 24,8 мл раствора с массовой долей NaOH 0,398%. Вычислите массовую долю (%) индифферентных примесей в образце.

129. В каком объёме соляной кислоты ($t_{\text{HCl}} = 0,003814$ г/мл) нужно растворить навеску 0,1234 г CaCO_3 , чтобы на титрование избытка кислоты израсходовать 19,5 мл раствора NaOH . $t_{\text{NaOH/CaO}} = 0,002910$ г/мл?

130. При анализе азотосодержащего органического вещества азот количественно перевели в соль аммония. Аммиак, выделившийся при кипячении с концентрированной щёлочью, отогнали в 50 мл раствора HCl , $t_{\text{HCl}} = 0,003650$ г/мл. Какую навеску вещества нужно взять для анализа, чтобы на титрование избытка кислоты израсходовать 20,0 мл раствора NaOH с титром 0,0040 г/мл при массовой доле азота в образце около 10%?

131. Навеска пищевого уксуса (масса 9,3600 г) растворена в мерной колбе вместимостью 1 л, на титрование 10,0 мл полученного раствора израсходовано 10,5 мл 0,1040 моль/л раствора NaOH . Вычислите массовую долю уксусной кислоты в анализируемом уксусе.

132. Массовая доля уксусной кислоты в уксусе 6,5 %. Какой объём 0,1050 моль/л раствора гидроксида натрия расходуется на титрование 10,00 мл разбавленного в 10 раз уксуса ($\rho = 1,000$ г/мл)?

133. На титрование навески препарата одноосновной кислоты (масса 0,0500 г) затрачено 7,8 мл раствора NaOH с титром 4,800 мг/мл. После оттитровывания 50 % кислоты $\text{pH} = 3,75$. Идентифицируйте кислоту и рассчитайте ее массовую долю в анализируемом препарате.

134. Содержание муравьиной кислоты в формалине, используемом для дезинфекции технологического оборудования, 0,025 мас.%. Какую массу навески препарата следует взять для анализа, чтобы на титрование расходовался 1,0 мл 0,0500 моль/л раствора NaOH ?

135. Азот из навески пищевого продукта переведен в соль аммония. Аммиак, выделившийся при кипячении с концентрированным раствором щелочи, перегнан в 50,00 мл 0,1070 моль/л раствора HCl ; избыток кислоты оттитрован 22,4 мл раствора NaOH с титром 4,020 мг/мл. Какую массу навески продукта следует взять для анализа, если содержание азота в нем не превышает 3,0 мас. %?

136. Навеска растительного сырья массой 0,9145 г обработана при нагревании концентрированной серной кислотой до просветления пробы. Раствор подщелочен, перегнан, выделившийся аммиак поглощен 20,00 мл раствора HCl с титром по азоту 3,000 мг/мл. На титрование избытка кислоты затрачено 6,3 мл раствора NaOH с титром 2,500 мг/мл. Рассчитайте массовую долю азота в анализируемой пробе.

137. Пробу раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ обработали 20 мл раствора Na_2CO_3 с $t = 0,005247$ г/мл, полученный осадок отфильтровали и промыли водой. Фильтрат и промывные воды собрали и в присутствии метилового оранжевого оттитровали 7,25 мл 0,1010 М раствора HCl . Рассчитайте содержание нитрата кальция в пробе.

138. Навеска 0,8007 г образца технического сульфата аммония обработана 15 мл 30%-го водного раствора формальдегида. Через 10 мин полученный раствор оттитрован 15,25 мл 0,1249 М раствора KOH . Рассчитайте содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в образце.

139. Навеску образца серосодержащего органического соединения массой 0,1210 г сожгли в токе O_2 , выделяющийся SO_2 поглотили раствором H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$). На титрование образовавшейся кислоты израсходовали 20,5 мл 0,1070 н. раствора KOH . Рассчитайте массовую долю S в соединении (в %).

140. На титрование навески технической молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ массой 0,2045 г. затрачено 15,8 мл 0,1010 моль/л раствора NaOH . Рассчитайте массовую долю молочной кислоты (в %) в анализируемом образце.

1.3.2 Построение кривых титрования в нейтрализации

В методе нейтрализации в качестве титранта используют растворы сильных кислот или оснований. Вид кривых титрования определяется качественным и количественным составом титруемой пробы. Если с титрантом вступает в реакцию один или несколько компонентов пробы, то, в зависимости от их основности (кислотности) на кривой можно ожидать один или несколько скачков титрования (рис.1.1-1.2).

Скачком титрования в нейтрализации называют резкое изменение pH раствора вблизи точки эквивалентности. Скачок проявляется в виде характерной волны. Скачок тем выше, чем больше сила протолита (рис.1.1) или его концентрация.

В нейтрализации:

- первым всегда титруется сильный протолит;
- слабый электролит начинает нейтрализоваться после полной нейтрализации сильного;
- раздельное титрование двух и более протолитов возможно только в том случае, если их константы диссоциации различаются не менее чем на четыре порядка $\frac{k_1}{k_2} \geq 10^4$ (рис.1.2);

- скачок титрования на кривой не будет наблюдаться, если константа диссоциации k_d слишком мала, менее 10^{-10} ($pK_d > 10$).

В приложении 1 представлены варианты кривых титрования 0.1M растворов индивидуальных и смесей веществ в методе нейтрализации.

Алгоритм выполнения индивидуального задания на построение кривой титрования в методе нейтрализации:

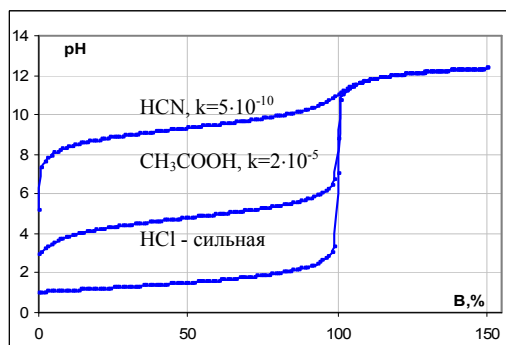


Рис.1.1 Индивидуальные кривые титрования кислот

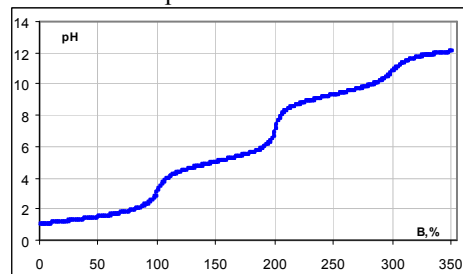


Рис.1.2 Кривая титрования смеси кислот HCl + CH₃COOH + HCN

1. Записывают уравнение реакции нейтрализации $A+B \rightarrow C$.
2. Рассчитывают эквивалентные концентрации реагирующих веществ. Исходные концентрации веществ (C_A^0 и C_B^0) в задании приведены как молярные, однако в тех случаях, когда соединение А реагирует с титрантом В сразу по двум ступеням удобнее пользоваться эквивалентной концентрацией:

(например, $C_{\text{экв. H}_2\text{SO}_4} = 2C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в реакции с KOH).

3. Рассчитывают эквивалентный объем титранта по каждой ступени

$$V_{B_{\text{экв}}} = \frac{C_A^0 \cdot V_A}{C_B^0}$$

4. Подготавливают табл.1.2 вида:

Таблица 1.2

Результаты титрования компонента А титрантом В

экв. % В	V_B , мл	$V_A + V_B$, мл	Состав раствора	Уравнения для расчёта $[H^+]$, моль/л	pH
1	2	3	4	5	6

5. Рассчитывают объемы титранта во всех промежуточных точках В точке 50% $V_{50} = V_{\text{экв. В}} \cdot 0.5$, в точке 90% $V_{90} = V_{\text{экв. В}} \cdot 0.9$ и так далее.

Заполняют в таблице столбцы 1-3.

6. Определяют состав раствора в отдельных точках титрования. Заполняют столбец 4.

7. Записывают приближенные формулы для расчета $[H^+]$ или $[OH^-]$. Заполняют столбец 5.

Для удобства проверки все расчеты должны быть приведены на отдельных листках за пределами таблицы.

Поскольку в ходе реакции $A+B \rightarrow C$, титрант добавляется порциями (столбец 2), концентрации, как исходных реагентов, так и продуктов их взаимодействия зависят не только от степени прохождения реакции, но и от объема зоны реакции (столбец 3).

Все расчеты проводят исходя из схемы: титрант добавлен (2) $\rightarrow$ объем увеличился (3) $\rightarrow$ реакция прошла $\rightarrow$ равновесие установилось $\rightarrow$ в системе больше ничего не изменяется.

До точки эквивалентности концентрация А, по мере добавления В, будет уменьшаться и определяться соотношением $n_A = n_A^0 - n_B^0$, где

n_A^0 – исходное количество моль определяемого вещества.

$$C_A = \frac{C_A^0 \cdot V_A - C_B^0 \cdot V_B}{V_A + V_B},$$

где C_A^0 и C_B^0 - исходные концентрации А и В, моль/л.

До точки эквивалентности титрант в растворе отсутствует, поскольку он превращается в С, концентрация которого увеличивается с увеличением прилитого объема титранта В:

$$C_C = \frac{C_B^0 \cdot V_B}{V_A + V_B}$$

В точке эквивалентности в растворе находятся только продукты

$$n_C = n_A^0$$

$$C_C = \frac{C_A^0 \cdot V_A}{V_A + V_B}$$

После точки эквивалентности в растворе появляется избыток титранта

$$n_B(\text{изб}) = n_B - n_A^0:$$

$$C_C = \frac{C_A^0 \cdot V_A}{V_A + V_B}; \quad C_B = \frac{C_B^0 \cdot V_B - C_A^0 \cdot V_A}{V_A + V_B}$$

Рассчитав концентрации веществ определяют рН раствора и заполняют столбец 6.

8. Строят кривую титрования

Для этого на миллиметровой бумаге наносят координатные оси:

X – объем титранта, мл (или экв.% В); Y – рН раствора.

Значения из граф 1 и 6 переносят на этот график и полученные точки соединяют плавной линией (рис.1.3).

Наиболее эффективным инструментом для заполнения таблиц и построения графиков по ним является программа из пакета Microsoft Office – EXCEL.

9. Проводят анализ кривой

При анализе кривой определяют -

– Положение точки эквивалентности относительно линии нейтральности.

- Величину скачка титрования (ΔpH) методом касательных.

Для этого к I и III участкам кривой проводят касательные (пунктирные линии на рис. 1.3) и измеряют по шкале рН разницу между ними.

– Индикатор для регистрации точки эквивалентности.

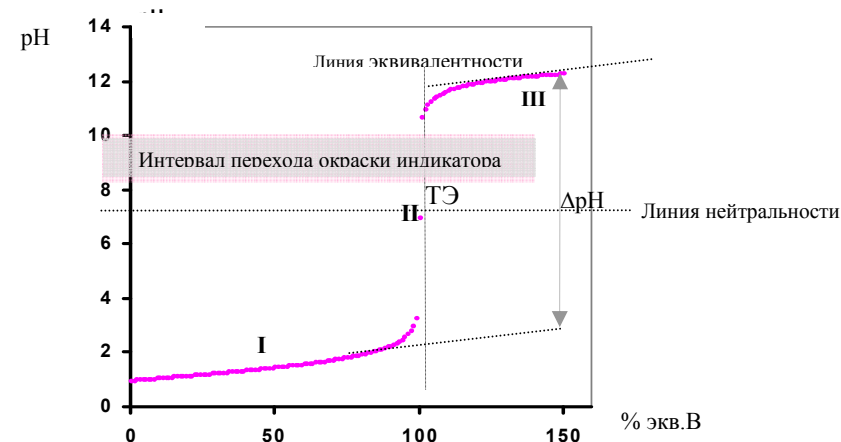


Рис. 1.3 Кривая титрования (0,1 М раствор HCl + 0,1 М раствор NaOH)

– Погрешность титрования рассчитывают с помощью формул, представленных в табл.1.3.

Таблица 1.3.

Оценка погрешности титрования

Тип погрешности	Причина погрешности	Расчетная формула
Водородная	Избыток ионов H^+ вследствие недотитрования сильной кислоты или перетитрования основания сильной кислотой	$\Delta_{H^+} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{C_y \cdot V_1} \cdot 100\%$
Гидроксильная	Избыток ионов OH^- вследствие недотитрования сильного основания или перетитрования кислоты сильным основанием	$\Delta_{OH^-} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{C_y \cdot V_1} \cdot 100\%$
Кислотная	Избыток молекул слабой кислоты НА при ее недотитровании	$\Delta_{HA} = \frac{10^{(pK-pT)}}{1+10^{(pK-pT)}} \cdot 100\%$
Щелочная	Избыток молекул слабого основания МОН при его недотитровании	$\Delta_{MOH} = \frac{10^{(pK+pT-14)}}{1+10^{(pK+pT-14)}} \cdot 100\%$

Примечание. V_1 — объем анализируемого раствора, взятый для титрования; V_2 — объем раствора в конце титрования; $C_{экр.}$ — нормальность анализируемого раствора; pK — показатель константы

диссоциации слабого электролита; pT — показатель титрования индикатора.

Ниже приведены примеры построения кривых титрования индивидуальных растворов и смесей

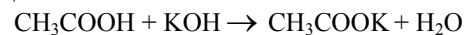
Пример 1. Расчет кривой титрования уксусной кислоты

Определяемое вещество (А) – CH_3COOH ($C_A^0=0,1$ М; $V_A=10$ мл)

Титрант (В) – KOH ($C_B^0=0,05$ М)

По приближенным формулам рассчитайте pH в точках 0, 40, 90, 100, 110, 140% и постройте кривую титрования по точкам.

Уравнения реакции:



По закону эквивалентов: $C_{\text{экв.А}} \cdot V_A = C_{\text{экв.В}} \cdot V_{\text{экв.А}}$

где $V_{\text{экв.А}}$ - объем титранта, необходимый для достижения ТЭ.

$$V_{\text{экв.А}} = \frac{0,1 \cdot 10}{0,05} = 20,0 \text{ мл}$$

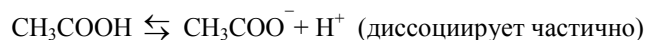
В промежуточных точках результаты расчета кривой титрования представлены в табл. 1.4.

Таблица 1.4.

Параметры кривой титрования уксусной кислоты

экв. % В	V_B , мл	V_A+V_B , мл	Состав раствора	Уравнение для расчёта	pH раствора
0	0	10	CH_3COOH	$[H^+] = \sqrt{k_d \cdot C_A}$	2,87
40	8	18	CH_3COOH + CH_3COOK	$[H^+] = k_d \cdot \frac{C_k}{C_c} = k_d \cdot \frac{n_k}{n_c}$	4,57
90	18	28	CH_3COOH + CH_3COOK	$[H^+] = k_d \cdot \frac{C_k}{C_c} = k_d \cdot \frac{n_k}{n_c}$	5,7
100	20	30	CH_3COOK	$[OH^-] = \sqrt{K_f \cdot C_c}$	8,63
110	22	32	$KOH_{(избыток)}$	$[OH^-] = \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}$	11,5
140	28	38	$KOH_{(избыток)}$	$[OH^-] = \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}$	12,02

0% В растворе слабая кислота



$$[H^+] = \sqrt{K_d \cdot C_A} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ М } pH=2.87$$

40% В растворе ацетатный буфер (слабая кислота (C_k) и ее соль (C_c)).

Среда кислая, приближенное уравнение учитывает количество кислоты (n_k) и количество соли (n_c) – это возможно, т.к. объем общий:

$$[H^+] = k_{a.A} \cdot \frac{n_k}{n_c}$$

$$n_k = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{1000} = \frac{0,1 \cdot 10 - 0,05 \cdot 8}{1000} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_c = \frac{C_B \cdot V_B}{1000} = \frac{0,05 \cdot 8}{1000} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{6}{4} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л } pH=4.57$$

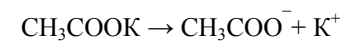
90% Методика расчета аналогична точке 40%.

$$n_k = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{1000} = \frac{0,1 \cdot 10 - 0,05 \cdot 18}{1000} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_c = \frac{C_B \cdot V_B}{1000} = \frac{0,05 \cdot 18}{1000} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{9} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л } pH=5.7$$

100% Точка эквивалентности. В растворе соль CH_3COOK (образованная слабой кислотой и сильным основанием)

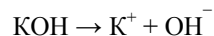
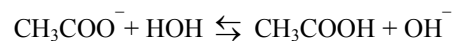


Приближенная формула: $[OH^-] = \sqrt{K_f \cdot C_c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_d} \cdot C_c}$

$$C_c = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{0,05 \cdot 20}{10 + 20} = 0,0333 \text{ моль/л}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,0333} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л ; } pOH=5.37 \quad pH=8.63$$

110% В растворе соль CH_3COOK и избыток титранта KOH



Гидроксид калия диссоциирует полностью. Выделяющиеся при этом гидроксид-ионы препятствуют выделению дополнительных OH^- -ионов в ходе гидролиза ацетат ионов, а следовательно источником OH^- -ионов в растворе будет в основном титрант.

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{KOH изб}} = \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,05 \cdot 22 - 0,1 \cdot 10}{32} = 3,13 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = 11,5$$

$$140\% \quad \text{Аналогично } 110\%. \quad [\text{OH}^-] = 0,0105 \text{ моль/л} \quad \text{pH} = 12,02.$$

Кривая титрования уксусной кислоты представлена на рис. 1.4.

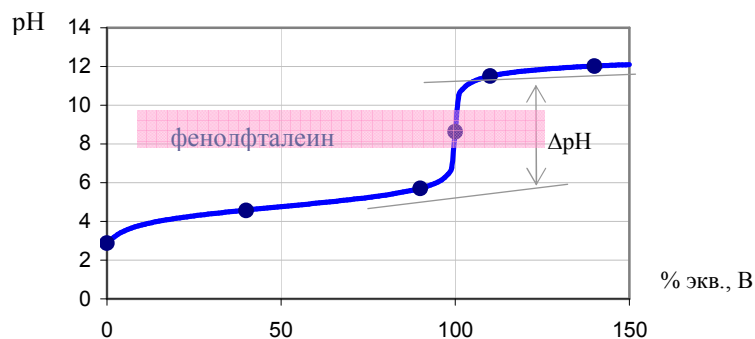


Рис. 1.4. Кривая титрования CH_3COOH ($C_A = 0,1 \text{ M}$; $V_A = 10 \text{ мл}$) раствором KOH ($C_B = 0,05 \text{ M}$)

Анализ кривой:

Скачок титрования по методу касательных составляет примерно 6 ед. pH (от 5,5 до 11,5 ед.).

Индикатор для определения Т.Э. – фенолфталеин (интервал pH 8÷10).

Поскольку в ТЭ pH=8.63, а у индикатора pT=9 – следует ожидать незначительного перетитрования кислоты (табл. 1.2 и 1.3).

Гидроксильная погрешность:

$$\Delta_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14-\text{pT})} \cdot V_2}{C_{\text{YA}} \cdot V_1} \cdot 100\% = \frac{10^{-(14-9)} \cdot 30}{0,1 \cdot 10} \cdot 100\% = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{1} \cdot 100\% = 0,03\%.$$

Точка эквивалентности смещена относительно линии нейтральности в основную область.

Пример 2. Расчет кривых титрования смеси уксусной и хлороводородной кислот

Смешаны определяемые вещества

(A₁) – HCl ($C_1^0 = 0,1 \text{ M}$; $V_1 = 10 \text{ мл}$) и

(A₂) – CH_3COOH ($C_2^0 = 0,15 \text{ M}$; $V_2 = 10 \text{ мл}$)

Титрант (B) – KOH ($C_B^0 = 0,2 \text{ M}$)

По приближенным формулам построить кривую титрования в точках 0, 50, 90, 99, 100, 101, 110, 150, 190, 199, 200, 201, 210, 250%.

По приближенным уравнениям не найти абсолютно точно значения pH во всех точках титрования.

Для реализации упрощенного подхода примем следующие правила для расчета кривой:

1. Компоненты A₁ и A₂ титруются отдельно – сначала сильный электролит, затем слабый. Данный подход логичен, т.к. в присутствии сильной кислоты слабая кислота почти не диссоциирует и в реакции нейтрализации не участвует.
2. Момент последовательного достижения точек эквивалентности при нейтрализации A₁ и A₂ эквивалентен добавлению титранта в количестве 100 и 200%, соответственно;
3. Объемы титранта, необходимые для достижения ТЭ (100 и 200%), определяем из закона эквивалентов, исходя из количества A₁ и A₂ в смеси:

$$C_{A_1} \cdot V_{A_1} = C_B \cdot V_{B \text{ до } \text{ТЭ} 1};$$

от 0 до 100%

$$C_{A_2} \cdot V_{A_2} = C_B \cdot V_{B \text{ до } \text{ТЭ} 2}$$

$$V_{B \text{ до } \text{ТЭ} 1} = \frac{0,1 \cdot 10}{0,2} = 5,0 \text{ мл}$$

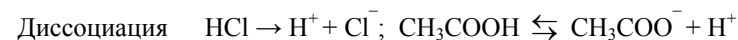
от 100 до 200%

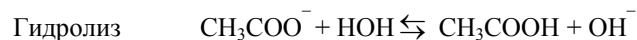
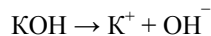
$$V_{B \text{ до } \text{ТЭ} 2} = \frac{0,15 \cdot 10}{0,2} = 7,5 \text{ мл};$$

Следовательно, для полной нейтрализации кислот потребуется 5,0+7,5=12,5 мл титранта.

