

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра аналитической химии

Химические методы анализа

**Учебно-методическое пособие по решению задач
раздела дисциплины «Аналитическая химия
и физико-химические методы анализа»
для студентов-заочников
химико-технологических специальностей**

Минск 2004

УДК 543

Рассмотрено и рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом университета.

Составители: А. Е. Соколовский,
Г. Н. Супиченко

Научный редактор канд. хим. наук,
доцент Е. В. Радион

Рецензенты: доцент кафедры
общей и неорганической химии БГТУ,
канд. хим. наук Т. Л. Залевская;
доцент кафедры аналитической химии
БГУ Н. А. Апостол

В пособии рассматриваются примеры решения задач по химическим методам анализа. Содержатся краткие пояснения теоретического характера, основные формулы и алгоритмы.

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2003 год. Поз. 65.

Для студентов-заочников химико-технологических специальностей.

© Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет», 2004
© Соколовский А. Е., Супиченко Г. Н.,
составление, 2004

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебно-методическое пособие разработано с целью оказания помощи студентам заочного факультета при решении задач контрольных заданий № 1 и № 2 по аналитической химии [1].

В нем даны примеры решения задач из основных разделов контрольных работ. При выборе примеров мы руководствовались опытом проверки заданий. Особое внимание уделяется задачам, в решении которых наиболее часто встречаются ошибки, и задачам, примеры решения которых редко встречаются в рекомендуемой литературе. Напротив, примеры решения тех задач, с которыми студенты практически всегда справляются без ошибок, мы не приводим. В частности, задачи по статистической обработке результатов анализа подробно описаны в пособии [2].

При разборе типовых задач даются краткие пояснения теоретического характера, основные формулы, общие алгоритмы и ход решения. Дать решения задач всех типов, встречающихся в контрольных работах, невозможно. Однако в приведенных примерах содержатся основные элементы решения практически любой задачи.

Значения физико-химических констант, используемых в данном пособии, взяты из справочника [3]. Им же мы рекомендуем пользоваться при выполнении контрольных заданий.

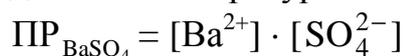
Контрольная работа № 1

1. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ОСАДОК – РАСТВОР

Гетерогенная (неоднородная) система состоит из двух фаз: насыщенного раствора электролита и осадка. В этой системе устанавливается динамическое равновесие:

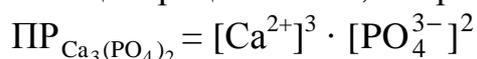


К этой равновесной системе применим закон действия масс, исходя из которого можно сформулировать правило произведения растворимости (ПР): произведение концентраций ионов труднорастворимого электролита в его насыщенном растворе есть величина постоянная при данной температуре:



Если в формуле имеются стехиометрические коэффициенты, то

они входят в уравнение как показатели степени, в которые необходимо возвести концентрации ионов, например:



Произведение растворимости характеризует растворимость вещества: чем больше значение ПР, тем больше растворимость.

При более точных расчетах необходимо вместо концентраций ионов использовать значения активностей, учитывающих электростатические взаимодействия между ионами.

Активности ионов пропорциональны концентрациям:

$$a = f \cdot C.$$

Здесь $f = a/C$ – коэффициент активности, зависящий от концентраций и зарядов всех ионов в растворе, а также от собственного заряда иона. Для нахождения коэффициентов активности сначала рассчитывают ионную силу раствора I по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i z_i^2.$$

Здесь C_i и z_i – молярные концентрации и заряды всех ионов в растворе.

Значение коэффициента активности f_i данного иона можно вычислить по уравнению Дебая и Хюккеля:

$$-\lg f_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{I}, \quad \text{если } I < 0,01;$$

$$-\lg f_i = 0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad \text{если } I < 0,1,$$

или по формуле Дэвиса:

$$-\lg f_i = 0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,1 z_i^2 I, \quad \text{если } I < 0,2.$$

Обычно при решении задач значения коэффициентов активности не рассчитываются. Соответствующие расчеты выполняются, если необходимость их проведения указывается или подразумевается в условии задачи (подраздел 1.1.5 методических указаний [1]).

$$IP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (1,3 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \approx 1,1 \cdot 10^{-11}.$$

1.2. Расчет растворимости осадков в воде

Пример 3 поможет Вам при решении задач № 6–8, 18.

Пример 3. Вычислить растворимость оксалата кальция, массовую концентрацию ионов Ca^{2+} и массу кальция в 100 мл раствора, если произведение растворимости его равно $2,57 \cdot 10^{-9}$.