4. В расчетах учитываем суммарный объем титруемой смеси;
5. Влияние слабого электролита на протолитическое равновесие начинаем учитывать от первой точки эквивалентности, т.е. в момент, когда сильная кислота полностью нейтрализована;
6. Во второй точке эквивалентности обе кислоты нейтрализованы и pH раствора зависит только от концентрации гидролизующейся соли;
7. После второй точки эквивалентности водородный показатель оценивают исключительно по концентрации титранта, находящегося в избытке.

Уравнения реакций:





Методика расчета pH идентична индивидуальным кривым титрования этих кислот. Результаты расчетов представлены в табл.1.5.

Таблица 1.5

Параметры кривой титрования

экв. % В	V _В , мл	V _{р-ра} , мл	Состав раствора	Уравнение для расчёта (прибл.)	pH раствора
0	0	20	KCl, HCl	$[\text{H}^+] = C_{A1}$	1,301
50	2,5	22,5	KCl, HCl _(остаток)	$[\text{H}^+] = \frac{C_{A1} \cdot V_{A1} - C_B \cdot V_B}{V_{A1} + V_{A2} + V_B}$	1,653
90	4,5	24,5	KCl, HCl _(остаток)	$[\text{H}^+] = \frac{C_{A1} \cdot V_{A1} - C_B \cdot V_B}{V_{A1} + V_{A2} + V_B}$	2,389
99	4,95	24,95	KCl, HCl _(остаток)	$[\text{H}^+] = \frac{C_{A1} \cdot V_{A1} - C_B \cdot V_B}{V_{A1} + V_{A2} + V_B}$	3,397
100	5	25	KCl, CH ₃ COOH	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_d \cdot C_{A2}}$	2,986
101	5,075	25,08	KCl, CH ₃ COOH + CH ₃ COOK	$[\text{H}^+] = k_d \cdot \frac{n_K}{n_C}$	2,754
110	5,75	25,75	KCl, CH ₃ COOH + CH ₃ COOK	$[\text{H}^+] = k_d \cdot \frac{n_K}{n_C}$	3,795
150	8,75	28,75	KCl, CH ₃ COOH + CH ₃ COOK	$[\text{H}^+] = k_d \cdot \frac{n_K}{n_C}$	4,750
190	11,75	31,75	KCl, CH ₃ COOH + CH ₃ COOK	$[\text{H}^+] = k_d \cdot \frac{n_K}{n_C}$	5,704
199	12,43	32,43	KCl, CH ₃ COOH + CH ₃ COOK	$[\text{H}^+] = k_d \cdot \frac{n_K}{n_C}$	6,745
200	12,5	32,5	KCl, CH ₃ COOK	$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_r \cdot C_c}$	8,707
210	13,25	33,25	KCl, KOH _(избыток)	$[\text{OH}^-] = \frac{C_B \cdot V_B - (C_{A1} \cdot V_{A1} + C_{A2} \cdot V_{A2})}{V_{A1} + V_{A2} + V_B}$	11,654
250	16,25	36,25	KCl, KOH _(избыток)	$[\text{OH}^-] = \frac{C_B \cdot V_B - (C_{A1} \cdot V_{A1} + C_{A2} \cdot V_{A2})}{V_{A1} + V_{A2} + V_B}$	12,316

На рис.1.5 представлена кривая титрования смеси сильной и слабой кислот.

Анализ кривой:

Скачки титрования по методу касательных составляет примерно $\Delta \text{pH}_1 = 2$ ед. pH, $\Delta \text{pH}_2 = 6$ ед. pH.

Индикаторы для определения точек эквивалентности ТЭ₁ и ТЭ₂ – метиловый оранжевый (интервал pH 3÷4, pT=3.5) и фенолфталеин (интервал pH 8÷10, pT=9), соответственно.

Поскольку в ТЭ₁ pH=3.0, а у индикатора pT=3.5 – следует ожидать перетитрования сильной кислоты (табл.1.3 и 1.5).

Поскольку в ТЭ₂ pH=8.707, а у индикатора pT=9 – следует ожидать перетитрования слабой кислоты (табл.1.3 и 1.5).

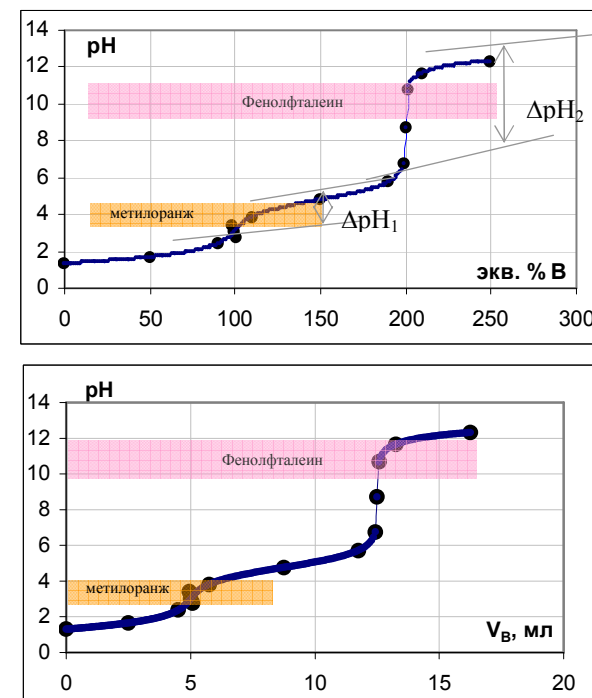


Рис. 1.5. Кривые титрования смеси HCl ($C_1=0,1$ M; $V_1=10$ мл) + CH₃COOH ($C_2=0,15$ M; $V_2=10$ мл) раствором KOH ($C_B=0,2$ M)

1.3.3 Задачи по построению кривых титрования для самостоятельного решения

141-180. По приближенным формулам рассчитайте $[H^+]$ и pH в моменты титрования вещества А, когда к нему прилито 0, 50, 99, 100, 101, 150% эквивалентного количества вещества В. Постройте кривую титрования (pH-экв.%В) и проведите ее анализ.

№	Титруемое вещество, А	Титрант, В	V _A , мл	C _A , М	C _B , М
1	2	3	4	5	6
141	Уксусная кислота	Гидроксид калия	25	0,1001	0,1825
142	Муравьиная кислота	Гидроксид калия	20	0,1125	0,1124
143	Фтороводородная кислота	Гидроксид калия	15	0,05105	0,05251
144	Гидроксид аммония	Хлороводородная кислота	20	0,1328	0,2182
145	Хлорид аммония	Гидроксид калия	25	0,2753	0,5354
146	Ацетат натрия	Хлороводородная кислота	15	0,1535	0,2318
147	Пиридин	Хлороводородная кислота	25	0,2648	0,3408
148	Диэтиламин	Хлороводородная кислота	20	0,3056	0,3382
149	Ортофосфорная кислота	Гидроксид калия	25	0,14345	0,1589
150	Угольная кислота	Гидроксид калия	15	0,2104	0,2435
151	Циановодородная кислота	Гидроксид калия	25	0,1009	0,1812
152	Щавелевая	Гидроксид калия	20	0,2648	0,3013
153	Серная кислота	Гидроксид калия	25	0,1531	0,1594
154	Смесь HCl и HNO ₃	Гидроксид калия	15	0,1006	0, 2036
			10	0,15432	
155	Смесь HCl и CH ₃ COOH	Гидроксид калия	15	0,1365	0, 5558
			10	0,25453	

1	2	3	4	5	6
156	Карбонат калия	Хлороводородная кислота	20	0,1111	0,1502
157	Смесь LiOH и диэтиламина (CH ₃) ₂ NH+H ₂ O	Хлороводородная кислота	15	0,1005	0,2337
			10	0,15867	
158	Гидроксид калия	Хлороводородная кислота	20	0,1132	0,1545
159	Этилендиамин	Хлороводородная кислота	20	0,2233	0,2498
160	Смесь HCl и H ₂ SO ₄	Гидроксид калия	15	0,1121	0,1532
			10	0,05542	
161	Смесь H ₂ SO ₄ и HCOOH	Гидроксид калия	15	0,1006	0,1594
			10	0,05124	
162	Гидрокарбо-нат натрия	Хлороводородная кислота	15	0,1034	0,1287
163	Смесь LiOH и KOH	Хлороводородная кислота	15	0,1644	0,1252
			10	0,05456	
164	Бензойная кислота	Гидроксид калия	25	0,1556	0,1574
165	Карбонат натрия	Хлороводородная кислота	20	0,1456	0,1587
166	Дигидрофосфат натрия	Гидроксид натрия	10	0,2222	0,3112
167	Хлороводородная кислота	Гидроксид калия	20	0,2649	0,3033
168	Смесь HCl и HNO ₂	Гидроксид калия	15	0,1006	0,2036
			10	0,05432	
169	Смесь NaOH и KOH	Хлороводородная кислота	15 10	0,1644 0,05456	0,2252

1	2	3	4	5	6
170	Иодоводородная кислота	Гидроксид калия	15	0,2469	0,3303
171	Винная кислота	Гидроксид калия	15	0,2014	0,4031
172	Смесь HCl и HF	Гидроксид калия	10 10	0,1026 0,05442	0,2136
173	Цианистый калий	Хлороводородная кислота	20	0,1186	0,1507
174	Молочная кислота	Гидроксид калия	20	0,1321	0,1594
175	Смесь NaOH и NH ₄ OH	Хлороводородная кислота	10 15	0,1464 0,05546	0,1522
176	Нитрат аммония	Гидроксид натрия	10	0,2022	0,2212
177	Смесь H ₂ SO ₄ и HNO ₃	Гидроксид калия	15 10	0,1116 0,05214	0,1543
178	Сероводородная кислота	Гидроксид калия	20	0,1361	0,1984
179	Гидроксид лития	Хлороводородная кислота	20	0,1148	0,2114
180	Масляная кислота	Гидроксид калия	15	0,1591	0,1494

Для многоосновных кислот и смесей расчет проводить по всем ступеням.
(т.е.: 0, 1, 50, 99, 100, 101, 150, 199, 200, 201, ..., 300, 301, 350% и т.д.)

1.3.4 Определение состава раствора по результатам титрования смесей

Для закрепления навыков, полученных при изучении протолитических равновесий в титриметрии, Вам предложены задания по определению качественного и количественного состава смеси веществ.

Определение состава раствора по результатам титрования кислотных смесей.

В списке заданий три варианта:

1. Смесь сильной одноосновной кислоты (HCl) и слабой трехосновной (H₃PO₄);
2. Смесь сильной двухосновной кислоты (H₂SO₄) и слабой трехосновной (H₃PO₄);
3. Смесь двух слабых одноосновных кислот (CH₂ClCOOH+HBrO).

Титрование проб проводят сильным основанием (KOH) с использованием двух индикаторов:

- метилового оранжевого (МО);
- фенолфталеина (ФФ).

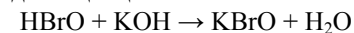
Методики проведения титрования – *последовательное и параллельное* - аналогичны используемым при титровании щелочных смесей.

Исходная информация:

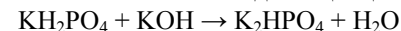
- первой в реакцию нейтрализации вступает сильная кислота
 $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- серная кислота титруется как сильная по обоим ступеням
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- ортофосфорная кислота по первой ступени титруется как сильная
 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- хлоруксусная кислота титруется как сильная, вследствие достаточно большого значения константы диссоциации
 $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCOOK} + \text{H}_2\text{O}$

Фиксация точки эквивалентности для сильных кислот осуществляется с использованием индикатора метиловый оранжевый (МО). Объем KOH, в точке эквивалентности обозначен через V₁.

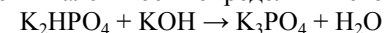
- бромноватистая кислота титруется как слабая, вследствие малого значения константы диссоциации



- ортофосфорная кислота по второй ступени титруется как слабая, вследствие малого значения константы диссоциации



- скачок pH при нейтрализации H₃PO₄ по третьей ступени отсутствует и точку эквивалентности определить невозможно.



Фиксация точки эквивалентности при нейтрализации слабых кислот осуществляется с использованием индикатора фенолфталеин. Объем KOH, пошедший на нейтрализацию слабой кислоты обозначен ΔV.

Объем KOH, пошедший на нейтрализацию сильной и слабой кислот – V₂.

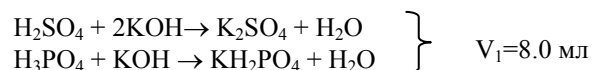
Виды кривых титрования в методе нейтрализации представлены в приложении 1.

Ниже представлены примеры титрования кислотных смесей.

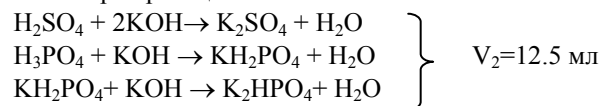
Пример 1. Определите количественный состав смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, если при параллельном титровании двух алиquot пробы 0.1235М раствором КОН получены следующие результаты:

- на титрование с МО израсходовано 8.0 мл титранта;
- на титрование с ФФ израсходовано 12.5 мл титранта.

Решение. Момент изменения окраски индикатора МО фиксирует нейтрализацию H_2SO_4 по обеим ступеням и H_3PO_4 по первой ступени.



При титровании пробы с ФФ изменение его окраски характеризует протекание трех реакций



Сравнение результатов титрования показывает, что на вторую ступень нейтрализации фосфорной кислоты расходуется $V_2 - V_1 = 12.5 - 8.0 = 4.5$ мл титранта.

Естественно, что на нейтрализацию по первой ступени H_3PO_4 такой же объем титранта.

Анализируя результаты титрования с МО можно утверждать, что на нейтрализацию H_2SO_4 израсходовано $V_1 - (V_2 - V_1) = 8 - 4.5 = 3.5$ мл титранта.

Определившись с объемами легко рассчитать массы веществ в смеси

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{C_{\text{KOH}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{1000} = \frac{0.1235 \cdot 4.5 \cdot 98}{1000} = 0.0545 \text{ г}$$

$$M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ г/моль}$$

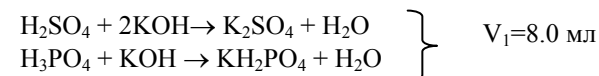
Т.к. объем титранта равный 4,5 мл нейтрализует только одну ступень H_3PO_4

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{KOH}} \cdot \{V_1 - (V_2 - V_1)\} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000} = \frac{C_{\text{KOH}} \cdot (2 \cdot V_1 - V_2) \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000} = \frac{0.1235 \cdot (2 \cdot 8 - 12.5) \cdot 49}{1000} = 0.0212 \text{ г}$$

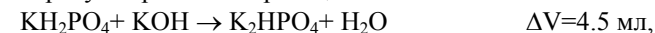
Пример 2. Определите количественный состав смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, если при последовательном титровании двух алиquot пробы 0.1235М раствором КОН получены следующие результаты:

- на титрование с МО израсходовано 8.0 мл титранта (V_1);
- на дотитрование с ФФ израсходовано 4.5 мл титранта (ΔV).

Решение. Момент изменения окраски индикатора МО фиксирует нейтрализацию H_2SO_4 по обеим ступеням и H_3PO_4 по первой ступени.



При дотитровании пробы с ФФ изменение его окраски характеризует протекание реакции



т.е. суммарный объем, фиксируемый бюреткой составил $V_2 = V_1 + \Delta V = 8 + 4.5 = 12.5$ мл.

Результат титрования показывает, что на вторую ступень нейтрализации фосфорной кислоты расходуется 4.5 мл титранта.

Естественно, что на нейтрализацию по первой ступени H_3PO_4 такой же объем титранта. Следовательно на нейтрализацию фосфорной кислоты по двум ступеням израсходовано $4.5 + 4.5 = 9.0$ мл титранта.

Анализируя результаты титрования с МО можно утверждать, что на нейтрализацию H_2SO_4 израсходовано $V_2 - 2 \cdot \Delta V = 12.5 - 9 = 3.5$ мл титранта.

Определившись с объемами легко рассчитать массы веществ в смеси

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{C_{\text{KOH}} \cdot \Delta V \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{1000} = \frac{0.1235 \cdot 4.5 \cdot 98}{1000} = 0.0545 \text{ г}$$

$$M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{KOH}} \cdot (V_1 - \Delta V) \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000} = \frac{0.1235 \cdot (8 - 4.5) \cdot 49}{1000} = 0.0212 \text{ г}$$

Определение состава раствора по результатам титрования щелочных смесей.

Список возможных вариантов проб для анализа щелочных смесей представлен ниже:

- 1) Сильное основание (КОН);
- 2) Карбонат калия (K_2CO_3);
- 3) Смесь сильного основания и карбоната калия;
- 4) Гидрокарбонат калия (KHCO_3);
- 5) Смесь карбоната и гидрокарбоната калия.

Три компонента КОН, K_2CO_3 , KHCO_3 могут быть представлены в пробе индивидуально (1,2,4) или попарно (3, 5) (рис. 1.6).

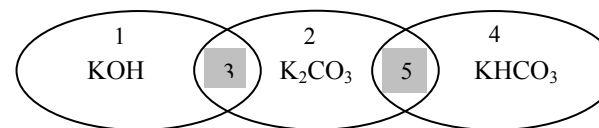


Рис. 1.6 Возможные варианты состав проб

Титрование проб проводят сильной кислотой (HCl) с использованием двух индикаторов:

- фенолфталеина (ФФ);
- метилового оранжевого (МО).

Возможны две методики титрования – *последовательное и параллельное*.

При последовательном титровании индикаторы вводятся в одну и ту же аликвоту, при параллельном – две аликвотные части пробы титруют отдельно с каждым индикатором.

Алгоритм проведения последовательного титрования.

- В пробу щелочной смеси добавляют несколько капель ФФ. При этом окраска раствора становится пурпурной.
- Пробу титруют раствором кислоты до момента исчезновения окраски. По бюретке регистрируют объем титранта в первой точке эквивалентности V_1 .

Примечание: при титровании гидрокарбоната окраска изменяется от одной капли титранта.

- К пробе добавляют несколько капель МО. При этом окраска раствора становится оранжево-желтой.
- Дотитровывают пробу раствором кислоты до момента изменения окраски из оранжево-желтой в красную. Фиксируют объем титранта ΔV - приращение объема титранта от первой до второй точки эквивалентности или V_2 - показания бюретки от начала титрования.
- По соотношению объемов титранта V_1 и ΔV определяют качественный и количественный состав пробы (см. ниже).

Алгоритм проведения параллельного титрования.

Для анализа используют две аликвоты пробы.

- В первую аликвоту добавляют несколько капель ФФ. При этом окраска раствора становится пурпурной.
- Эту аликвоту титруют раствором кислоты до момента исчезновения окраски. По бюретке регистрируют объем титранта в первой точке эквивалентности V_1 .

Примечание: при титровании гидрокарбоната окраска изменяется от одной капли титранта.

- Во вторую аликвоту добавляют несколько капель МО. При этом окраска раствора становится оранжево-желтой.
- Титруют аликвоту раствором кислоты до момента изменения окраски оранжево-желтой в красную. По бюретке регистрируют объем титранта V_2 .
- По соотношению объемов титранта V_1 и V_2 определяют качественный и количественный состав пробы (см. ниже).

Представленные в табл.1.6 кривые титрования дают графическое представление процесса нейтрализации щелочных смесей.

Таблица 1.6

Кривые титрования щелочных смесей различного состава

Состав анализируемой смеси	Вид кривых титрования
1	2
Проба №1 KOH $V_1 = V_2$, $\Delta V = 0$	
Проба №2 K_2CO_3 $V_2 = 2V_1$, $\Delta V = V_1$	
Проба №3 $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$ $V_2 - V_1 = \Delta V < V_1$	

Продолжение табл.1.6

1	2
Проба №4 KHCO_3 $V_1=0; V_2 > 0,$ $\Delta V = V_2$	
проба №5 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3$ $V_2 - V_1 = \Delta V > V_1$	

V_1 - объём титранта, пошедший на титрования пробы с использованием фенолфталеина (ФФ), мл;

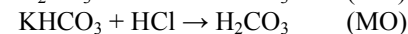
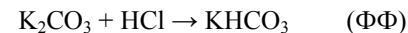
V_2 - объём титранта, пошедший на титрование пробы с использованием метилового оранжевого (МО) при параллельном определении, мл;

ΔV - объём титранта, пошедший на дотитрование пробы от момента изменения окраски ФФ до момента изменения окраски МО, мл.

При *последовательном* определении параллельное и последовательное титрование взаимосогласованы, т.к. $V_2 = V_1 + \Delta V$.

Качественное и количественное определение состава щелочной смеси.

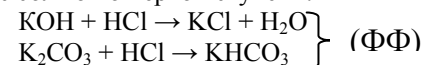
Начнем с титрования K_2CO_3 (проба №2). Титрование характеризуется равенством объемов титранта, пошедших на первую ($\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$) и вторую ($\text{KHCO}_3 + \text{HCl}$) ступени. Отличительным признаком пробы данного состава при *последовательном* титровании является равенство $\Delta V = V_1$, а при параллельном $V_2 = 2V_1$.



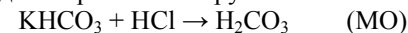
В зависимости от объема титранта, используемого для расчета массы K_2CO_3 , изменяется $M_{\text{экв. K}_2\text{CO}_3}$.

$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_1 \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{1000} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot \Delta V \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{1000} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_2 \cdot \frac{M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{2}}{1000};$$

Смесь K_2CO_3 и KOH (проба №3). На титрование этой смеси с ФФ при *последовательном титровании* уходит больший объем титранта, чем с МО ($V_1 > \Delta V$), т.к. в реакцию с кислотой сначала вступает сильное основание, совместно с солью по первой ступени.



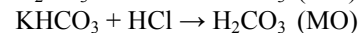
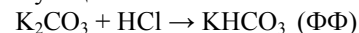
С индикатором МО титруется только соль по второй ступени.



$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot \Delta V \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{1000} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{1000};$$

$$m_{\text{KOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_1 - \Delta V) \cdot M_{\text{KOH}}}{1000} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M_{\text{KOH}}}{1000};$$

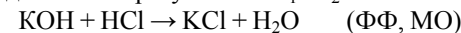
Смесь K_2CO_3 и KHCO_3 – проба №5. На дотитрование этой смеси с МО при *последовательном методе* уходит больший объем титранта, чем с ФФ ($\Delta V > V_1$), т.к. с ФФ титруется только первая ступень K_2CO_3 ($\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$), а с МО титруется вторая ступень K_2CO_3 и KHCO_3 ранее присутствующий в смеси.



$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_1 \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{1000};$$

$$m_{\text{KHCO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - 2 \cdot V_1) \cdot M_{\text{KHCO}_3}}{1000} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (\Delta V - V_1) \cdot M_{\text{KHCO}_3}}{1000};$$

В растворе только KOH (проба №1). Он весь оттитруется с ФФ, как сильный электролит и дальнейшее титрование последовательно с МО не даст результата ($\Delta V = 0$). При *параллельном* титровании данной пробы будут получены одинаковые результаты $V_1 = V_2$.



$$m_{\text{KOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_1 \cdot M_{\text{KOH}}}{1000};$$

В растворе только KHCO_3 (проба №4). Оттитровать ее при *последовательном методе* с ФФ не удастся ($V_1=0$). Вся KHCO_3 оттитруется при добавлении к пробе МО. *Параллельное* титрование приведет к аналогичному результату $V_1=0$ и $V_2=\Delta V$. $\text{KHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (МО)

$$m_{\text{KHCO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_2 \cdot M_{\text{KHCO}_3}}{1000} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot \Delta V \cdot M_{\text{KHCO}_3}}{1000};$$

Ниже приведены примеры определения качественного и количественного состава щелочных смесей.

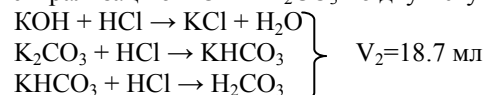
Пример 1. Определите качественный и количественный состав щелочной смеси, если при параллельном титровании двух одинаковых проб 0,1235М раствором HCl израсходовано, соответственно, с фенолфталеином 11.5 мл, а метиловым оранжевым 18.7 мл.

Решение. Объем титранта, пошедший на титрование пробы с фенолфталеином $V_1=11.5$ мл больше разницы объемов $V_2-V_1=18.7-11.5=7.2$ мл, следовательно, в смеси находятся одновременно $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$.

Изменение окраски фенолфталеина фиксирует нейтрализацию KOH и первой ступени K_2CO_3 .



В параллельной пробе изменение окраски метилового оранжевого фиксирует нейтрализацию KOH и K_2CO_3 по двум ступеням



Сравнение результатов двух титрований показывает, что на нейтрализацию второй ступени K_2CO_3 расходуется $V_2-V_1=18.7-11.5=7.2$ мл титранта. Естественно, что на нейтрализацию первой ступени K_2CO_3 расходуется такое же количество титранта, а на всю K_2CO_3 вдвое больше - $2\Delta V=14.4$ мл.

$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot \Delta V \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{1000} = \frac{0.1235 \cdot 7.2 \cdot 138}{1000} = 0.1227 \text{ г};$$

$M_{\text{K}_2\text{CO}_3} = M_{\text{KHCO}_3}$, т.к. объем, равный 7.2 мл расходуется на нейтрализацию только одной ступени K_2CO_3 .

Или

$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot 2 \Delta V \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{1000} = \frac{0.1235 \cdot 14.4 \cdot 138 / 2}{1000} = 0.1227 \text{ г},$$

$$\text{где } M_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{KHCO}_3}}{2}, \text{ т.к. нейтрализуются две ступени } \text{K}_2\text{CO}_3.$$

Анализируя результаты титрования пробы с фенолфталеином можно установить, что на нейтрализацию KOH расходуется $V_1-(V_2-V_1)=11.5-7.2=4.3$ мл титранта.

$$m_{\text{KOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M_{\text{KOH}}}{1000} = \frac{0.1235 \cdot (2 \cdot 11.5 - 18.7) \cdot 56}{1000} = 0.0297 \text{ г};$$

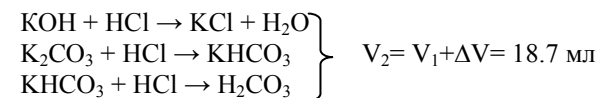
Пример 2. Определите качественный и количественный состав щелочной смеси при последовательном титровании пробы 0,1235М раствором HCl , если на титрование с фенолфталеином израсходовано 11.5 мл, а на дотитрование с метиловым оранжевым 7.2 мл титранта.

Решение. Объем титранта, пошедший на титрование пробы с фенолфталеином $V_1=11.5$ мл больше объема титранта пошедшего на дотитрование с метиловым оранжевым $V_1 > \Delta V$, следовательно, в смеси находятся одновременно $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$.

Изменение окраски фенолфталеина фиксирует нейтрализацию KOH и первой ступени K_2CO_3 .



При последующем дотитровании пробы изменение окраски метилового оранжевого фиксирует нейтрализацию K_2CO_3 и по второй ступени



Сравнение результатов показывает, что на нейтрализацию по второй ступени K_2CO_3 расходуется $V_2-V_1=18.7-11.5=7.2$ мл титранта. Естественно, что на нейтрализацию первой ступени K_2CO_3 расходуется такое же количество титранта, а на всю K_2CO_3 вдвое больше - $2\Delta V=14.4$ мл.

$$m_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot \Delta V \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{1000} = \frac{0.1235 \cdot 7.2 \cdot 138}{1000} = 0.1227 \text{ г};$$

$M_{\text{K}_2\text{CO}_3} = M_{\text{KHCO}_3}$, т.к. объем, равный 7.2 мл расходуется на нейтрализацию только одной ступени K_2CO_3 .

Или

$$m_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot 2 \Delta V \cdot M_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{1000} = \frac{0.1235 \cdot 14.4 \cdot 138 / 2}{1000} = 0.1227 \text{ г},$$

$$\text{где } M_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{2}, \text{ т.к. нейтрализуются две ступени } \text{K}_2\text{CO}_3.$$

Анализируя результаты титрования пробы с фенолфталеином можно установить, что на нейтрализацию КОН расходуется $V_1 - \Delta V = 11.5 - 7.2 = 4.3$ мл титранта.

$$m_{\text{KOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M_{\text{KOH}}}{1000} = \frac{0.1235 \cdot (2 \cdot 11.5 - 18.7) \cdot 56}{1000} = 0.0297 \text{ г};$$

1.3.5 Задачи по кислотно-основному титрованию смеси для самостоятельного решения

181-185. Определить *качественный и количественный* состав щелочной смеси, если на титрование двух одинаковых проб с различными индикаторами 0,1104М раствором HCl израсходовано, соответственно:

Индикатор/№	181	182	183	184	185
С фенолфталеином, V_{HCl} , мл	6	8	10	9	0
С метиловым оранжевым, V_{HCl} , мл	12	8	15	11	14

186-190. Определить *качественный и количественный* состав щелочной смеси, если при последовательном титровании пробы с различными индикаторами 0,1104М раствором HCl израсходовано, соответственно:

Индикатор/№	186	187	188	189	190
С фенолфталеином, V_{HCl} , мл	14	7	0	12	4
Дотитрование с метиловым оранжевым, V_{HCl} , мл	5	7	11	0	6

191-195. Определить *количественный* состав кислотной смеси, если на титрование двух одинаковых проб с различными индикаторами израсходовано 0.1012М раствора NaOH, соответственно:

№	191	192	193	194	195
Качественный состав	H_2SO_4 , H_3PO_4		HCl, H_3PO_4		CH_2ClCOOH , HBrO
С метиловым оранжевым, V_{NaOH} , мл	10	12	10	12	19
С фенолфталеином, V_{NaOH} , мл	20	18	20	18	38

196-200. Определить *количественный* состав кислотной смеси, если при последовательном титровании пробы с различными индикаторами израсходовано 0.1012М раствора NaOH, соответственно:

№	196	197	198	199	200	
Качественный состав	H_2SO_4 , H_3PO_4		HCl, H_3PO_4		CH_2ClCOOH , HBrO	
С метиловым оранжевым, V_{NaOH} , мл	10	12	10	12	5	8
Дотитрование с фенолфталеином, V_{NaOH} , мл	10	6	10	6	5	5

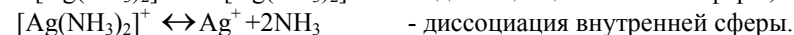
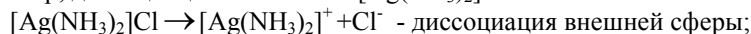
2. Комплексонометрия и осадительное титрование

2.1 Равновесия комплексных соединений

При исследовании и применении комплексных соединений в анализе могут возникнуть следующие задачи:

- определение равновесных концентраций ионов металла или лиганда, связанных в комплекс;
- вычисление констант нестойкости (устойчивости) по известным концентрациям комплексных ионов.

Первичная диссоциация комплексной соли в растворе на внутреннюю и внешнюю сферу протекает почти нацело по типу диссоциации сильных электролитов. Лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее, и отщепляются лишь в небольшой степени. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения подчиняется закону действующих масс. Например, диссоциацию комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ можно записать так:



Диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным атомом и лигандом.

Количественной мерой протекания этого процесса служит константа равновесия, называемая константой нестойкости комплексного иона.

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

Обратная величина константы нестойкости называется константой устойчивости комплексного соединения:

$$\beta = \frac{1}{K_{\text{н}}}.$$

Пример 1. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов серебра Ag^+ в 0.1М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, если $K_{\text{н}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 4 \cdot 10^{-8}$.

Решение. Пусть c_k – молярная концентрация комплексной соли в растворе, моль/л;

x – равновесная концентрация ионов серебра в растворе, моль/л, тогда в соответствии со стехиометрией $[NH_3] = 2x$; $[Ag(NH_3)_2]^+ = (c_k - x)$, моль/л

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3^0$$

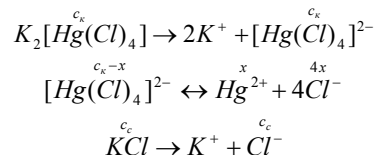
$$K_{н[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{x \cdot (2x)^2}{c_k - x} = \frac{4x^3}{c_k};$$

Допущение: $c_k \gg x$, тогда величиной x в знаменателе можно пренебречь.

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{н[Ag(NH_3)_2]^+} \cdot c_k}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-8} \cdot 0.1}{4}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Пример 2. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов ртути Hg^{2+} в 0.25M растворе $K_2[HgCl_4]$, содержащем 0.1 моль/л KCl.
 $K_{н[HgCl_4]^{2-}} = 1 \cdot 10^{-15}$.

Решение. Пусть c_k – молярная концентрация комплексной соли в растворе, моль/л; c_c – концентрация хлорида калия в растворе, моль/л; x – равновесная концентрация ионов ртути в растворе, моль/л, тогда в соответствии со стехиометрией $[Cl^-] = 4x$; $[Hg(Cl)_4]^{2-} = (c_k - x)$, моль/л



Суммарная концентрация хлорид-ионов в растворе равна:

$$[Cl^-] = (4x + c_c)$$

Запишем выражение константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{н[Hg(Cl)_4]^{2-}} = \frac{[Hg^{2+}][Cl^-]^4}{[Hg(Cl)_4]^{2-}} = \frac{x \cdot (4x + c_c)^4}{(c_k - x)}$$

Допущения: 1. $c_k \gg x$, тогда величиной x в знаменателе можно пренебречь;

2. $c_c \gg x$, тогда величиной x в числителе можно пренебречь.

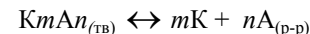
Определим концентрацию ионов ртути в растворе с учетом сделанных допущений:

$$x = [Hg^{2+}] = \frac{K_{н[Hg(Cl)_4]^{2-}} \cdot c_k}{c_c^4} = \frac{1 \cdot 10^{-15} \cdot 0.25}{0.1^4} = 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

2.2 Равновесия в гетерогенных системах

Задачи этого раздела решают на основе закона действующих масс применительно к гетерогенным системам: осадок – насыщенный над осадком раствор.

Равновесие некоторой малорастворимой соли KmA_n (заряды ионов для простоты опущены)

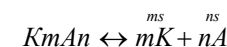


в соответствии с законом действующих масс описывается выражением:

$$\dot{ID}_{(KmA_n)} = [\dot{E}]^m [A]^n$$

Константу растворимости называют произведением растворимости (ПР). Растворимостью S называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости S вещества служит количество моль растворенного вещества в 1 л насыщенного раствора (моль/л).

В воде равновесные концентрации катиона и аниона определяются молярной величиной растворимости S соли и стехиометрией равновесия



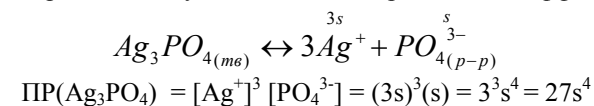
$$\dot{ID}_{KmA_n} \leftrightarrow [K]^m [A]^n = (ms)^m (ns)^n$$

Если в раствор введено избыточное количество осадителя, например аниона в концентрации $c(A)$, то равновесие системы смещается влево, в результате чего растворимость уменьшается.

Пример 1. Вычислите растворимость фосфата серебра, если

$$\dot{ID}_{Ag_3PO_4} = 1.3 \cdot 10^{-20}$$

Решение. Запишем равновесие системы, указав над каждым ионом системы растворимость S с учетом стехиометрических коэффициентов:

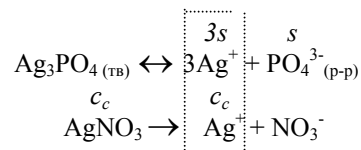


$$S = \sqrt[4]{\frac{\dot{ID}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1.3 \cdot 10^{-20}}{27}} = 4.68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[Ag^+] = 3s = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \quad [PO_4]^{3-} = 4.68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Вычислите растворимость фосфата серебра в присутствии 0.1 М раствора нитрата серебра. $ПР(Ag_3PO_4) = 1.3 \cdot 10^{-20}$

Решение.

Суммарная концентрация ионов серебра $[\text{Ag}^+] = (3s + c_c)$

$$\text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3s + c_c)^3 (s)$$

Допущение: $c(\text{AgNO}_3) \gg 3s$, в этом случае выражение для константы растворимости упрощается:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = (0.1)^3 (s) = 1 \cdot 10^{-3} s$$

$$s = \frac{\text{ПР}}{1 \cdot 10^{-3}} = \frac{1.3 \cdot 10^{-20}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1.3 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3s = 3 \cdot 1.3 \cdot 10^{-17} = 3.9 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л}; \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 1.3 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л}.$$

2.2.1 Задачи для подготовки к контролю по теме «Равновесия в растворах комплексных соединений и гетерогенных системах»

201. Рассчитайте растворимость хлорида серебра в 0.1 М растворе хлорида калия. $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1 \cdot 10^{-5}$.

$$1. 1 \cdot 10^{-11}; \quad 2. 1 \cdot 10^{-7}; \quad 3. 1 \cdot 10^{-9}; \quad 4. 1 \cdot 10^{-5}; \quad 5. 1 \cdot 10^{-1} \text{ (моль/л)}.$$

202. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов цинка Zn^{2+} в 0.25 М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $K_{\text{H}}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 1 \cdot 10^{-10}$.

$$1. 2.5 \cdot 10^{-3}; \quad 2. 1 \cdot 10^{-2}; \quad 3. 5.0 \cdot 10^{-2}; \quad 4. 1.0 \cdot 10^{-3}; \quad 5. 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

203. Рассчитайте растворимость гидроксида свинца в 0.001 М растворе гидроксида натрия. $\text{ПР}[\text{Pb}(\text{OH})_2] = 1 \cdot 10^{-15}$.

$$1. 1 \cdot 10^{-12}; \quad 2. 1 \cdot 10^{-9}; \quad 3. 1 \cdot 10^{-7}; \quad 4. 1 \cdot 10^{-4}; \quad 5. 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

204. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов ртути Hg^{2+} в 0.25 М растворе $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $K_{\text{H}}[\text{HgI}_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-10}$.

$$1. 1 \cdot 10^{-6}; \quad 2. 5 \cdot 10^{-8}; \quad 3. 2.5 \cdot 10^{-7}; \quad 4. 1.0 \cdot 10^{-15}; \quad 5. 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

205. Рассчитайте количество молей хлорида серебра в 500 мл воды.

$$\text{ПР}[\text{AgCl}] = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$1. 0.5 \cdot 10^{-5}; \quad 2. 0.5 \cdot 10^{-9}; \quad 3. 0.5 \cdot 10^{-7}; \quad 4. 0.5 \cdot 10^{-11}; \quad 5. 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}.$$

206. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов железа в 0.1 М растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, содержащем 0.1 моль/л цианида калия.

$$K_{\text{H}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 5 \cdot 10^{-31}$$

$$1. 5 \cdot 10^{-15}; \quad 2. 5 \cdot 10^{-26}; \quad 3. 1 \cdot 10^{-10}; \quad 4. 1 \cdot 10^{-13}; \quad 5. 5 \cdot 10^{-23} \text{ (моль/л)}.$$

207. Рассчитайте количество молей бромида серебра в 500 мл воды.

$$\text{ПР}[\text{AgBr}] = 4 \cdot 10^{-12}$$

$$1. 4 \cdot 10^{-6}; \quad 2. 2 \cdot 10^{-3}; \quad 3. 1 \cdot 10^{-6}; \quad 4. 1 \cdot 10^{-8}; \quad 5. 2 \cdot 10^{-7} \text{ (моль)}.$$

208. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов Ni^{2+} в 1 М растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, содержащем 0.1 М NH_3 . $K_{\text{H}}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 1 \cdot 10^{-8}$.

$$1. 1 \cdot 10^{-6}; \quad 2. 1 \cdot 10^{-4}; \quad 3. 1 \cdot 10^{-7}; \quad 4. 1 \cdot 10^{-2}; \quad 5. 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

209. Рассчитайте количество молей карбоната кальция в 100 мл 0.01 М раствора карбоната натрия. $\text{ПР}[\text{CaCO}_3] = 1.2 \cdot 10^{-8}$.

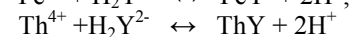
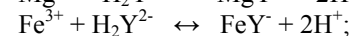
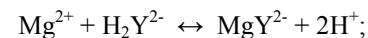
$$1. 1.2 \cdot 10^{-7}; \quad 2. 1.2 \cdot 10^{-6}; \quad 3. 1.2 \cdot 10^{-4}; \quad 4. 1.2 \cdot 10^{-5}; \quad 5. 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ (моль)}.$$

210. Рассчитайте равновесную концентрацию гидроксид-ионов в 0.25 М растворе $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $K_{\text{H}}[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-15}$.

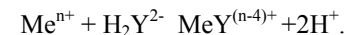
$$1. 2.5 \cdot 10^{-5}; \quad 2. 2.5 \cdot 10^{-4}; \quad 3. 1 \cdot 10^{-3}; \quad 4. 1 \cdot 10^{-5}; \quad 5. 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

2.3 Приготовление растворов заданной концентрации для комплексонометрии

В качестве титранта для выполнения комплексонометрического титрования применяют раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III). Процесс взаимодействия ионна металла с комплексом III протекает согласно реакций:



В общем виде:



Из приведенных уравнений следует, что одна молекула ЭДТА реагирует с одним катионом металла, т.е. стехиометрия реакции 1:1. Молярные массы эквивалентов комплексона III и определяемых ионов равны соответственно их молярным массам.