Решение. Химическое равновесие в насыщенном растворе CaC_2O_4 описывается уравнениями:



$$IP_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]$$

Обозначим растворимость CaC_2O_4 через x моль/л. При диссоциации x молей CaC_2O_4 образуется x молей Ca^{2+} и x молей $C_2O_4^{2-}$. Подставляя эти значения в уравнение произведения растворимости, получим

$$IP_{CaC_2O_4} = x \cdot x = 2,57 \cdot 10^{-9};$$

$$x^2 = 2,57 \cdot 10^{-9};$$

$$x = \sqrt{2,57 \cdot 10^{-9}} = 5,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Чтобы найти растворимость CaC_2O_4 (г/л), необходимо молярную растворимость (моль/л) умножить на молярную массу CaC_2O_4 :

$$5,07 \cdot 10^{-5} \cdot 128,10 \approx 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Чтобы найти массовую концентрацию ионов Ca^{2+} , нужно умножить молярную растворимость на атомную массу Ca^{2+} :

$$5,07 \cdot 10^{-5} \cdot 40,08 \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Массу кальция в 100 мл раствора находим из пропорции:

в 1000 мл раствора – $2 \cdot 10^{-3}$ г кальция;

в 100 мл раствора – x г кальция;

$$x = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 100/1000 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

При решении задач № 9–17 необходимо рассчитать аналогично **примеру 3** концентрацию солей или ионов и затем найти отношение концентраций.

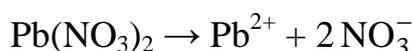
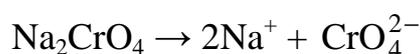
1.3. Задачи на применение условия выпадения осадка

Задачи на условия выпадения осадка бывают двух типов. В **задачах № 19–21** необходимо рассчитать концентрацию ионов, при которой происходит образование осадка, а в **задачах № 22–29** – установить, будет ли выпадать осадок при определенных концентрациях ионов.

Пример 4 поможет Вам при решении **задач № 20–21**.

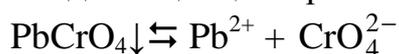
Пример 4. При какой молярной концентрации хромата натрия начнется выпадение осадка из 0,001 М раствора нитрата свинца?

Решение. Составим уравнения диссоциации хромата натрия и нитрата свинца:



Следовательно, молярные концентрации ионов Pb^{2+} и CrO_4^{2-} совпадают с молярными концентрациями солей.

Составим уравнение диссоциации хромата свинца:



$$\text{ПР}_{\text{PbCrO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-14}.$$

Следовательно, $[\text{CrO}_4^{2-}] = \text{ПР}_{\text{PbCrO}_4} / [\text{Pb}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-14} / 0,001 = 1,8 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

$$C_{\text{Na}_2\text{CrO}_4} = [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

При решении **задач № 20–21** необходимо рассчитать концентрацию осадителя, при которой начнется образование каждого осадка, а затем сравнить их между собой.

При решении **задачи № 19** нужно решить систему уравнений для ПР двух малорастворимых соединений и определить отношение концентраций ионов.

Пример 5 поможет Вам при решении **задач № 22–29**.

Пример 5. Выпадет ли осадок при сливании 100 мл фильтрата, оставшегося от осаждения иодида свинца, с 200 мл 0,1 М раствора хромата натрия?

Решение. $\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 1,1 \cdot 10^{-9}.$

Химическое равновесие в насыщенном растворе PbI_2 описывается уравнением



Если растворимость PbI_2 равна x моль/л, то $[\text{Pb}^{2+}] = x$ моль/л, а $[\text{I}^-] = 2x$ моль/л. Следовательно,

$$\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 1,1 \cdot 10^{-9};$$

$$x = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-9} / 4} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

После сливания растворов объем составит

$$V = 100 + 200 = 300 \text{ мл,}$$

а концентрация ионов Pb^{2+} уменьшится:

$$C_{\text{PbI}_2} = 6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 100 / 300 = 2,17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Соответственно уменьшится и концентрация иона CrO_4^{2-} :

$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = 0,1 \cdot 200 / 300 = 0,067 \text{ моль/л.}$$

Для ответа на вопрос о возможности выпадения осадка найдем произведение концентраций (ПС) ионов Pb^{2+} и CrO_4^{2-} и сравним полученное значение с $\text{ПР}_{\text{PbCrO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$:

$$\text{ПС} = 2,17 \cdot 10^{-4} \cdot 0,067 = 1,45 \cdot 10^{-5} > 1,8 \cdot 10^{-14}.$$

Следовательно, осадок выпадет.