Рабочие растворы титранта готовят растворением в дистиллированной воде рассчитанной навески, взвешенной на техникохимических весах, с последующей его стандартизацией по установочному веществу (Zn, ZnO).

Пример 1. В 500,0 мл раствора содержится 2,0388 г двухводного кристаллогидрата комплексона III. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр этого раствора.

Решение. Брутто-формула двухводного кристаллогидрата комплексона III $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$, $M = 372,2$ г/моль.

Молярная концентрация эквивалента комплексона III:

$$C_{(ЭДТА)} = m_{(ЭДТА)} \cdot 1000 / V_{(ЭДТА)} \cdot M_{(ЭДТА)},$$

$$C_{(ЭДТА)} = \frac{2,0388 \cdot 1000}{500,0 \cdot 372,2} = 0,01095 \text{ моль/л.}$$

При расчете титра раствора ЭДТА не учитывают кристаллизационную воду:

$$t_{(ЭДТА)} = C_{(ЭДТА)} \cdot M_{(ЭДТА)} / 1000; t = 0,01095 \cdot 336,2 / 1000 = 0,03681 \text{ г/мл.}$$

Пример 2. Вычислите массу навески препарата а) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; б) $CaCO_3$; в) $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, необходимую для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05000 моль/л. для целей комплексонометрического определения.

Решение. Независимо от степени окисления металла в реакции с комплексонам III факторы эквивалентности 1/1. Массы навесок :

$$a) m_{(MgSO_4 \cdot 7H_2O)} = (M_{(MgSO_4 \cdot 7H_2O)} \cdot C_{(Mg^{2+})} \cdot V) / 1000 = (246,5 \cdot 250,0 \cdot 0,05000) / 1000 = 3,0813 \text{ г}$$

$$б) m_{(CaCO_3)} = (M_{(CaCO_3)} \cdot C_{(Ca^{2+})} \cdot V) / 1000 = (100,0 \cdot 250,0 \cdot 0,05000) / 1000 = 1,2500 \text{ г.}$$

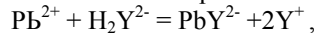
$$в) m_{FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O} = (M_{FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O} \cdot C_{Fe^{3+}} \cdot V) / 1000 = (386,0 \cdot 250,0 \cdot 0,05000) / 1000 = 4,8250 \text{ г.}$$

Пример 3. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, содержащего $m=8,4053$ г безводного этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) в мерной колбе вместимостью 1 л.

Решение. 1) Рассчитывают молярную концентрацию раствора ЭДТА:

$$C_{(ЭДТА)} = m / M_{(ЭДТА)} \cdot V = 8,4053 / 336,21 \cdot 1 = 0,0250 \text{ моль/л.}$$

2) Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента ЭДТА. В основе комплексонометрического титрования свинца(II) лежит реакция:



где H_2Y^{2-} - анион ЭДТА. Из уравнения реакции следует, что факторы эквивалентности свинца (II) равны единице. Следовательно, молярная концентрация эквивалента раствора ЭДТА равна его молярной концентрации.

3) Рассчитывают титр раствора ЭДТА:

$$t_{(ЭДТА)} = C_{(ЭДТА)} \cdot M_{(ЭДТА)} / 1000 = 0,025 \cdot 336,21 / 1000 = 0,008405 \text{ г/мл.}$$

2.3.1 Задачи для самостоятельного решения

211. Сколько граммов двухводного кристаллогидрата двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты потребуется для приготовления 500,0 мл 0,0200М раствора? Как определить точную концентрацию полученного раствора ?

212. Вычислите массу навески комплексона III, содержащего 0,3 мас.% воды, необходимую для приготовления 200,0 мл раствора с титром 0,007445 г/мл. Как определить точную концентрацию полученного раствора ?

213. Рассчитайте массу навески CaO , необходимую для приготовления 500,0 мл стандартного раствора $CaCl_2$ с титром 0,001000 г/ мл для стандартизации раствора комплексона III.

214. Вычислите молярную концентрацию раствора комплексона III с титром 0,004890 г/мл.

215. Навеска комплексона II массой 5,0000 г количественно перенесена в мерную колбу вместимостью 250,0 мл, добавлен раствор $NaOH$ и вода до метки. Рассчитайте молярную концентрацию полученного раствора комплексона III. Как определить точную концентрацию полученного раствора?

216. Какая масса навески металлического цинка необходима для приготовления 200,0мл 0,05000моль/л раствора хлорида цинка? Опишите приготовление этого раствора.

217. Титр раствора ЭДТА по CaO равен 1,080мг/мл. Рассчитайте для этого раствора молярную концентрацию, титр по MgO , титр по Fe_2O_3 .

218. Раствор ЭДТА приготовили растворением 8,6400 г чистой H_4Y (молярная масса 292,24 г/моль) в небольшом объеме гидроксида натрия и разбавлением до 500,0 мл. Рассчитайте для этого раствора: молярную концентрацию, титр по Ca^{2+} , титр по $MgCO_3$.

219. Какой должна быть вместимость мерной колбы для приготовления из фиксана, содержащего 0,1000 моль вещества: а) 0,1 моль/л раствора $MgSO_4$; б) 0,05 моль/л раствора комплексона III?

220. Какую массу навески комплексона III необходимо взять, чтобы приготовить 5 л 0,05 моль/л раствора, используемого для контроля содержания ионов Ca^{2+} в воде? Как определить точную концентрацию приготовленного раствора ?

221. Рассчитайте массу навески $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, необходимую для установления титра 0,02 моль/л раствора комплексона III способами отдельных навесок (а) и пипетирования из мерной колбы вместимостью 250,0 мл (б).

222. В мерной колбе вместимостью 200,0 мл приготовлен 0,08000 моль/л раствор комплексона III. Рассчитайте массу навески CaCO_3 , необходимую для установления точной концентрации раствора.

223. Навеска двухводного препарата комплексона III (масса 1,32 г) растворена в 1,0 л воды. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и титр по CaO полученного раствора. Как определить точную концентрацию полученного раствора?

224. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, содержащего 3,1245 г безводного этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) в объеме 2,50 л. Как определить точную концентрацию раствора?

225. Навеска двухводного кристаллогидрата динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (масса 0,3722 г) растворена в 200,0 мл воды. Рассчитайте титр и титр по магнию полученного раствора комплексона III. Как определить точную концентрацию полученного раствора?

226. Какой объем воды следует добавить к 1,2 л 0,24 моль/л раствора комплексона III, чтобы получить 0,20 моль/л раствор? Как определить точную концентрацию полученного раствора?

227. Какой объем 0,5 моль/л раствора комплексона III нужно добавить к 200 мл 0,18 моль/л раствора комплексона III для получения 0,20 моль/л раствора? Как определить точную концентрацию полученного раствора? Как определить его точную концентрацию?

228. Какую навеску препарата, содержащего 99,80 мас. % двухводного кристаллогидрата динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, следует добавить к 1,0 л 0,09570 моль/л раствора комплексона III, чтобы приготовить 0,1000 моль/л раствор? Как определить точную концентрацию приготовленного раствора?

229. Какой объем раствора 0,5 моль/л комплексона III следует добавить к 200 мл раствора комплексона III с титром по кальцию 0,0012 г/мл для получения раствора с титром по кальцию 0,0030 г/мл? Как определить его точную концентрацию?

230. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, содержащего 2,3456 г безводного этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) в объеме 0,25 л.

2.4 Расчет количества вещества по результатам титрования

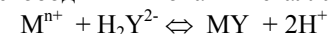
В комплексонометрии широкое распространение получили приемы прямого и обратного титрования. Косвенное титрование применяется сравнительно редко.

Конечную точку комплексонометрического титрования устанавливают по изменению окраски индикатора. Индикаторы, используемые в комплексонометрическом титровании для установлении точки эквивалентности, называют металлоиндикаторами, или металлохромными индикаторами. Устойчивость комплекса иона металла с металлоиндикатором должна быть существенно меньше, чем устойчивость комплексоната этого металла.

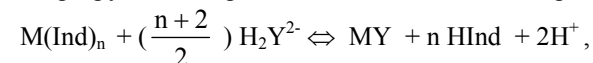
Сущность действия металлоиндикатора состоит в следующем. После того как в титруемый раствор, содержащий буферный раствор и все необходимые добавки, ввели металлоиндикатор HInd , образуется комплекс с ионами титруемого металла:



Так как индикатора добавлено немного, то прибавление ЭДТА в области точки эквивалентности не затрагивает этого равновесия. ЭДТА взаимодействует со свободными ионами металла M^{n+}



В точке эквивалентности все ионы M^{n+} связываются в комплексонат, происходит разрушение окрашенного металлоиндикаторного комплекса:



индикатор освобождается, и окраска титруемого раствора изменяется. Изменение окраски свидетельствует о достижении точки эквивалентности.

Пример 1. При определении железа (III) методом прямого комплексонометрического титрования приготовили 100 мл исходного анализируемого раствора, содержащего соль железа(III). Для анализа отобрали 20,0 мл приготовленного раствора, прибавили 4 мл 2 М раствора HCl и 20 мл воды. Раствор нагрели до $\sim 70 - 80^\circ\text{C}$, прибавили индикатор - несколько капель 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и оттитровали стандартным 0,025 М раствором ЭДТА до изменения цвета титруемого раствора от красно-фиолетового на желтый. На титрование израсходовано 18,5 мл титранта.

Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу железа(III) в исходном анализируемом растворе.

Решение. 1) Исходя из закона эквивалентов, рассчитывают молярную концентрацию $C_{\text{Fe}^{3+}}$ в исходном растворе (все обозначения — традиционные):

$$C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot V_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}$$

$$C_{(\text{Fe}^{3+})} = (0,025 \cdot 0,0185) / 0,20 = 0,0231 \text{ моль/л.}$$

2) Рассчитывают титр $t(\text{Fe}^{3+})$ исходного анализируемого раствора:

$$t_{(\text{Fe}^{3+})} = C_{(\text{Fe}^{3+})} M_{(\text{Fe}^{3+})} / 1000 = 0,0231 \cdot 55,847 / 1000 = 0,00129 \text{ г/мл.}$$

3) Рассчитывают массу $m_{(\text{Fe}^{3+})}$ железа(III) в исходном анализируемом растворе:

$$m_{(\text{Fe}^{3+})} = t_{(\text{Fe}^{3+})} \cdot 100 = 0,00129 \cdot 100 = 0,129 \text{ г.}$$

Пример 2. На титрование навески препарата CaCl_2 (массой 1,0550 г) израсходовано 8,0 мл 0,2200 моль/л раствора комплексона III. Рассчитайте массовую долю CaCl_2 в анализируемом препарате.

Решение. $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{CaY} + 2 \text{H}^+$

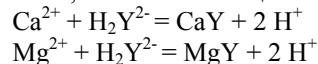
Вычисляют массу CaCl_2 в пробе:

$$t(\text{CaCl}_2) = C_{(\text{ЭДТА})} \cdot V_{(\text{ЭДТА})} \cdot M(\text{CaCl}_2) / 1000 = (0,2200 \cdot 8,00 \cdot 111,0) / 1000 = 0,1954 \text{ г.}$$

Массовая доля CaCl_2 в препарате: $0,1954/1,0550 = 0,1852$ (18,52 мас. %).

Пример 3. На титрование 50,00 мл водопроводной воды затрачено 12,0 мл 0,01000 моль/л раствора комплексона III. Рассчитайте общую жесткость воды (Q).

Решение. Жесткость воды – совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Сумма их концентраций, выраженная в ммоль/л, называется общей жесткостью воды.



По закону эквивалентов: $V_{(\text{ЭДТА})} \cdot C_{(1/1\text{ЭДТА})} \cdot 10^{-3} = n_{\Sigma} \cdot V_{\text{пр}} \cdot 10^3$,

где n_{Σ} – общее содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в анализируемой воде, ммоль; $V_{\text{пр}}$ – объем пробы воды, взятой на титрование, л.

Для расчета общей жесткости воды значение n_{Σ} пересчитывают на 1000 мл раствора и учитывают фактор эквивалентности Ca^{2+} и Mg^{2+} ($f_{\text{экв.}} = 1/2$):

$$Q = n_{\Sigma} \cdot 1000 = \frac{12,00 \cdot 0,01000 \cdot 2}{50,0} \cdot 1000 = 4,80 \text{ ммоль/л}$$

Пример 4. Для определения суммарного содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе на титрование 10,00 мл этого раствора с эриохромовым черным Т затрачено 9,0 мл 0,1120 моль/л раствора комплексона III. Для определения Ca^{2+} к 10,0 мл этого же раствора добавлено 9,5 мл 0,1120 моль/л раствора комплексона III, его избыток в присутствии мурексиды оттитрован 6,0 мл 0,1000 моль/л раствора CaCl_2 . Рассчитайте содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в 100,0 мл анализируемого раствора.

Решение. Суммарное содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} определяют методом прямого титрования, вычисления проводят в соответствии с законом эквивалентов:

$$n = \frac{C_{\text{комп.}} \cdot V_{\text{комп.}}}{1000}, \text{ ммоль}$$

$$n_{\Sigma} = 0,1120 \cdot 9,0 = 1,0080 \text{ ммоль.}$$

Содержание Ca^{2+} в растворе находят методом обратного титрования.

Вычисляют избыток раствора комплексона III: $n_1 = 0,1000 \cdot 6,0 = 0,6000$ ммоль.

Количество комплексона III, прибавленное к анализируемой пробе:

$$n_2 = 9,5 \cdot 0,1120 = 1,0640 \text{ ммоль.}$$

Следовательно, с Ca^{2+} прореагировало $(1,0640 - 0,6000) = 0,4640$ ммоль комплексона III.

Количество вещества Mg^{2+} в растворе:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = (1,0080 - 0,4640) = 0,5440 \text{ ммоль.}$$

Массы Ca^{2+} и Mg^{2+} :

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 0,4640 \cdot 40,00 = 1,856 \text{ мг,}$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = 0,5440 \cdot 24,00 = 1,306 \text{ мг}$$

содержатся в 10,00 мл раствора, в 100,0 мл раствора – 18,56 мг Ca^{2+} и 13,06 мг Mg^{2+} .

2.4.1 Задачи для самостоятельного решения

231. Для комплексонометрического анализа препарата основного нитрата висмута (III) приготовили 200,0 мл раствора, в котором растворили 0,1100 г препарата. На титрование этого раствора израсходовано 7,6 мл раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по Bi_2O_3 , равным 0,01165 г/мл. Рассчитайте массу и массовую долю (в процентах) Bi_2O_3 в исходном препарате.

232. На прямое комплексонометрическое титрование 50,0 мл анализируемого раствора соли кальция (в аммиачном буфере при pH = 9,5 — 10,0) в присутствии индикатора хромового темно-синего (в точке эквивалентности окраска раствора изменяется от вишнево-красной до сине-фиолетовой) затрачено 22,4 мл стандартного раствора ЭДТА с титром по катионам кальция $t(\text{ЭДТА}/\text{Ca}^{2+}) = 0,002004$ г/мл. Определите молярную концентрацию, титр и массу катионов кальция в анализируемом растворе.

233. При комплексонометрическом анализе раствора хлорида кальция для инъекций к 10,0 мл раствора прибавили 90,0 мл воды и получили 100 мл исходного анализируемого раствора. На прямое титрование 10,0 мл исходного анализируемого раствора в среде аммиачного буфера израсходовали 8,7 мл стандартного 0,05000 моль/л раствора ЭДТА. Определите массу кальция в исходном анализируемом растворе и массу $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1,0 мл раствора для инъекций.

234. К 50,0 мл воды добавлено 25,0 мл 0,05000 моль/л раствора комплексона III. Избыток комплексона III оттитровали 20,5 мл раствора MgSO_4 такой же концентрации. Найдите общую жесткость воды (Q).

235. Чему равна молярная концентрация цинка в растворе, если при титровании 20,15 мл этого раствора в присутствии хромогена черного Т пошло 9,4 мл 0,05000 М раствора комплексона III?

236. При определении содержания алюминия к раствору навески вещества добавлено 20,0 мл 0,04520 М раствора комплексона III, а на титрование

избытка последнего затрачено 6,1 мл 0,05000 М раствора ZnSO_4 . Вычислите массу алюминия в навеске.

237. Рассчитайте массовую долю цинка в руде, если на титрование раствора, приготовленного из ее навески 0,9003 г, затрачено 19,5 мл 0,1015 М раствора комплексона III.

238. Вычислите массовую долю Al_2O_3 в силикате, если навеску 1,0220 г его перевели в раствор, добавили 25,0 мл 0,2151 М комплексона III, а на титрование избытка последнего пошло 9,9 мл 0,1015 М раствора сульфата цинка.

239. Для анализа отобрали 20,0 мл сточной воды, содержащей соединения железа, окислили их до железа(III) и осадили в виде гидроксида. Промытый осадок растворили в хлористоводородной кислоте и титровали 4,1 мл 0,05050 М раствора комплексона III. Вычислите массовую концентрацию железа в сточной воде (мг/л).

240. 1,00 л сточной воды, содержащей никель, выпарили досуха и после отделения мешающих примесей получили осадок диметилглиоксимата никеля. Промытый осадок растворили, добавили 10,0 мл 0,01000 М раствора комплексона III, на титрование избытка которого затратили 3,1 мл 0,01000 М раствора соли магния. Вычислите массовую концентрацию никеля (мг/л) в сточной воде.

241. Из навески 1,2000 г образца, содержащего хромат калия, приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл. К 25,0 мл полученного раствора прилит избыток раствора нитрата свинца. Полученный осадок отфильтрован, промыт, переведен в раствор и обработан 10,0 мл 0,1000 М раствора ЭДТА, избыток которого оттитрован 8,0 мл 0,05105 М раствора ZnSO_4 . Рассчитайте массовую долю хромат-ионов в образце.

242. Вычислите массовую долю CaCO_3 и MgCO_3 в известняке, если после растворения 1,0000 г пробы и соответствующей обработки объем раствора довели водой до 100,0 мл на титрование 20,0 мл для определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} затратили 19,2 мл 0,05140 М раствора ЭДТА, а на титрование Ca^{2+} израсходовали 6,23 мл раствора ЭДТА.

243. Из навески 0,8500 г сплава, содержащего цинк и медь, приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование цинка и меди в 10,00 мл раствора израсходовали 20,0 мл 0,05000 М раствора ЭДТА. В другой порции раствора объемом 20,0 мл замаскировали медь и на титрование цинка израсходовали 10,8 мл того же раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую долю меди и цинка в сплаве.

244. На титрование 200,0 мл воды затрачено 14,8 мл раствора комплексона III с титром по CaO 0,001402 г/мл. Рассчитайте общую жесткость воды (Q).

245. В мерной колбе вместимостью 200,0 мл в воде растворено 1,1256 г $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. К 20,00 мл полученного раствора прибавлено 25,0 мл 0,01238 моль/л раствора комплексона III, избыток которого оттитрован 9,1 мл

0,01015 моль/л раствора ZnSO_4 . Вычислите массовую долю Mg^{2+} в анализируемой соли.

246. Навеска соли Mg^{2+} массой 0,2000 г количественно перенесена в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и растворена в воде. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 20,3 мл 0,025000 моль/л раствора комплексона III. Найдите массовую долю Mg^{2+} в соли.

247. После растворения навески известняка массой 0,4827 г и соответствующей пробоподготовки раствор разбавлен водой до 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора в присутствии эриохромового черного Т израсходовано 19,3 мл 0,05140 моль/л раствора комплексона III. На титрование 20,0 мл анализируемого раствора в присутствии мурексиды затрачено 16,3 мл того же раствора комплексона III. Рассчитайте массовые доли MgCO_3 и CaCO_3 в известняке.

248. Навеска известняка массой 10,0000 г растворена в HCl , количественно перенесена в мерную колбу вместимостью 100,00 мл, раствор доведен водой до метки. На титрование 20,0 мл полученного раствора в присутствии эриохромового черного Т израсходовано 19,3 мл 0,5140 моль/л раствора комплексона III. На титрование другой порции раствора (объем 20,0 мл) в присутствии мурексиды затрачено 6,3 мл того же раствора комплексона III. Рассчитайте массовые доли карбонатов кальция и магния в анализируемом известняке.

249. Раствор, содержащий Ca^{2+} и помещен в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и разбавлен водой до метки. На титрование 20,0 мл полученного раствора в присутствии эриохромового черного Т затрачено 18,5 мл 0,01020 моль/л раствора комплексона III. На титрование такой же порции раствора с индикатором мурексидом израсходовано 8,2 мл того же раствора комплексона III. Рассчитайте массу Ca^{2+} и Mg^{2+} в исходном растворе.

250. В мерную колбу вместимостью 200,0 мл помещена навеска $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 1,1256 г и растворена в воде. К 20,0 мл полученного раствора прибавлено 25,0 мл 0,01238 моль/л раствора комплексона III. На титрование избытка комплексона III затрачено 9,1 мл 0,01015 моль/л раствора ZnSO_4 . Вычислите массовую долю Mg^{2+} в кристаллогидрате сульфата магния.

251. Для приготовления стандартного раствора MgCl_2 навеска MgO массой 0,1065 г растворена в HCl , перенесена в мерную колбу вместимостью 250,0 мл, добавлена вода до метки. На титрование 20,0 мл полученного раствора затрачено 19,8 мл раствора комплексона III. Найдите молярную концентрацию титранта (г/л).

252. Для определения Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе NaCl взяты две пробы (объем по 10,0 мл) и разбавлены водой до 100,0 мл. На титрование Ca^{2+} в первой пробе в щелочной среде израсходовано 15,3 мл 0,01895 моль/л раствора комплексона III (индикатор мурексид). На титрование Ca^{2+} и Mg^{2+} во второй пробе в присутствии эриохромового черного Т затрачено 22,4 мл

того же раствора комплексона III. Вычислите массовые концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} в анализируемом растворе NaCl (г/л).

253. Навеска $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ перенесена в мерную колбу вместимостью 200,0 мл и растворена в воде. На титрование 20,0 мл полученного раствора израсходовано 8,6 мл раствора комплексона III. Вычислите молярную концентрацию и титр по CaO раствора комплексона III.

254. Навеска CaCO_3 массой 0,1002 г растворена в HCl . После добавления аммонийного буферного раствора на титрование израсходовано 19,9 мл раствора комплексона III. Найдите молярную концентрацию и титр по кальцию раствора комплексона III.

255. Рассчитайте массу навески препарата, содержащего 35 % кальция, чтобы на титрование расходовалось не более 20,0 мл 0,1000 моль/л раствора комплексона III.

256. На титрование 20,0 мл воды в присутствии аммонийного буферного раствора и эриохромового черного Т затрачено 19,2 мл 0,05000 моль/л раствора комплексона III. После добавления к такой же порции воды раствора NaOH и 12,4 мл того же раствора комплексона III на титрование избытка комплексона III в присутствии мурексида израсходовано 12,2 мл 0,04850 моль/л раствора CaCl_2 . Найдите молярные концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде.

257. Для анализа взято 100,0 мл воды, содержащей Ca^{2+} и Mg^{2+} ; Ca^{2+} осажден в виде оксалата. После отделения осадка на титрование фильтрата израсходовано 2,6 мл 0,04938 моль/л раствора комплексона III. Найдите молярную и массовую концентрацию в анализируемой воде.

258. Навеска препарата $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ массой 24,0000 г помещена в мерную колбу вместимостью 1,0 л и растворена в воде. На титрование 10,0 мл приготовленного раствора израсходовано 10,3 мл раствора комплексона III. Вычислите молярную концентрацию титранта, титр по Fe_2O_3 и CaO .

259. Для титрования 12,5 мл стандартного 0,01000 моль/л раствора CaCl_2 требуется 10,0 мл раствора III. На титрование 25,0 мл водопроводной воды затрачено 10,0 мл того же раствора комплексона III. Рассчитайте массовую концентрацию Ca^{2+} в анализируемой воде (г/л).

260. На титрование раствора нитрата свинца в присутствии пирокатехинового фиолетового израсходовано 15,2 мл 0,02500 моль/л раствора комплексона III. Рассчитайте количество вещества Pb^{2+} в растворе.

261. К 25,0 мл раствора Pb^{2+} добавлено 15,0 мл 0,02000 моль/л раствора комплексона III, избыток комплексона III оттитрован 5,6 мл 0,01500 моль/л раствора сульфата магния. Вычислите массу Pb^{2+} в 250,0 мл раствора.

262. Сколько граммов металлического цинка следует растворить в 100 мл раствора серной кислоты, чтобы на титрование 20 мл полученного раствора расходовался такой же объем 0,2000 моль/л раствора комплексона III?

263. Навеска препарата массой 3,0340 г, содержащего соли железа, после соответствующей пробоподготовки количественно перенесена в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и разбавлена водой до метки. На титрование 20,0 мл полученного раствора затрачено 7,1 мл 0,005000 моль/л раствора комплексона III. Рассчитайте массовую долю железа в анализируемом препарате.

264. К 20,00 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавлено 20,0 мл 0,09940 моль/л раствора комплексона III. На титрование избытка комплексона III затрачено 15,2 мл 0,02000 моль/л раствора ZnCl_2 . Найдите молярную концентрацию и титр раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

265. Для анализа взято 20,0 мл воды, содержащей соединения железа, Fe^{2+} окислено до Fe^{3+} и осаждено в виде гидроксида. Осадок отфильтрован, промыт и растворен в HCl . На титрование полученного раствора затрачено 4,1 мл 0,05050 моль/л раствора комплексона III. Вычислите массовую концентрацию железа в воде (г/л).

266. Навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,2515 г перенесена в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и растворена в воде. К 20,0 мл полученного раствора добавлен избыток раствора комплексоната магния. На титрование полученной смеси затрачено 17,7 мл 0,05085 моль/л раствора комплексона III. Рассчитайте массовую долю кристаллогидрата хлорида бария в анализируемом препарате.

267. При удалении накипи с поверхности теплоэнергетического оборудования образуется раствор, содержащий комплексонаты Fe^{3+} и Cu^{2+} . Полученный раствор (50,0 мл) обработан концентрированной азотной кислотой при нагревании (разрушение комплексов), помещен в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и разбавлен водой до метки. К 25,0 мл раствора добавлен раствор аммиака, образовавшийся гидроксид железа отфильтрован и растворен в HCl . На титрование раствора FeCl_3 с индикатором сульфосалициловой кислотой затрачено 10,9 мл 0,01095 моль/л раствора комплексона III. На титрование фильтрата, содержащего CuCl_2 , в присутствии индикатора ПАР [4-(2-пиридилазо)резорцин] израсходовано 14,2 мл того же раствора комплексона III. Рассчитайте массовые концентрации Fe^{3+} и Cu^{2+} в анализируемом растворе (г/л).

268. Вычислите массу навески препарата, содержащего 40 % цинка, после растворения которой в HCl и отделения мешающих компонентов на титрование 1/5 части раствора затрачено 20,0 мл 0,0500 моль/л раствора комплексона III.

269. После растворения в воде навески препарата Na_2CO_3 массой 0,2458 г к полученному раствору добавлено 20,0 мл 0,04500 моль/л раствора MgSO_4 . Избыток MgSO_4 оттитрован 15,0 мл раствора комплексона III, 1,25 мл которого эквивалентны 1 мл раствора MgSO_4 . Рассчитайте массовую долю Na_2CO_3 в анализируемом препарате.

270. К 100,0 мл сточной воды добавлен раствор BaCl_2 ; осадок BaSO_4 отфильтрован, промыт, растворен в 30,0 мл 0,02503 моль/л раствора

комплексона III. Избыток комплексона III оттитрован 15,0 мл 0,02497 моль/л раствора MgCl_2 . Найдите массовую концентрацию сульфатов в сточной соде (г/л).

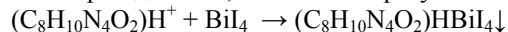
271. Для определения сульфатов в рассоле к 5,0 мл рассола добавлено 20,0 мл 0,1024 моль/л раствора BaCl_2 . Раствор разбавлен водой до метки в мерной колбе вместимостью 250,0 мл, осадок отфильтрован. На титрование 50,0 мл фильтрата, содержащего избыток BaCl_2 , израсходовано 5,0 мл 0,07822 моль/л раствора комплексона III. Вычислите массовую концентрацию сульфатов в рассоле (г/л).

272. К 10,0 мл раствора пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ добавлен спиртовой раствор CaO_2 осадок $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ отфильтрован и растворен в воде. На титрование полученного раствора в присутствии эриохромового черного Т и аммонийного буферного раствора затрачено 15,3 мл 0,09918 моль/л раствора комплексона III. Вычислите массовую концентрацию пиридина в растворе (г/л).

273. Миндальная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONCOOH}$ осаждена в виде комплекса $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONCOO}]_2$. Осадок отфильтрован и растворен в воде. На титрование Cu^{2+} в присутствии мурексиды затрачено 20,3 мл 0,01000 моль/л раствора комплексона III. Рассчитайте массу миндальной кислоты в анализируемой пробе.

274. Навеска препарата массой 0,5200 г, содержащего гидрохлорид хинина $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$, перенесена в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и разбавлена водой до метки. Из 20,0 мл полученного раствора осажден комплекс $\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OCH}_3)_x$ в присутствии смеси ацетона и бензола. Осадок отфильтрован, растворен в аммиаке. На титрование Si^{2+} израсходовано 10,8 мл 0,05000 моль/л раствора комплексона III. Найдите массовую долю хинина в анализируемом препарате.

275. Навеска препарата кофеина $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ массой 0,4882 г перенесена в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и растворена в воде. К 20,0 мл полученного раствора добавлено 25,0 мл 0,02000 моль/л раствора KBiI_4 . Раствор подкислен, выпавший в результате реакции



осадок отфильтрован, фильтрат разбавлен водой до 40,0 мл. На титрование избытка Bi^{3+} в 20,0 мл полученного раствора затрачено 19,9 мл 0,01000 моль/л раствора комплексона III. Рассчитайте массовую долю кофеина в анализируемом препарате.

2.5 Построение кривых комплексонометрического титрования

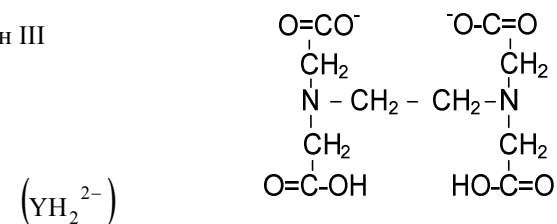
Комплексонометрия используется для определения ионов металлов. В качестве титранта используют комплексон III. Кривая титрования в комплексонометрии – это зависимость отрицательного логарифма

концентрации металла рМе от объема или эквивалентной доли прилитого титранта.

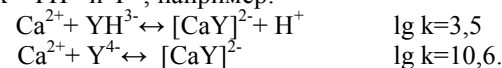
2.5.1 Влияние среды в комплексонометрии

Прежде чем определиться с возможным составом комплекса, образующегося в ходе химической реакции, необходимо учесть не только справочные данные о константах устойчивости, но и кислотность среды, в которой лигандообразующие кислоты (или продукты их диссоциации) вступают в реакцию комплексообразования.

Комплексон III



ЭДТА образует наиболее устойчивые комплексы, находясь в двух формах - YH^{3-} и Y^{4-} , например:



Для всех металлов наблюдается резкое увеличение устойчивости их комплексов с ЭДТА при увеличении степени ее диссоциации и снижении концентрации протонов в растворе.

Динамику изменения устойчивости, образуемых ЭДТА комплексов, в зависимости от pH (табл. 2.1), можно охарактеризовать уравнением вида:

$$k_y = \alpha \cdot k,$$

где k_y и k – условная и справочная константы устойчивости;

α – коэффициент (параметр устойчивости), характеризующий влияние кислотности раствора на устойчивость комплекса и долю протонированного аниона Y^{4-} .

Равновесная концентрация Y^{4-} -ионов в растворе, непосредственно вступающих в реакцию комплексообразования к ионами металла, зависит от pH раствора, концентрации комплексона (C_k) и значений констант диссоциации ЭДТА (k_i):

$$[\text{Y}^{4-}] = \alpha \cdot C_k$$

Наиболее эффективно использование ЭДТА в качестве титранта-комплексообразователя в щелочной области.

Таблица 2.1

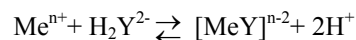
Влияние pH раствора на параметр устойчивости комплексов ЭДТА

pH	0	1	2	3	4	5
α	$7.9 \cdot 10^{-22}$	$7.2 \cdot 10^{-18}$	$3.7 \cdot 10^{-14}$	$2.3 \cdot 10^{-11}$	$3.6 \cdot 10^{-9}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$

pH	6	7	8	9	10	11	12
α	$2.24 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0.0054	0.0521	0.355	0.846	0.982

2.5.2 Алгоритм построения кривой титрования

1. Записывают уравнение реакции



Комплексон III взаимодействует с катионом металла в молярном отношении как 1:1. Поэтому для расчетов используются молярные концентрации.

2. Рассчитывают эквивалентный объем титранта

$$V_{\text{экв.А}} = \frac{C_{\text{Me}}^0 \cdot V_{\text{Me}}}{C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^0}$$

3. Подготавливают табл. 2.2.

Таблица 2.2.

Образец оформления таблицы

экв. % В	V_B , мл	$V_A + V_B$, мл	Состав раствора	Уравнения для расчёта $[\text{Me}^{n+}]$, моль/л	pMe
1	2	3	4	5	6

В столбцах 5-6 выбирают один из вариантов согласно заданию.

4. Пересчитывают константу устойчивости с учетом табл. 2.1.

$$k_y = \alpha \cdot k$$

5. Рассчитывают объемы титранта в промежуточных точках

6. Определяют состав раствора в отдельных точках титрования

7. Записывают приближенные формулы для расчета $[\text{Me}^{n+}]$ или $[\text{An}^{n-}]$.

Под An^{n-} подразумевают ту форму ЭДТА, в которую превращается титрант, попадая в раствор с определенным значением pH, т.е. YH_4 , YH_3^- , YH_2^{2-} , YH^{3-} , Y^{4-} . Известно, что показатель константы диссоциации характеризует значение pH, при котором диссоциация исходной формы вещества протекает на 50%. Например, для ЭДТА, $\text{p}k_3=6.2$ и $\text{p}k_4=10.3$. Это

означает, что при попадании в раствор с pH в диапазоне от 6.2 до 10.3 единиц, титрант будет находиться преимущественно в виде YH^{3-} .

До ТЭ в титруемом растворе избыток ионов металла

$$[\text{Me}^{n+}] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}; \quad [\text{An}^{n-}] = \frac{k_n \cdot C_k}{[\text{Me}^{n+}]},$$

где k_n – условная константа нестойкости, обратная по величине k_y .

В ТЭ в растворе комплекс $[\text{MeY}]^{n-}$ с концентрацией $[\text{An}^{n-}]$

$$[\text{Me}^{n+}] = \sqrt{k_n \cdot C_k}; \quad [\text{An}^{n-}] = [\text{Me}^{n+}]$$

После ТЭ в растворе избыток титранта с концентрацией $[\text{Y}^-]$

$$[\text{Me}^{n+}] = \frac{k_n \cdot C_k}{[\text{An}^{n-}]}; \quad [\text{An}^{n-}] = \frac{C_B \cdot V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}$$

Под таблицей приводят расчет pMe или pAn в заданных точках на кривой. Заполняют таблицу.

8. По данным таблицы строят кривую титрования в координатах pMe-экв.% В.

Наиболее эффективным инструментом для заполнения таблиц и построения графиков по ним является программа из пакета Microsoft Office – EXCEL.

9. Проводят анализ кривой титрования, который включает

- Оценку величины скачка титрования
- Выбор индикатора.

Пример 1. По приближенным формулам рассчитайте $[\text{Fe}^{2+}]$ и pFe в моменты титрования вещества А, когда к нему прилито 0, 50, 99, 100, 101, 150% эквивалентного количества комплексона III при pH=9. Постройте кривую комплексонометрического титрования.

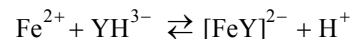
А – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; $V_A = 25$ мл; $C_A = 0,01$ М

В – YH^{3-} (преимущественная форма ЭДТА, образующаяся после попадания в раствор при pH=9); $C_B=0.02$ моль/л.

Продукт реакции: $[\text{FeY}]^{2-}$; справочное значение $\lg k = 14,6$.

Решение. Поскольку комплексон III взаимодействует с любыми ионами металлов в соотношении 1:1 и pH раствора, при котором проходит реакция комплексообразования, поддерживается на уровне 9 единиц, имеем, согласно табл. 2.1: $\alpha = 0,0521$.

$$k_y = \alpha \cdot k \quad k_y = 10^{14,6} \cdot 0,0521 = 2,07 \cdot 10^{13} \quad \text{или} \quad \lg k_y = 13,32 \quad \text{или} \quad k_n = 10^{-13,32}$$



$$V_{\text{экв.А}} = \frac{0,01 \cdot 25}{0,02} = 12,5 \text{ л}$$

Прилито 0% титранта (исходный раствор)

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л} \quad p\text{Fe}^{2+} = 2$$

Прилито 50% титранта

В растворе избыток титруемого вещества Fe^{2+} .

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = \frac{0,01 \cdot 25 - 0,02 \cdot 6,25}{25 + 6,25} = 0,004 \text{ моль/л} \quad p\text{Fe}^{2+} = 2,4$$

Прилито 99% титранта

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_A \cdot V_A \cdot 1}{100 \cdot (V_A + V_B)} = \frac{0,01 \cdot 25 \cdot 1}{100 \cdot 37,375} = 6,69 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \quad p\text{Fe}^{2+} = 4,17$$

100%. В растворе только комплекс $[\text{FeY}]^{2-}$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \sqrt{k_H \cdot C_K}$$

$$C_K = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,01 \cdot 25}{37,5} = 0,00667 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \sqrt{10^{-13,32} \cdot 0,00667} = 1,82 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} \quad p\text{Fe}^{2+} = 7,74$$

101%. В растворе комплекс $[\text{FeY}]^{2-}$ и избыток титранта (YH^{3-})

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{k_H \cdot C_K}{[\text{Y}^-]}$$

$$[\text{YH}^{3-}] = \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_A + V_B}$$

$$C_K = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,01 \cdot 25}{37,625} = 6,64 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{YH}^{3-}] = \frac{12,625 \cdot 0,02 - 0,01 \cdot 25}{37,625} = \frac{0,2525 - 0,25}{37,625} = 6,64 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{10^{-13,32} \cdot 6,64 \cdot 10^{-3}}{6,64 \cdot 10^{-5}} = 4,94 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$p\text{Fe}^{2+} = 12 - \lg 4,94 = 11,31$$

В табл.2.3 сведены результаты расчета кривой титрования.

Таблица 2.3

Оценка параметров кривой титрования

% экв. В	V_B , мл	$V_{\text{р-ра}}$, мл	Состав раствора	Расчетная формула	$p\text{Fe}^{2+}$
0	-	25	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ остаток	$[\text{Fe}^{2+}] = C_A$	2
50	6,25	31,25	Fe^{2+}	$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B}$	2,4
99	12,375	37,375	-“-	-“-	4,17
100	12,5	37,5	$[\text{FeY}]^{2-}$	$[\text{Fe}^{2+}] = \sqrt{k_H \cdot C_K}$	7,74
101	12,625	37,625	избыток YH^{3-}	$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{k_H \cdot C_K}{[\text{Y}^-]}$	11,31
150	18,75	43,75	-“-	-“-	13,0

150%. Аналогично 101%. $C_K = \frac{0,01 \cdot 25}{43,75} = 5,71 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

$$[\text{YH}^{3-}] = \frac{18,75 \cdot 0,02 - 0,01 \cdot 25}{43,75} = \frac{0,375 - 0,25}{43,75} = 0,00286 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{10^{-13,32} \cdot 5,71 \cdot 10^{-3}}{0,00286} = 9,87 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л} \quad p\text{Fe}^{2+} = 13,0$$

Вид кривой комплексонометрического титрования представлен на рис.2.1.

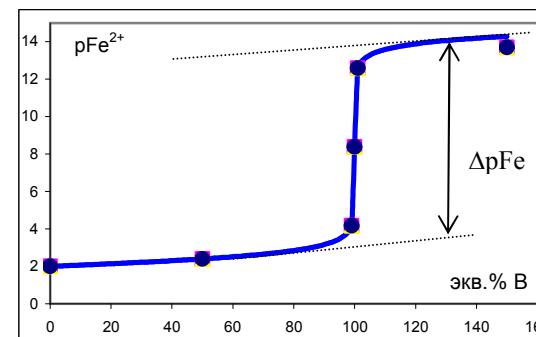


Рис. 2.1 Кривая титрования раствора Fe^{2+} ($C_A=0,01 \text{ М}$; $V_A=25 \text{ мл}$) раствором YH^{3-} ($C_B=0,02 \text{ М}$)

Анализ кривой:

Скачок титрования по методу касательных составляет примерно 10 ед. рFe, т.е. концентрация ионов железа в растворе, содержащем избыток ЭДТА, при рН=9, уменьшается на десять порядков (с 10^{-2} до 10^{-12} моль/л).

Индикатор для определения ТЭ – хром темно-синий, его константа устойчивости комплекса с металлами значительно ниже, чем у ЭДТА, поэтому в ТЭ наблюдается переход окраски малиновая – синяя, свидетельствующая о практически полном связывании Fe^{2+} титрантом.