1.4. Расчет растворимости осадков в присутствии одноименных ионов

Пример 6 поможет Вам при решении задач № 30–43.

Пример 6. Вычислить концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, к 1 л которого прибавлено:

а) $1 \cdot 10^{-4}$ моля KCl ; б) 0,1 моля KCl .

Решение.

а) Хлорид-ионы образуются при диссоциации хлорида серебра и при диссоциации хлорида калия. Тогда будем иметь:

$$[\text{Ag}^+] \cdot ([\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}) = \text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

Так как $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}}$, то

$$[\text{Ag}^+]^2 + [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}} \cdot [\text{Ag}^+] - 1,56 \cdot 10^{-10} = 0$$

Подставляя значение концентрации KCl и решая квадратное уравнение, получим:

$$[\text{Ag}^+] = -10^{-4} / 2 + \sqrt{10^{-8} / 4 + 1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

б) В данном случае значение $[\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}$ существенно превышает

величину $[Cl^-]_{AgCl}$, поэтому величиной $[Cl^-]_{AgCl}$ можно пренебречь. Тогда будем иметь

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-]_{KCl} = PP_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10};$$

$$[Ag^+] = PP_{AgCl} / [Cl^-]_{KCl} = 1,56 \cdot 10^{-10} / 0,1 = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

1.5. Расчет растворимости осадка в присутствии разноименных ионов (солевой эффект)

Пример 7 поможет Вам при решении задач № 44–50.

Пример 7. Вычислить растворимость хлорида серебра в 0,01 М растворе $Ca(NO_3)_2$.

Решение. При решении данной задачи необходимо учитывать солевой эффект. Запишем PP_{AgCl} с учетом коэффициентов активности:

$$PP_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = C_{Ag^+} \cdot f_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} \cdot f_{Cl^-}.$$

Если обозначить концентрацию хлорида серебра через x моль/л, то можно записать

$$PP_{AgCl} = x^2 \cdot f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-}.$$

Для нахождения коэффициентов активности рассчитаем ионную силу 0,1 моль/л раствора $Ca(NO_3)_2$.

Запишем уравнение диссоциации нитрата кальция:



Следовательно,

$$C(Ca^{2+}) = C(Ca(NO_3)_2)$$

$$C(NO_3^-) = 2 C(Ca(NO_3)_2)$$

Таким образом,

$$I = 1/2 \sum (C_i \cdot z_i^2) = 1/2 (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03 \text{ моль/л.}$$

Коэффициент активности рассчитаем по формуле

$$\lg f = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Рассчитанная величина $f = 0,771$ для однозарядных ионов Ag^+ и Cl^- совпадает. Следовательно,

$$x = \sqrt{PP} / f = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} / 0,771 = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Наибольшее признание из всех известных теорий кислот и оснований получила протолитическая теория Бренстеда и Лоури. Согласно этой теории, кислотно-основные реакции осуществляются за счет переноса протона от кислоты к основанию. Иначе говоря, кислота является донором, а основание – акцептором протонов. Существуют также вещества, способные как отдавать, так и принимать протоны. Они называются амфолитами. В водных растворах сильных одноосновных кислот протолитическое равновесие $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ целиком сдвинуто вправо и концентрация ионов водорода совпадает с концентрацией кислоты. Слабые кислоты и основания в водных растворах диссоциированы лишь частично. На основании анализа равновесий в растворах выводятся основные уравнения для расчета рН.

Расчет рН растворов электролитов проводится по следующим (упрощенным) формулам:

сильных одноосновных кислот

$$pH = - \lg C_{\text{кислоты}} \quad (1)$$

слабых кислот

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{кислоты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоты}} \quad (2)$$

сильных однокислотных оснований

$$pH = 14 + \lg C_{\text{основания}} \quad (3)$$

слабых оснований

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{\text{основания}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{основания}} \quad (4)$$

солей слабых кислот

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кислоты}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \quad (5)$$

солей слабых оснований

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{основания}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \quad (6)$$

буферных растворов, образованных слабой кислотой и ее солью (солью слабой кислоты и сильного или слабого основания)

$$pH = pK_{\text{кислоты}} - \lg(C_{\text{кислоты}} / C_{\text{соли}}) \quad (7)$$