Раздельное определение металлов в пробе.

Значительный разброс в устойчивости комплексов $[\text{MeY}]^{n-4}$ делает возможным использовать комплексон III в качестве титранта в нейтральных и даже кислых средах. Это особенно важно, когда необходимо раздельное определение металлов в пробе.

Кривая титрования в оксидиметрии – это зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от объема или эквивалентной доли прилитого титранта.

2.5.3 Задачи для самостоятельного решения

276-300. По приближенным формулам рассчитайте $[\text{Me}^{n+}]$ и pMe^{n+} в моменты титрования вещества А, когда к нему прилито 0, 50, 99, 100, 101, 150% эквивалентного количества комплексона III. Постройте кривую титрования в координатах pMe^{n+} - экв.%В и проведите ее анализ.

№	Титруемое вещество, А	рН среды	V_A , мл	C_A , моль/л	C_B , моль/л
276	AgNO_3	8.0	25	0,1512	0,3392
277	SnCl_2	2.0	25	0,2012	0,4441
278	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	11.0	25	0,3056	0,3122
279	CoCl_3	1.0	25	0,1001	0,1341
280	BaCl_2	5.0	25	0,2058	0, 4982
281	CoCl_2	9.0	25	0,1503	0, 3393
282	FeCl_3	2.0	25	0,2065	0, 4445
283	CaCl_2	12.0	25	0,3015	0,3121
284	CuSO_4	4.0	25	0,1018	0,1346
285	ZnCl_2	5.0	25	0,2011	0, 4984
286	AgNO_3	6.0	25	0,1332	0,1355
287	SnCl_2	4.0	25	0,2072	0, 4277
288	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	10.0	25	0,3176	0,3442
289	CoCl_3	2.0	25	0,1231	0,1378

290	BaCl_2	5.0	25	0,2178	0, 4671
291	CoCl_2	9.0	25	0,1053	0, 3437
292	FeCl_3	4.0	25	0,2115	0, 4253
293	CaCl_2	11.0	25	0,3215	0,3431
294	CuSO_4	4.0	25	0,1218	0,15431
295	ZnCl_2	3.0	25	0,2151	0,2755
296	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	6.0	25	0,1282	0,2123
297	NiCl_2	10.0	25	0,2122	0,2882
298	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	5.0	25	0,3246	0,3252
299	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2.0	25	0,1441	0,1551
300	HgCl_2	7.0	25	0,2018	0,2982

3. Оксидиметрия

Оксидиметрия (окислительно-восстановительное титрование) – группа методов количественного анализа, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций, т.е. реакций с переносом электронов.

Различают окислительное титрование (титрант – окислитель, определяют восстановители – соединения $\text{Sn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, иодиды, сульфиты, арсениты, нитриты и др.) и восстановительное (титрант – восстановитель, определяют окислители – соединения $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$, хроматы, дихроматы, хлор, бром, йод, гипохлориты, хлораты, броматы, H_2O_2 и др.).

Требования к реакциям окислительно-восстановительного титрования:

- реакции должны быть необратимыми и протекать до конца, реальный потенциал редокс-пары должен быть на 0,4-0,5 В выше, чем реальный потенциал редокс-пары восстановителя;
- реагирующие вещества должны взаимодействовать быстро, иногда требуется применение катализатора или повышение температуры;
- реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены;
- в ходе титрования должна достаточно хорошо определяться точка эквивалентности (с индикатором или без него).

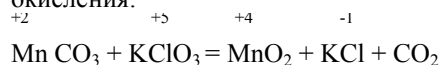
3.1 Уравнивание окислительно-восстановительных реакций

Для составления окислительно-восстановительных реакций используются несколько методов. Наиболее часто используются – «метод электронного баланса» и «метод ионно-электронного баланса» (или «метод полуреакций»).

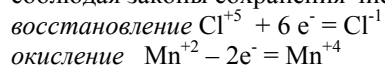
Метод электронного баланса используют для подбора коэффициентов в уравнениях реакций между веществами, не находящимися в водном растворе, а также между веществами в водном растворе, если эти вещества и продукты реакции - неэлектролиты. Уравнивание базируется на гипотетических степенях окисления.

Алгоритм уравнивания следующий:

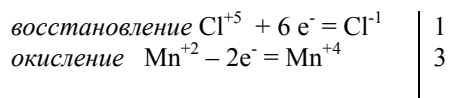
а) составляют схему реакции, т.е. записывают формулы реагентов и продуктов; находят элементы, которые повышают и понижают свои степени окисления, и выписывают их отдельно с указанием степеней окисления:



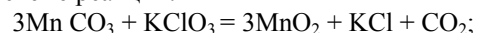
б) составляют уравнения процессов восстановления и окисления, соблюдая законы сохранения числа атомов и зарядов в них:



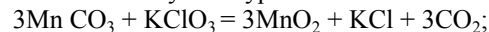
в) подбирают множители (за вертикальной чертой) так, чтобы число принятых электронов в процессе восстановления было равным числу отданных электронов в процессе окисления:



г) проставляют (по найденным множителям) стехиометрические коэффициенты в схеме реакции:



д) уравнивают числа атомов тех элементов, которые не изменяют своей степени окисления и получают уравнение химической реакции:

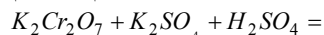


е) проводят проверку закона сохранения по числу атомов кислорода.

Метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций) используют для определения продуктов реакции и подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водном растворе при участии ионов сильных электролитов. В аналитической химии он находит наибольшее применение.

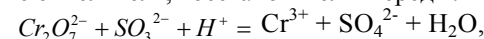
Алгоритм уравнивания, если продукты реакции заранее известны:

а) Для взаимодействующих веществ

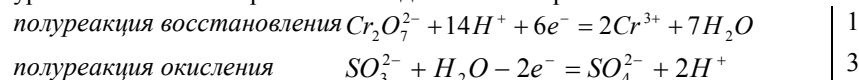


записывают схему реакции в ионном виде, указывая только те ионы (для сильных электролитов) или формульные единицы (для слабых

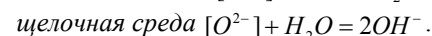
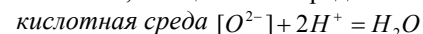
электролитов, твердых веществ и газов), которые принимают участие в реакции в качестве окислителя, восстановителя и среды:



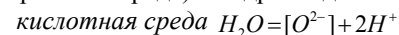
(здесь $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - окислитель, SO_3^{2-} - восстановитель H^+ - кислотная среда); б) записывают одну под другой электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления и подбирают дополнительные множители для уравнивания числа принятых и отданных электронов:



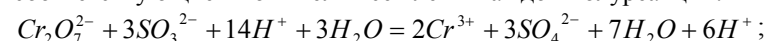
Примечание: часто ион-окислитель и продукт его восстановления отличаются по содержанию кислорода (сравните $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+}). Поэтому при составлении уравнений полуреакций в них включают пары: $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ - для кислотной среды и $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ - для щелочной среды. Оксид-ионы, потерянные окислителем, не могут существовать в свободном виде в растворе; они (ниже показаны в квадратных скобках, т.к. это условно существующие в растворе частицы) соединяются в кислотной среде с катионами H^+ , а в щелочной среде - с молекулами H_2O :



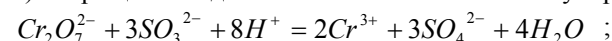
Аналогично, недостаток оксид-ионов в формульной единице восстановителя по сравнению с продуктом его окисления (например, SO_3^{2-} и SO_4^{2-}) компенсируется добавлением молекул воды (в кислотной и нейтральной среде) и гидроксид-ионов (в щелочной среде):



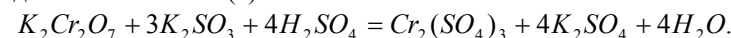
в) составляют ионно-молекулярное уравнение реакции, умножая на соответствующие множители все члены каждой полуреакции:



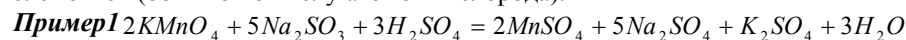
г) сокращают подобные члены в ионно-молекулярном уравнении:

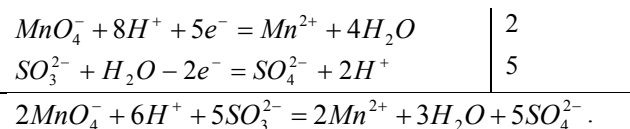


д) в случае необходимости составления молекулярного уравнения, переносят коэффициенты в молекулярное уравнение реакции и подбирают коэффициенты для веществ, отсутствующих в ионном уравнении, т. е. дополняют запись (а).

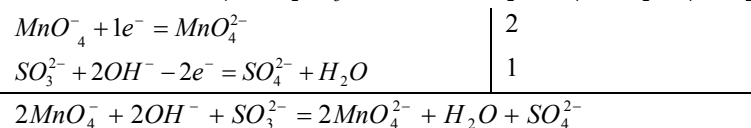


е) проводят проверку соблюдения закона сохранения по числу атомов элементов (обычно по числу атомов кислорода).





Пример 2. $2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$



Подбор коэффициентов проводят только после определения функций исходных веществ (окислитель, восстановитель, среда).

Не следует заучивать наизусть уравнения полуреакций и реакций. Следует запоминать формы существования окислителей, восстановителей и продуктов их превращения в данной среде.

Например: перманганат-ион MnO_4^- :

- в кислотной среде переходит в катион Mn^{2+} ,
- в щелочной среде - в манганат-ион MnO_4^{2-} ,
- в нейтральной среде - в оксид марганца(IV) MnO_2 (тв.).

Схемы большого числа полуреакций приведены в учебниках и справочниках, например, в Справочнике по аналитической химии под редакцией Ю.Ю.Лурье, «Стандартные окислительные потенциалы по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода при 25°С». Справочник по аналитической химии поможет написать уравнение реакции, если продукты реакции Вам не известны.

Алгоритм составления уравнения реакции с использованием справочных таблиц полуреакций:

а) определяем среду протекания реакции (исходя из постановки задачи) - нейтральная, кислая или основная;

б) определяем среди реагентов возможный окислитель и находим по справочнику возможные для него полуреакции; выписываем их потенциалы протекания (Е ок.);

в) определяем возможный восстановитель; для него, также как для окислителя, выписываем потенциалы (Е восст.);

г) подбираем пару полуреакций таким образом, чтобы соблюдалось условие термодинамической вероятности протекания окислительно-восстановительного процесса, т.е. чтобы значение ЭДС химической реакции было больше 0,4-0,5:

ЭДС = Е ок. - Е восст. ≥ 0,4-0,5 В;

д) осуществляем уравнивание по описанному ранее методу полуреакций.

Пример 3. Составьте уравнение окисления HBr раствором $KMnO_4$ в кислой среде. Определите молярные массы эквивалентов (Мэк.) окислителя и восстановителя.

Решение: потенциальный окислитель – MnO_4^- - ион;

в кислой среде протекает полуреакция: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$;

$E_{298(ок.)}^0 = 1,51$ В.

Для восстановителя Br^- -иона возможны следующие превращения:

а) $Br^- + 3H_2O - 6e^- \rightarrow BrO_3^- + 6H^+$, $E_{BrO_3^-/Br^-}^0 = 1,45$ В;

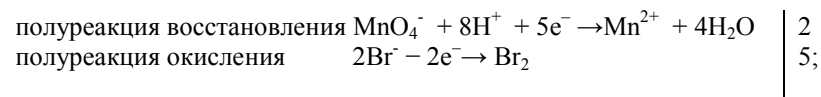
б) $Br^- + H_2O - 2e^- \rightarrow HBrO + H^+$, $E_{HBrO_3/Br^-}^0 = 1,34$ В;

в) $2Br^- - 2e^- \rightarrow Br_2$, $E_{Br_2/2Br^-}^0 = 1,087$ В;

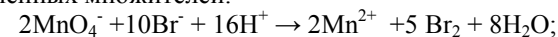
В присутствии окислителя MnO_4^- - иона возможно направление реакции с образованием Br_2 , т.к. ему соответствует ЭДС больше 0,4 В:

ЭДС = Е ок. - Е восст. = 1,51 – 1,087 = 0,423 В;

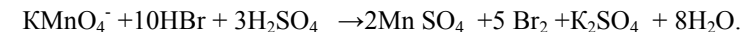
Записываем полуреакции совместно и подбираем множители:



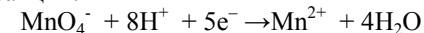
Составляем суммарное ионно-молекулярное уравнение реакции с учетом полученных множителей:



Составляем молекулярное уравнение и проверяем соблюдение закона сохранения:

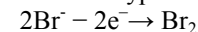


Молярные массы эквивалентов в реакциях окисления-восстановления определяются как частное от деления молярной массы на число отданных или принятых электронов в полуреакции. Например, в соответствии с уравнением полуреакции:



одна молекулярная форма окислителя $KMnO_4$ принимает 5 электронов (фактор эквивалентности $f_{экв.}(KMnO_4) = 1/5$), поэтому молярная масса эквивалента окислителя равна: $M(1/5 KMnO_4) = 1/5M(KMnO_4) = 158,03/5 = 31,61$ г/моль.

В соответствии с уравнением полуреакции:



одна молекулярная форма восстановителя HBr отдает 1 электрон (фактор эквивалентности $f_{экв.}(HBr) = 1$), поэтому молярная масса эквивалента восстановителя равна: $M(HBr) = 80,912$ г/моль.

3.1.1 Задачи для самостоятельного решения

Запишите уравнения следующих реакций и определите молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя:

301. $(NH_4)_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
302. $H_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
303. $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
304. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
305. $KMnO_4 + H_2SO_4 + KNO_2 \rightarrow$
306. $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
307. $MnO_4^- + H_2O_2 = MnO_2 \downarrow + \dots \rightarrow$
308. $MnO_4^- + H^+ + Cl^- \rightarrow$
309. $H_2O_2 + H^+ + I^- \rightarrow$
310. $MnO_4^- + H^+ + H_2S \rightarrow$
311. $MnO_4^- + H^+ + NO_2^- \rightarrow$
312. $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
313. $FeSO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
314. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + K_2SO_3 \rightarrow$
315. $Cr_2O_7^{2-} + H^+ + SO_3^{2-} \rightarrow$

3.2 Приготовление растворов заданной концентрации в оксидиметрии

Пример 1. Опишите приготовление по точной навеске 100,0 мл 0,1000 М раствора двухводного кристаллогидрата щавелевой кислоты для использования в качестве установочного вещества в перманганометрии. Рассчитайте концентрацию полученного раствора первичного стандарта, если практическая масса навески составила 0,5858 г.

Решение: Полуреакция $C_2O_4^{2-} - 2e^- \rightarrow 2CO_2$. Рассчитывают массу кристаллогидрата

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = C(1/2H_2C_2O_4) \cdot V_{\text{к}} \cdot M(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \\ = \frac{0,1000 \cdot 100,0 \cdot 126,06/2}{1000} = 0,6306 \text{ г.}$$

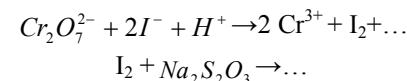
Навеску, взятую на аналитических весах, количественно (т.е. без потерь), переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, добавляют до половины дистиллированной воды и растворяют, затем доводят объем раствора в колбе до метки, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают.

Рассчитывают концентрацию полученного раствора по формуле:

$$C(1/2H_2C_2O_4) = \frac{m_{\text{практ.}} \cdot C_{\text{теор.}}}{m_{\text{теор.}}} = \frac{0,5858 \cdot 0,1000}{0,6003} = 0,09294 \text{ моль / л}$$

Пример 2. Вычислите массу навески $K_2Cr_2O_7$, которую нужно взять для установления титра раствора $Na_2S_2O_3$ с молярной концентрацией эквивалентов 0,1 моль/л (вторичный стандартный раствор), если располагают мерной колбой на 200,0 мл и пипеткой на 10,0 мл, и стремятся к тому, чтобы на титрование выделившегося йода затрачивалось не более 25 мл $Na_2S_2O_3$.

Решение: Для процесса косвенного титрования, протекающего согласно схеме:



рассчитывают требуемую концентрацию $K_2Cr_2O_7$:

В соответствии с полуреакцией: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$C(1/6 K_2Cr_2O_7) = C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) / V_{\text{п}} = 0,1 \cdot 25 / 10 = 0,25$ моль/л,

$m(K_2Cr_2O_7) = C(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V_{\text{к}} = 0,2500 \cdot 49,031 \cdot 0,2000 = 2,452$ г.

Пример 3. Опишите приготовление 500 мл приблизительно 0,05 М раствора пятиводного кристаллогидрата тиосульфата натрия,

Решение. В соответствии с полуреакцией $2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-}$

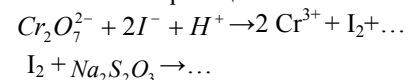
Рассчитывают массу кристаллогидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$:

$$m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = C(Na_2S_2O_3) \cdot V_{\text{к}} \cdot M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,05 \cdot 0,5 \cdot 248 = 6,2 \approx 6 \text{ г.}$$

Описание: около 6 г кристаллогидрата взвешивают на теххимических весах, переносят в любую емкость для приготовления раствора и добавляют с помощью мерного цилиндра 500 мл дистиллированной воды.

Пример 4. Определите молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия (титранта), если на титрование аликвотных проб раствора первичного стандарта дихромата калия объемом 10,0 мл и концентрации $C(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,1125$ моль/л расходовалось в среднем 9,55 мл раствора $Na_2S_2O_3$.

Решение: Раствор $Na_2S_2O_3$ стандартизируют методом йодометрического титрования по стандартному раствору установочного вещества – дихромата калия. Схема реакций:



Для косвенного определения:

$$C(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) = C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3), \text{ отсюда}$$

$$C(Na_2S_2O_3) = C(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) / V(Na_2S_2O_3) = 0,1125 \cdot 10,0 / 9,55 = 0,1178 \text{ моль/л}$$

Пример 5. Опишите приготовление 1 л раствора перманганата калия молярной концентрации эквивалентов 0,05М из концентрированного раствора с плотностью $\rho(KMnO_4) = 1,1$ /мл для титрования в кислой среде. Рассчитайте концентрацию полученного раствора $KMnO_4$, если на титрование 10,0 мл стандартного раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ с концентрацией 0,05125 М расходуется 8,25 мл раствора $KMnO_4$.

Решение: Концентрированному раствору перманганата калия плотности $\rho(KMnO_4) = 1,1$ г/мл соответствует молярная концентрация $C(KMnO_4) \approx 0,63$ моль/л, или $C(1/5 KMnO_4) = 5 \cdot C(KMnO_4) = 5 \cdot 0,63 = 3,15$ моль/л.

Рассчитывают количество моль-эквивалентов, которое должно содержаться в приготавливаемом растворе объемом 1л: $n(1/5 KMnO_4) = C(1/5 KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) = 0,05 \cdot 1 = 0,05$ моль. В концентрированном растворе $KMnO_4$ в 1000 мл, т.е. в 1 л, содержится 3,15 моль-эквивалентов. Необходимый объем концентрированного раствора найдем из пропорции:

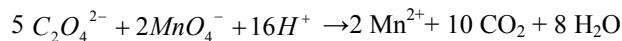
$$1000 \text{ мл } KMnO_4, \rho = 1,1 \text{ г/мл} \rightarrow 3,15 \text{ н } (1/5 KMnO_4)$$

$$V KMnO_4 (\rho = 1,1 \text{ г/мл}) = ? \leftarrow 0,05 \text{ н } (1/5 KMnO_4), \text{ откуда}$$

$$V KMnO_4 (\rho = 1,1 \text{ г/см}^3) = 1000 \cdot 0,05 / 3,15 = 15,9 \text{ мл} \approx 16 \text{ мл.}$$

Концентрированный раствор перманганата калия объемом ≈ 16 мл отмерить мерным цилиндром, перелить в емкость для приготовления раствора и затем добавить дистиллированной воды до общего объема 1 литр.

Раствор перманганата калия стандартизуют, титруя горячий подкисленный раствор оксалата аммония. Расчет проводят исходя из закона эквивалентов:



$$C(1/2(NH_4)_2C_2O_4) \cdot V_{\text{п}} = C(1/5 KMnO_4) \cdot V(KMnO_4), \text{ отсюда}$$

$$C(1/5 KMnO_4) = C(1/2(NH_4)_2C_2O_4) \cdot V_{\text{п}} / V(KMnO_4) = 0,05125 \cdot 10,0 / 8,25 = 0,06212 \text{ моль/л}$$

3.2.1 Задачи для самостоятельного решения

316. Опишите приготовление по точной навеске определённого объема раствора заданной молярной концентрации эквивалентов двухводного кристаллогидрата щавелевой кислоты для использования в оксидиметрии. Рассчитайте концентрацию полученного раствора первичного стандарта, если известна практически полученная масса навески.

Вариант	Объем раствора, мл	Молярная концентрация эквивалентов, моль/л	Практически полученная масса навески, г
1	2	3	4
1(11)	250,0 (100,0)	0,05000	0,5958(0,3556)
2(12)	200,0(150,0)	0,1000	1,2256(0,9876)
3(13)	100,0(200,0)	0,05000	0,3356(0,7654)
4(14)	250,0(100,0)	0,1000	0,9978(0,4567)
5(15)	200,0(150,0)	0,05000	0,6578(0,5432)
6(16)	100,0(200,0)	0,05000	0,3500(0,7654)
7(17)	250,0(100,0)	0,1000	0,9654(0,5678)
8(18)	200,0(150,0)	0,05000	0,5525(0,4567)
9(19)	100,0(200,0)	0,1000	0,6655(0,4345)
10(20)	200,0(100,0)	0,05000	0,5566

317. Вычислите массу навески $K_2Cr_2O_7$, которую нужно взять для установления титра раствора $Na_2S_2O_3$ (вторичный стандартный раствор) с молярной концентрацией эквивалентов $C_{\text{экв.}}(Na_2S_2O_3)$, если располагают мерной колбой заданного в таблице объема и пипеткой на 10,0 мл, и стремятся к тому, чтобы на титрование выделившегося йода затрачивалось не более 25 мл $Na_2S_2O_3$.

Вариант	Объем раствора, мл	$C_{\text{экв.}}(Na_2S_2O_3)$, моль/л
1(11)	250,0 (100,0)	0,05000
2(12)	200,0(150,0)	0,1000
3(13)	100,0(200,0)	0,05000
4(14)	250,0(100,0)	0,1000

5(15)	200,0(150,0)	0,05000
6(16)	100,0(200,0)	0,05000
7(17)	250,0(100,0)	0,1000
8(18)	200,0(150,0)	0,05000
9(19)	100,0(200,0)	0,1000
10(20)	200,0(100,0)	0,05000

318. Опишите приготовление 500 мл 0,05 М раствора пятиводного кристаллогидрата тиосульфата натрия. Опишите стандартизацию полученного раствора тиосульфата натрия, если на титрование аликвотных проб раствора первичного стандарта дихромата калия объемом 10,0 мл и концентрации $C(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,08765$ моль/л расходуется в среднем 9.55 мл раствора $Na_2S_2O_3$.

Вариант	Объем раствора, мл	Молярная концентрация эквивалентов, моль/л	Практически полученная масса навески, г
1(11)	250,0 (100,0)	0,05000	0.5958(0,3556)
2(12)	200,0(150,0)	0,1000	1,2256(0,9876)
3(13)	100,0(200,0)	0,05000	0,3356(0,7654)
4(14)	250,0(100,0)	0,1000	0,9978(0,4567)
5(15)	200,0(150,0)	0,05000	0,6578(0,5432)
6(16)	100,0(200,0)	0,05000	0,3500(0,7654)
7(17)	250,0(100,0)	0,1000	0,9654(0,5678)
8(18)	200,0(150,0)	0,05000	0,5525(0,4567)
9(19)	100,0(200,0)	0,1000	0,6655(1,2345)
10(20)	200,0(100,0)	0,05000	0,5566

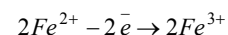
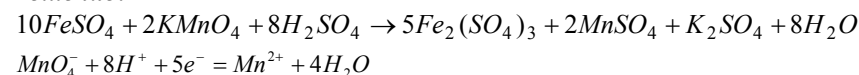
3.3 Окислительно-восстановительное титрование

В окислительно-восстановительной титриметрии используются все приемы титрования: прямое, косвенное, обратное. Основы этих методов рассмотрены в разделе 1.3 пособия.

Рассмотрим примеры решения задач в окислительно-восстановительной титриметрии.

Пример 1. Навеску руды массой 2,1330 г растворили в серной кислоте, перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл. Содержащееся в пробе железо восстановили до Fe^{2+} и затем оттитровали 10,0 мл анализируемого раствора раствором перманганата калия эквивалентной концентрации 0,1117 моль/л, которого потребовалось 17,20 мл. Найти массовую долю Fe в руде.

Решение:



По формуле прямого титрования масса железа в навеске составляет:

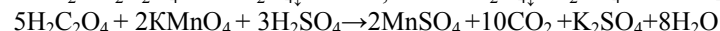
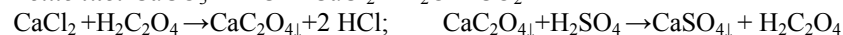
$$m(Fe) = C(1/5 KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M_{\text{экв}}(Fe) = 0,1117 \cdot 17,20 \cdot 10^{-3} \cdot 55,85 \cdot 100,0 / 10,0 = 1,073 \text{ г.}$$

Массовая доля железа в руде:

$$W(Fe) = 1,073 : 2,133 = 0.5030 \text{ или } 50,30\%.$$

Пример 2. Навеска 0,1602 г известняка была растворена в хлороводородной кислоте, после чего Ca^{2+} осадили в виде оксалата кальция CaC_2O_4 . Промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте и оттитровали 20,75 мл раствора $KMnO_4$, титр которого по $CaCO_3$ равен 0,006020 г/мл. Рассчитать массовую долю $CaCO_3$ в известняке.

Решение: $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$



Концентрация $KMnO_4$ в данном случае выражена через титр по определяемому веществу, т.е. 1 мл раствора $KMnO_4$ соответствует 0,006020 г $CaCO_3$.

Объему $KMnO_4$, израсходованному на титрование, соответствует:

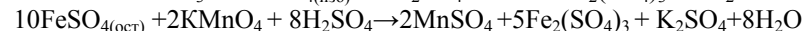
$$m(CaCO_3) = 0,006020 \cdot 20,75 \text{ г.}$$

Массовая доля $CaCO_3$ в известняке составит:

$$W(CaCO_3) = 0,006020 \cdot 20,75 : 0,1602 \cdot 100 = 77,97\%.$$

Пример 3. К 2,50 мл раствора $KClO_3$ прибавлено 25,00 мл 0,1200 М раствора $FeSO_4$, избыток которого оттитровали 5,00 мл раствора $KMnO_4$, молярной концентрации эквивалентов 0,1100 моль/л. Рассчитайте массовую долю $KClO_3$ в растворе, если плотность раствора 1,020 г/мл.

Решение: $KClO_3 + 6FeSO_4(\text{изб}) + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$



В данной реакции ClO_3^- реагирует по схеме:

$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ т.е. $Z = 6$ и следовательно Мэкв. (KClO_3) = $M(1/6 \text{KClO}_3) = 20,41$ г/моль.

Всего к раствору KClO_3 прибавлено $n_{\text{ж}}(\text{FeSO}_4) = 0,1200 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3}$ моль, из них с KMnO_4 прореагировало $n(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1100 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3}$ моль. Следовательно в растворе содержится $n_{\text{экв.}}(\text{KClO}_3) = 0,1200 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} - 0,1100 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} = 2,45 \cdot 10^{-3}$ моль.

Тогда: $m(\text{KClO}_3) = n_{\text{экв.}}(\text{KClO}_3) \cdot \text{Мэкв.}(\text{KClO}_3) = 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 20,41 = 0,05002$ г.

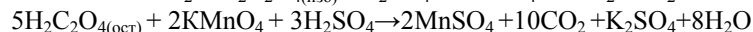
Массовая доля KClO_3 составит $\omega(\text{KClO}_3) = m(\text{KClO}_3) / V_p \cdot 100 = 0,0502 / (2,5 \cdot 1,02) \cdot 100 = 1,96\%$.

Массу KClO_3 можно рассчитать в одно действие по формуле обратного титрования:

$$m(\text{KClO}_3) = (C_{\text{эк}}(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) - C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)) \cdot M_{\text{экв.}}(\text{KClO}_3) / 1000 = (0,1200 \cdot 25,00 - 0,1100 \cdot 5,00) \cdot 20,41 / 1000 = 0,05002 \text{ г.}$$

Пример 4. Какую навеску вещества с массовой долей 75% MnO_2 нужно взять для анализа, чтобы после взаимодействия этой навески с 30 мл 0,1075 эквивалентного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, избыток этой кислоты мог быть оттитрован 5,0 мл раствора KMnO_4 (1 мл KMnO_4 соответствует 1,025 мл используемого раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Решение. $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{изб}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



Так как 1 мл KMnO_4 эквивалентен 1,025 мл $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, то 5 мл этого раствора эквивалентны 5 · 1,025 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Таким образом, на реакцию с MnO_2 израсходовано (30,00 – 5 · 1,025) мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

$n(1/2 \text{MnO}_2) = (30,00 - 5 \cdot 1,025) \cdot 0,1075 \cdot 10^{-3} = 2,674 \cdot 10^{-3}$ моль. Следовательно, в растворе содержится $m(\text{MnO}_2) = n(1/2 \text{MnO}_2) \cdot M(1/2 \text{MnO}_2) = 45,5 \cdot 2,674 \cdot 10^{-3} = 0,1217$ г.

Так как данная масса соответствует 75% от искомой навески, искомая навеска будет равна $0,1217 / 0,75 = 0,1622$ г.

3.3.1 Задачи для самостоятельного решения

319. Вычислите массовую долю $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в техническом препарате щавелевой кислоты, если навеску массой 0,2003 г оттитровали 29,30 мл раствора KMnO_4 , 1,00 мл которого эквивалентен 0,006023 г Fe.

320. Из 1,4500 г технического Na_2SO_3 приготовили 200 мл раствора. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 16,20 мл раствора I_2 с молярной концентрацией эквивалентов 0,05000 моль/л. Определить массовую долю Na_2SO_3 в образце.

321. Какую навеску руды, содержащей около 60% Fe_2O_3 , следует взять для анализа, если после соответствующей обработки на титрование полученной соли железа (II) расходовалось бы около 20 мл 0,02 М KMnO_4 ?

322. Рассчитайте навеску вещества (г), содержащего 0,3% серы, чтобы на титрование полученного из нее H_2S потребовалось около 10,0 мл раствора. I_2 с молярной концентрацией эквивалентов 0,05 моль/л.

323. Сколько граммов H_2O_2 содержится в пробе, если при титровании израсходовано 14,50 мл раствора KMnO_4 , 1,00 мл которого эквивалентен 0,08376 г Fe?

324. Навеску 5,1250 г пергидроля растворили в мерной колбе емкостью 500,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 37,43 мл 0,02125 М KMnO_4 . Вычислите массовую долю H_2O_2 в образце.

325. Навеску образца массой 0,1012 г, содержащую 99,98 % Fe, растворили в H_2SO_4 без доступа воздуха и оттитровали 0,02154 М KMnO_4 . Сколько миллилитров KMnO_4 израсходовали на титрование?

326. Вычислите массовую долю железа в руде, если после растворения 0,7100 г руды и восстановления железа до Fe^{2+} , на титрование израсходовали 48,06 мл KMnO_4 (1,00 мл KMnO_4 эквивалентен 0,006721 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

327. Определить массовую долю Sn в бронзе, если на титрование раствора, полученного растворением 0,9122 г бронзы, израсходовано 15,73 мл I_2 с эквивалентной концентрацией 0,03523 моль/л.

328. Навеску руды массой 1,7950 г перевели в раствор, восстановили железо до Fe^{2+} и довели объем раствора до 250,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 18,65 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром 0,002857 г/мл. Вычислите массовую долю Fe в образце.

329. К навеске технического Na_2SO_3 массой 1,5000 г после растворения прибавили 100,0 мл 0,0500 М раствора I_2 . На титрование избытка I_2 израсходовали 40,00 мл раствора, в 200,0 мл которого содержится 2,4820 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определите массовую долю Na_2SO_3 в образце.

330. К 25,00 мл раствора, содержащего H_2S , прибавили 50,00 мл раствора I_2 с эквивалентной концентрацией 0,01960 моль/л., избыток I_2 оттитровали 11,00 мл 0,02040 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько граммов H_2S содержалось в 1 л исследуемого раствора?

331. Рассчитайте навеску образца, содержащего около 65% MnO_2 , чтобы после взаимодействия с 50,0 мл 0,05215 М раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ избыток кислоты оттитровывался бы 25 мл раствора KMnO_4 (1,00 мл раствора KMnO_4 эквивалентен 1,035 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

332. К раствору, содержащему 0,1510 г технического KClO_3 , прилили 100,0 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с эквивалентной концентрацией 0,09852 моль/л. Избыток $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали 48,60 мл раствора KMnO_4 с эквивалентной

концентрацией 0,05320 моль/л. Вычислите массовую долю KClO_3 в образце.

333. Навеску 0,2000 г руды, содержащей MnO_2 , обработали 25,00 мл $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии H_2SO_4 . На титрование не вошедшего в реакцию избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовали 21,15 мл раствора KMnO_4 с эквивалентной концентрацией 0,02255 моль/л. Найдите массовую долю Mn в руде, если на титрование 25,00 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовали 44,55 мл раствора KMnO_4 .

334. Вычислите массовую долю MnO_2 в природном пиролюзите, если образец массой 0,4356 г обработали разбавленной H_2SO_4 , содержащей 0,6233 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и избыток $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали 26,25 мл раствора KMnO_4 с эквивалентной концентрацией 0,1125 моль/л.

335. Сколько граммов кальция содержится в 250,0 мл раствора CaCl_2 ? После прибавления к 25,00 мл этого раствора 40,00 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с эквивалентной концентрацией 0,1110 моль/л и отделения образовавшегося осадка CaC_2O_4 , на титрование не вошедшего в реакцию $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовали 15,20 мл раствора KMnO_4 с эквивалентной концентрацией 0,05200 моль/л?

336. К раствору KClO_3 прибавили 50,00 мл 0,1048 н. раствора FeSO_4 , избыток которого оттитровали 20,00 мл 0,09450 н. KMnO_4 . Сколько граммов KClO_3 содержалось в растворе?

337. К кислому раствору KI прибавили 20,00 мл раствора KMnO_4 с эквивалентной концентрацией 0,1133 моль/л, и выделившийся I_2 оттитровали 25,90 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать эквивалентную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

338. Рассчитайте навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чтобы на титрование выделившегося после его взаимодействия с избытком KI , израсходовать 32,45 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с титром по I_2 равным 0,01270 г/мл.

339. Из 25,00 мл раствора свинец осадил в виде PbCrO_4 . Осадок отфильтровали, промыли, растворили в кислоте и добавили избыток KI . На титрование выделившегося I_2 израсходовали 31,50 мл 0,1010 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать концентрацию свинца в растворе.

340. Навеску 0,2600 г технического CuCl растворили в избытке подкисленного раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. На титрование образовавшегося Fe^{2+} израсходовали 20,18 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с эквивалентной концентрацией 0,1200 моль/л. Найти массовую долю CuCl в образце.

341. Серу из навески угля массой 0,1906 г перевели в SO_2 . Газ уловили разбавленным раствором крахмала и оттитровали 20,45 мл 0,01044 М раствора I_2 . Рассчитайте массовую долю серы в угле.

342. К 25,00 мл раствора KI прибавили KIO_3 и кислоту. На титрование выделившегося I_2 израсходовали 30,00 мл 0,1048 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите молярную концентрацию раствора KI .

343. К 25,00 мл раствора KI прилили разбавленную HCl и 10,00 мл 0,05000 М раствора KIO_3 . Выделившийся I_2 отогнали, к охлажденному раствору прибавили избыток KI , который вступил в реакцию с оставшимся KIO_3 . На титрование выделившегося I_2 израсходовали 21,14 мл 0,1008 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите молярную концентрацию первоначального раствора KI .

344. Рассчитайте массовую долю меди в руде, если из навески 0,6215 г руды медь перевели в раствор в виде Cu^{2+} , при добавлении к этому раствору KI выделился I_2 , на титрование которого израсходовали 18,23 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}} = 0,006208$ г/мл).

345. К подкисленному раствору H_2O_2 прибавили избыточное количество KI и несколько капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ как катализатора. Выделившийся I_2 оттитровали 22,40 мл 0,1010 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько граммов H_2O_2 содержалось в растворе?

346. К пробе раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавили избыток KI , и выделившийся I_2 оттитровали 48,80 мл 0,1000 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержалось в пробе раствора?

347. Навеску 4,8900 г технического FeCl_3 растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. К 25,00 мл раствора в кислой среде добавили KI . Выделившийся I_2 оттитровали 32,10 мл 0,09230 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите массовую долю FeCl_3 в образце.

348. Из навески известняка массой 0,1862 г, растворенной в HCl , ионы Ca^{2+} осадил в виде CaC_2O_4 . Промытый осадок растворили в разбавленной H_2SO_4 и оттитровали 22,15 мл раствора KMnO_4 ($T_{\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3} = 0,005820$ г/мл). Рассчитайте массовую долю CaCO_3 в известняке.

349. Из 3,2057 г сплава осадил свинец в виде PbCrO_4 . Действием на осадок кислоты и KI выделили I_2 , на титрование которого израсходовали 9,15 мл 0,1028 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте массовую долю Pb в сплаве.

350. Навеску массой 0,2000 г руды, содержащей MnO_2 , обработали концентрированной HCl . Образовавшийся при реакции хлор отогнали и поглотили раствором KI . Выделившийся I_2 оттитровали 42,50 мл 0,05200 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите массовую долю MnO_2 в руде.

351. Сколько граммов HCl содержится в 200,0 мл раствора соляной кислоты, если на титрование I_2 , выделенного из 20,00 мл избытком смеси ($\text{KIO}_3 + \text{KI}$), израсходовали 18,25 мл 0,01954 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте массу йода в анализируемом растворе, если на его титрование затрачено 19,30 мл 0,1120 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

352. При титровании 25,00 мл раствора йода израсходовано 22,15 мл 0,1313 М раствора тиосульфата. Рассчитайте молярную и массовую концентрации раствора йода.

353. Рассчитайте массу Mn^{2+} в растворе, если на его титрование до MnO_2 в слабощелочной среде затрачено 21,20 мл рабочего раствора KMnO_4 ,

эквивалентная концентрация которого при использовании в кислой среде составляет 0,1010 моль/л.

354. Рассчитайте количество иодата калия в растворе, если после замещения его на I_2 действием избытка KI и кислоты, на титрование затрачено 21,45 мл 0,1010 М раствора $Na_2S_2O_3$.

355. К смеси, содержащей избыток иодида и иодата калия, добавили 25,00 мл раствора серной кислоты. Выделившийся йод оттитрован 21,35 мл 0,2513 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте титр серной кислоты по гидроксиду калия.

356. Путем соответствующей обработки 4,500 г сплава, содержащего свинец, получен осадок $PbCrO_4$. Осадок растворили в кислоте и добавили избыток KI. На титрование выделившегося йода затрачено 12,50 мл 0,0912 М раствора тиосульфата натрия. Вычислить массовую долю свинца в сплаве.

357. Для определения содержания серы в стали навеску массой 4,00 г выжигали в трубчатой печи в токе кислорода. Выделившийся SO_2 поглотили водным раствором крахмала и сразу титровали раствором йода. При этом затрачено 1,60 мл раствора йода с титром 0,00660 г/мл. Вычислите массовую долю серы в стали.

358. Рассчитайте массовую долю меди в руде по следующим данным: из 0,1200 г руды медь после ряда операций переведена в раствор в виде Cu^{2+} ; при добавлении к этому раствору иодида калия выделился йод, на титрование которого пошло 13,80 мл тиосульфата натрия с титром по меди 0,006500 г/мл.

3.4 Построение кривых титрования в оксидиметрии

Расчет равновесий при протекании окислительно-восстановительных реакций позволяет количественно оценить изменение окислительно-восстановительного потенциала раствора с помощью уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где n – количество электронов участвующих в полуреакции окисления- восстановления $Ox + ne \rightleftharpoons Red$;

$[Ox]/[Red]$ - отношение равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм;

E^0 – стандартный окислительный потенциал этой пары.

Алгоритм построения кривой титрования:

1. Записывают уравнение реакции, используя метод ионно-электронного баланса
2. Рассчитывают эквивалентные концентрации реагирующих веществ

В Red-Ox системах эквивалентные концентрации определяются умножением молярной концентрации на число принятых или отданных электронов.

Приведенные в условиях задач концентрации реагентов – молярные. Именно они используются в уравнении Нернста. В то же время в закон эквивалентов для вычисления объема титранта, необходимого для достижения точки эквивалентности, подставляют молярные концентрации эквивалентов.

3. Рассчитывают эквивалентный объем титранта

4. Подготавливают табл.3.1

Таблица 3.1

Образец оформления таблицы

экв. % В	V_B , мл	$V_A + V_B$, мл	Состав раствора	Уравнения для расчёта E	E, В
1	2	3	4	5	6

5. Рассчитывают объемы титранта в промежуточных точках

6. Определяют состав раствора в промежуточных точках титрования

7. Рассчитывают по приближенным формулам потенциал редокс системы в каждой точке.

До ТЭ в титруемом растворе избыток ионов титруемого компонента, т.е. в растворе одновременно находятся в легко определяемых количествах окисленная и восстановленная форма определяемого вещества. Записав уравнение Нернста для данной окислительно-восстановительной пары и найдя равновесные концентрации форм рассчитывают E системы. Поскольку под знаком логарифма находится отношение равновесных концентраций, то вместо их абсолютных значений в формулу можно подставлять пропорциональную им величину, например, % оттитрованного и % оставшегося вещества.

В ТЭ расчет ведут по функции вида

$$E = \frac{n_1 \cdot E_{Ox_A/Red_A}^0 + n_2 \cdot E_{Ox_B/Red_B}^0}{n_1 + n_2},$$

где n_1 и n_2 – количество электронов участвующих в полуреакциях для компонентов А и В, соответственно.

После ТЭ в титруемом растворе избыток ионов титранта, поэтому расчет ведем по нему.

Под таблицей приводят расчет потенциала в заданных точках кривой. Заполняют таблицу.

8. По данным таблицы строят кривую титрования в координатах $E - V_B$ или $E - \text{экв.}\% B$.

Наиболее эффективным инструментом для заполнения таблиц и построения графиков по ним является программа из пакета Microsoft Office – EXCEL.

9. Проводят анализ кривой титрования

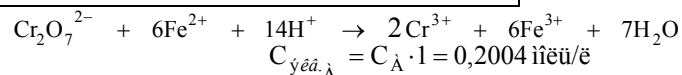
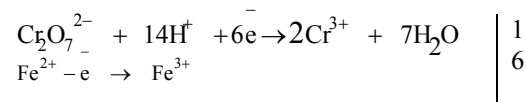
Пример. По уравнению Нернста рассчитайте Red-Ox потенциал раствора (E) в моменты титрования вещества А, когда к нему прилито 0, 50, 99, 100, 101, 150% эквивалентного количества вещества В. Постройте кривую титрования ($E - \text{экв.}\% B$) и проведите ее анализ.

Титруемое вещество (А) – раствор Fe^{2+} ($C_A=0,2004$ моль/л; $V_A=10$ мл)

Титрант (В) – раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($C_B=0,01667$ моль/л)

Среда – кислая, $\text{pH}=0$ ($[\text{H}^+]=1$ моль/л).

Уравнения реакции:



$$C_{\text{Fe}^{2+}} = C_B \cdot 6 = 0,01667 \cdot 6 = 0,1002 \text{ моль/л}$$

Согласно закону эквивалентов: $V_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_A}{C_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{0,2004 \cdot 10}{0,1002} = 20 \text{ мл}$

где $V_{\text{Fe}^{2+}}$ – объем титранта, необходимый для достижения ТЭ.

Расчеты кривой титрования представлены в табл.3.2

Таблица 3.2.

Кривая титрования соли железа (II) дихроматом калия в кислой среде.

экв. % В	V_B , мл	V_A+V_B , мл	Состав раствора	Расчетная формула для E	E, В
1	2	3	4	5	6
0	0	10	Fe^{2+} , Fe^{3+} (следы)	$E^0_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	0,534
50	10	20	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	$E^0_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	0,771

Продолжение табл.3.2

1	2	3	4	5	6
99	19,8	29,8	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	$E^0_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	0,888
100	20	30	Cr^{3+} , Fe^{3+}	$\frac{n_1 \cdot E^0_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} + n_2 \cdot E^0_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{2\text{Cr}^{3+}}}}{n_1 + n_2}$	1,276
101	20,2	30,2	Fe^{3+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$E^0_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}} + \frac{0.059}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$	1,360
150	30	40	Fe^{3+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$E^0_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}} + \frac{0.059}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$	1,506

0%

Исходный раствор Fe^{2+} . Так как контакт с кислородом воздуха очевиден, небольшая часть Fe^{2+} -ионов (количество зависит от времени контакта) будет окислена до Fe^{3+} . В ситуациях, когда концентрация компонента четко не определяется и находится на уровне следовых количеств, принимают значение 10^{-5} моль/л. Поскольку в растворе легко рассчитывается только одна Red-Ox пара - ионы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, то потенциал системы до точки 100% определяется соотношением их концентраций:

$$E = E^0_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 0.77 + 0.059 \cdot \lg \frac{[10^{-5}]}{[0.1]} = 0.534 \text{ В}$$

50%. В точке 50% - концентрации окисленной и восстановленной форм равны $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$, $\lg 1=0$.

$$E = 0.77 + 0.059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.77 \text{ В}$$

99%. В растворе Red-Ox пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Концентрация каждой формы составляет:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_B + V_A} = \frac{0.1002 \cdot 19.8}{29.8} = 6.658 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_B + V_A} = \frac{0.2004 \cdot 10 - 0.1002 \cdot 19.8}{29.8} = 6.72 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$E = 0.77 + 0.059 \cdot \lg \frac{6.658 \cdot 10^{-2}}{6.72 \cdot 10^{-4}} = 0.77 + 0.059 \cdot \lg \frac{99}{1} = 0.888 \text{ В}$$

100% - точка эквивалентности:

Расчет потенциала ведут по формуле:

$$E = \frac{n_1 \cdot E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + n_2 \cdot E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0}{n_1 + n_2} = \frac{1 \cdot 0.77 + 6 \cdot 1.36}{7} = 1.276 \text{ В}$$

101%- в растворе избыток титранта.

В растворе легко рассчитываются концентрации Red-Ox пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_B + V_A} = \frac{0.1002 \cdot 20.2 - 0.2004 \cdot 10}{30.2} = 6.64 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_B + V_A} = \frac{0.2004 \cdot 10}{30.2} = 6.636 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0.059}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E = 1.36 + \frac{0.059}{6} \cdot \lg \frac{6.64 \cdot 10^{-4} / 6 \cdot 1^{14}}{[6.636 \cdot 10^{-2} / 6]^2} = 1.360 \text{ В}$$

150%

Избыток титранта в растворе увеличился:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{0.1002 \cdot 30 - 0.2004 \cdot 10}{40} = 0.0251 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{0.2004 \cdot 10}{40} = 0.0501 \text{ моль/л}$$

$$E = 1.36 + \frac{0.059}{6} \cdot \lg \frac{0.0251 / 6 \cdot 1^{14}}{[0.0501 / 6]^2} = 1.377 \text{ В}$$

Вид кривой титрования представлен на рис. 3.1.

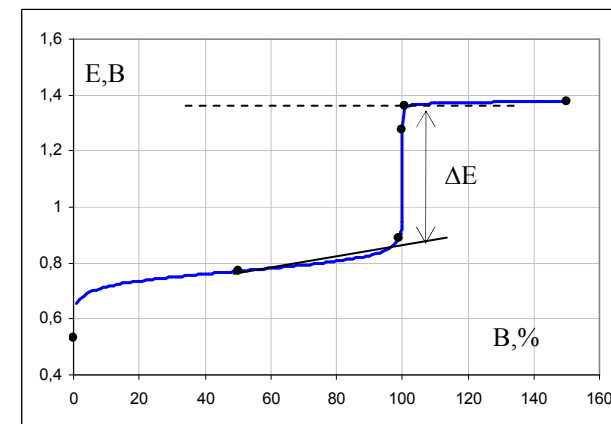


Рис.3.1 Кривая титрования 10 мл 0,2004 М раствора Fe^{2+} 0,01667 М раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде.

Анализ кривой:

Скачок титрования ΔE , измеренный методом касательных составляет примерно 500 мВ.

3.4.1 Задачи для самостоятельного решения

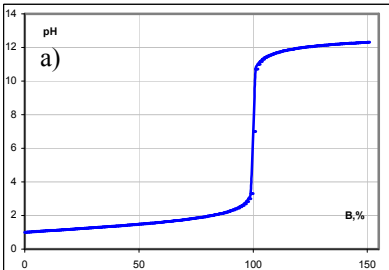
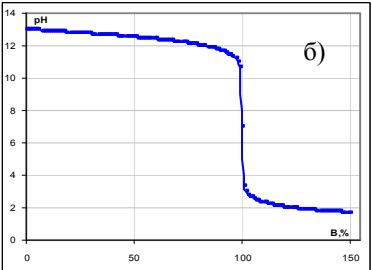
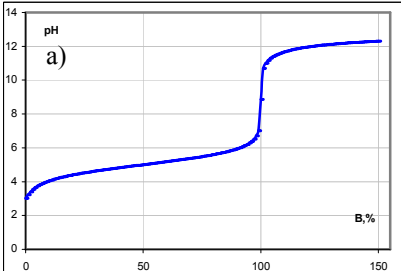
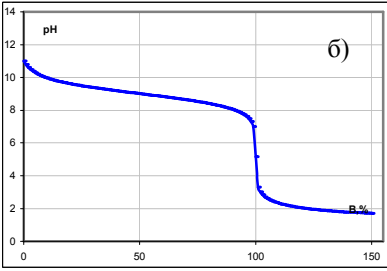
359-383. По уравнению Нернста рассчитайте Red-Ox потенциал раствора (E) в моменты титрования вещества А, когда к нему прилито 0, 50, 99, 100, 101, 150% эквивалентного количества вещества В. Постройте кривую титрования (E - экв.%В) и проведите ее анализ.

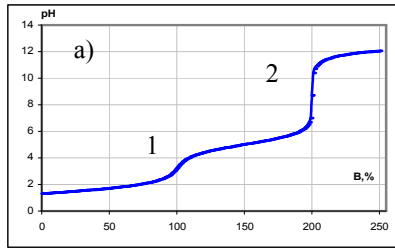
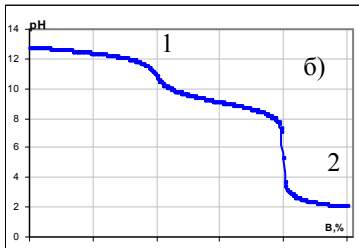
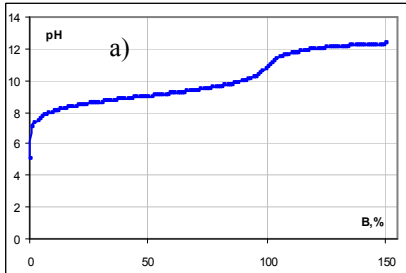
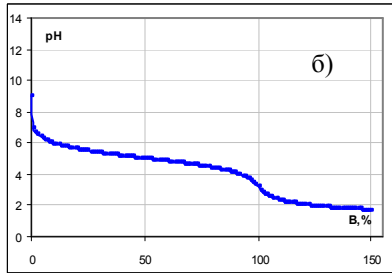
№	Титруемое вещество, А	Титрант, В	pH среды	V_A , мл	C_A , М	C_B , М
1	2	3	4	5	6	7
359.	HCl	KMnO ₄	0	10	0,1504	0,1941
360.	KMnO ₄	HCl	4	15	0,1545	0,16544
361.	KJ	KMnO ₄	1	10	0,0124	0,1752
362.	KMnO ₄	KJ	3	15	0,0523	0,1057
363.	H ₂ C ₂ O ₄	KMnO ₄	2	10	0,0515	0,03265
364.	KMnO ₄	H ₂ C ₂ O ₄	0	15	0,1534	0,1668
365.	FeSO ₄	KMnO ₄	0	10	0,1015	0,1171
366.	KMnO ₄	FeSO ₄	4	15	0,1985	0,2177
367.	K ₂ SO ₃	KMnO ₄	2	10	0,5604	0,5985
368.	KMnO ₄	K ₂ SO ₃	5	15	0,5602	0,8287
369.	KNO ₂	KMnO ₄	0	10	0,1512	0,2398

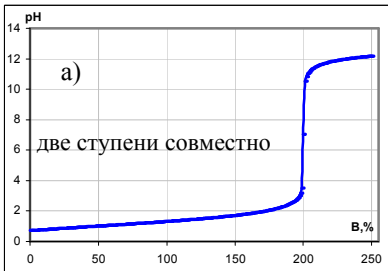
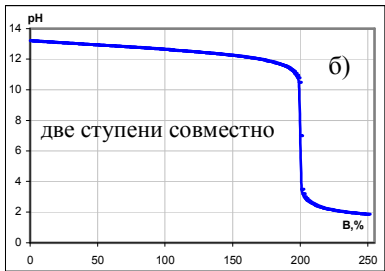
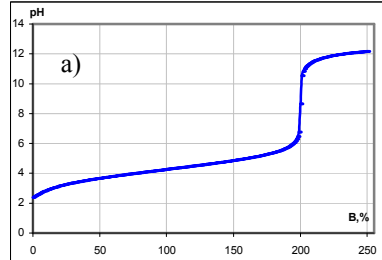
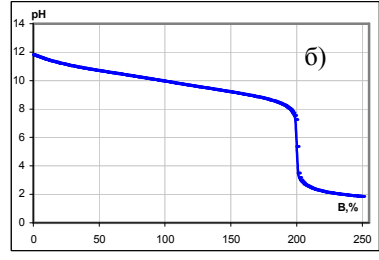
Продолжение табл.

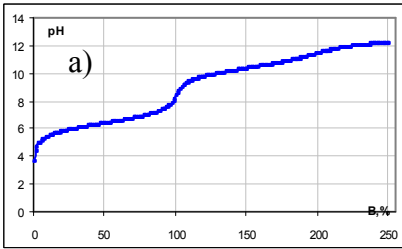
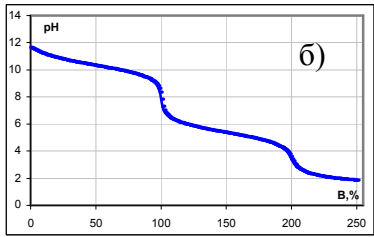
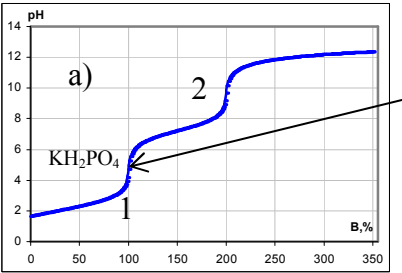
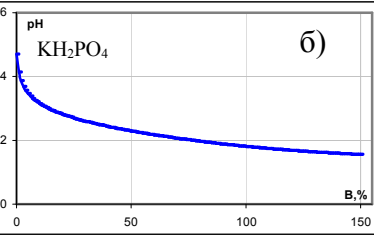
1	2	3	4	5	6	7
370.	KMnO ₄	KNO ₂	4	15	0,1536	0,2394
371.	NaNO ₂	KMnO ₄	2	10	0,2124	0,2447
372.	KMnO ₄	NaNO ₂	1	15	0,2215	0,2449
373.	LiNO ₂	KMnO ₄	5	10	0,3501	0,3625
374.	KMnO ₄	LiNO ₂	3	15	0,3502	0,4527
375.	I ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	0	10	0,1901	0,2341
376.	Na ₂ S ₂ O ₃	I ₂	3	15	0,1902	0,2348
377.	MnSO ₄	KMnO ₄	2	10	0,2623	0,2987
378.	KMnO ₄	MnSO ₄	3	15	0,2614	0,2986
379.	HBr	KMnO ₄	1	10	0,1512	0,1547
380.	H ₂ O ₂	KMnO ₄	2	10	0,4121	0,4752
381.	KNO ₂	KMnO ₄	10	15	0,1212	0,1598
382.	I ₂	SnCl ₂	1	15	0,1154	0,1178
383.	SnCl ₂	I ₂	0	10	0,5623	0,6285

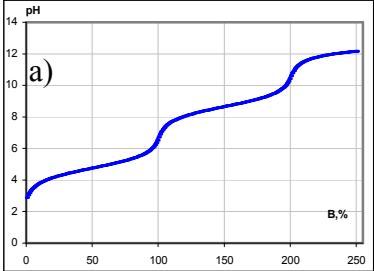
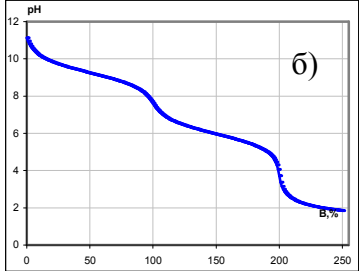
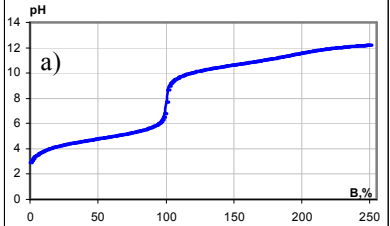
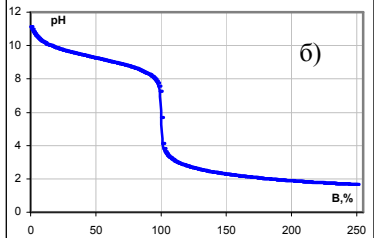
Кривые титрования в методе нейтрализации
Кривые рассчитаны исходя из того, что $C_A^0 = C_B^0 = 0,1$ моль/л

СОСТАВ ИСХОДНЫХ 0,1М РАСТВОРОВ	ВИД КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ	
	Увеличение pH	Уменьшение pH
а) Сильная кислота HCl б) Сильное основание KOH	 а) б) $HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$	 б) а) $KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O$
а) Слабая кислота CH_3COOH , $k=2 \cdot 10^{-5}$ б) Слабое основание NH_4OH , $k=2 \cdot 10^{-5}$	 а) б) $CH_3COOH + KOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O$	 б) а) $NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$

СОСТАВ ИСХОДНЫХ 0,1М РАСТВОРОВ	ВИД КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ	
	Увеличение pH	Уменьшение pH
а) Смесь сильной и слабой одноосновных кислот $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ $k_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2 \cdot 10^{-5}$ б) Смесь сильного и слабого одноосновных оснований $\text{KOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ $k_{\text{NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-5}$	 1) $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$	 1) $\text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
а) Соль образованная слабым основанием и сильной кислотой NH_4Cl $k_{\text{NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-5}$ б) Соль образованная слабой кислотой и сильным основанием CH_3COOK $k_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2 \cdot 10^{-5}$	 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{NH}_4\text{OH}$	 $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{KCl}$

СОСТАВ ИСХОДНЫХ 0,1М РАСТВОРОВ	ВИД КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ	
	Увеличение pH	Уменьшение pH
а) Сильная двухосновная кислота H_2SO_4 б) Сильное двухкислотное основание $\text{Ba}(\text{OH})_2$	 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
а) Смесь слабых одноосновных кислот $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ $\frac{k_{\text{HCOOH}}}{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 10^1$ б) Смесь слабых одноосновных оснований $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ $\frac{k_{\text{CH}_3\text{NH}_2}}{k_{\text{NH}_4\text{OH}}} = 10^{1.4}$	 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HCOOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{HCOOK} + \text{H}_2\text{O}$	 $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

СОСТАВ ИСХОДНЫХ 0,1М РАСТВОРОВ	ВИД КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ	
	Увеличение pH	Уменьшение pH
а) Слабая двухосновная кислота H_2CO_3 $k_1 = 5 \cdot 10^{-7}$ $\frac{k_1}{k_2} = 10^4$ $k_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ б) Средняя соль слабой двухосновной кислоты K_2CO_3 $\frac{k_1}{k_2} = 10^4$		
а) Слабая трехосновная кислота H_3PO_4 $k_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ $\frac{k_1}{k_2} \approx 10^5$ $k_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ $\frac{k_2}{k_3} \approx 10^5$ $k_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ <i>Только два скачка, т.к. $k_3 < 10^{-10}$</i> б) Однозамещенная соль слабой трехосновной кислоты KH_2PO_4 <i>Нет скачка</i>	 1) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KCl}$

СОСТАВ ИСХОДНЫХ 0,1М РАСТВОРОВ	ВИД КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ	
	Увеличение pH	Уменьшение pH
а) Смесь слабых одноосновных кислот $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HBrO}$ $k_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2 \cdot 10^{-5}$ $\frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{HBrO}}} = 10^4$ $k_{\text{HBrO}} = 2 \cdot 10^{-9}$ б) Смесь слабых однокислотных оснований $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_2\text{OH}$ $k_{\text{NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-5}$ $\frac{k_{\text{NH}_4\text{OH}}}{k_{\text{NH}_2\text{OH}}} = 10^{3.3}$ $k_{\text{NH}_2\text{OH}} = 9 \cdot 10^{-9}$		
а) Смесь слабых одноосновных кислот $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HIO}$ $k_{\text{HIO}} = 2 \cdot 10^{-11}$ $\frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{HIO}}} = 10^6$ $k_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.75 \cdot 10^{-5}$ б) Смесь слабых однокислотных оснований $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ $k_{\text{CS}(\text{NH}_2)_2} = 2 \cdot 10^{-11}$ $\frac{k_{\text{NH}_4\text{OH}}}{k_{\text{CS}(\text{NH}_2)_2}} = 10^7$ $k_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.74 \cdot 10^{-5}$	 <i>Второй скачок не проявляется, т.к. $k_{\text{HIO}} < 10^{-10}$</i>	 <i>Второй скачок не проявляется, т.к. $k_{\text{CS}(\text{NH}_2)_2} < 10^{-10}$</i>