буферных растворов, образованных слабым основанием и ее солью (солью слабого основания и сильной или слабой кислоты)

$$pH = 14 - pK_{\text{основания}} + \lg(C_{\text{основания}} / C_{\text{соли}}) \quad (8)$$

амфолитов (кислых солей)

$$pH = (pK_n + pK_{n+1})/2 \quad (9)$$

2.1. Расчет pH раствора по известным равновесным концентрациям растворенных веществ

При решении задач № 51–94, 97 необходимо провести вычисления в следующей последовательности:

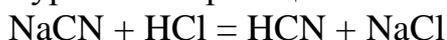
- написать уравнение реакции взаимодействия веществ, при необходимости по ступеням;
- перевести концентрации всех веществ в молярные;
- рассчитать количество молей всех веществ;
- на основании полученных данных определить состав раствора после протекания реакции и выбрать уравнение для расчета pH;
- рассчитать объем раствора после смешения;
- рассчитать концентрации веществ в образовавшемся после смешения растворе;
- вычислить pH раствора.

Примеры 8–9 помогут Вам при решении задач № 51–94, 97.

Пример 8. Вычислить pH раствора, полученного при сливании:

а) 20,0 мл 0,12 М раствора NaCN и 15,0 мл 0,09 М раствора HCl.

Решение. Запишем уравнение реакции



С целью выяснения состава раствора, образовавшегося после сливания, рассчитаем количества веществ в исходных растворах:

$$n_0(\text{NaCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_0(\text{HCl}) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как $n_0(\text{NaCN}) > n_0(\text{HCl})$, то NaCN находится в избытке, следовательно, в образовавшемся после сливания растворе будут находиться NaCN и HCN в следующих количествах:

$$\begin{aligned} n_1(\text{NaCN}) &= n_0(\text{NaCN}) - n_0(\text{HCl}) = 2,4 \cdot 10^{-3} - 1,35 \cdot 10^{-3} = \\ &= 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль}; \end{aligned}$$

$$n_1(\text{HCN}) = n_0(\text{HCl}) = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора (V) составит $20 + 15 = 35$ мл.

Рассчитаем концентрации веществ в растворе:

$$C(\text{NaCN}) = 1,05 \cdot 10^{-3} / 35 \cdot 10^{-3} = 0,03 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{HCN}) = 1,35 \cdot 10^{-3} / 35 \cdot 10^{-3} = 0,039 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (7) для расчета pH буферных растворов:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HCN}} - \lg[C(\text{HCN}) / C(\text{NaCN})] = 9,3 - \lg(0,039/0,03) = 9,18;$$

б) 11,25 мл 0,12 моль/л раствора NaCN и 15,0 мл 0,09 моль/л раствора HCl.

Решение.

$$n(\text{NaCN}) = 11,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$n(\text{HCl}) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Так как $n(\text{NaCN}) = n(\text{HCl})$, то в образовавшемся после сливания растворе будет находиться только $1,35 \cdot 10^{-3}$ моль HCN.

Объем раствора (V) составит $11,25 + 15,0 = 26,25$ мл.

Рассчитаем концентрацию HCN в растворе:

$$C(\text{HCN}) = 1,35 \cdot 10^{-3} / 26,25 \cdot 10^{-3} = 0,051 \text{ моль/л.}$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (2) для расчета pH слабых кислот:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HCN}} - \frac{1}{2} \lg[C(\text{HCN})] = \frac{1}{2} \cdot 9,3 - \frac{1}{2} \cdot \lg(0,051) = 5,3;$$

в) 20,0 мл 0,12 моль/л раствора NaCN и 35,0 мл 0,09 моль/л раствора HCl.

Решение.

$$n_0(\text{NaCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$n_0(\text{HCl}) = 35,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Так как $n_0(\text{HCl}) > n_0(\text{NaCN})$, т. е. в избытке HCl, то в образовавшемся после сливания растворе будут находиться HCl и HCN в следующих количествах:

$$n_1(\text{HCl}) = 35,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09 - 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n_1(\text{HCN}) = 20,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Поскольку сильная кислота HCl подавляет диссоциацию слабой кислоты HCN, то pH определяется только ее концентрацией.

Объем раствора (V) составит $20,0 + 35,0 = 55,0$ мл.

Рассчитаем концентрацию HCl в растворе:

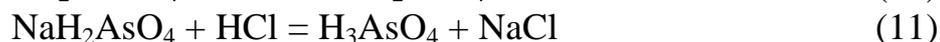
$$C(\text{HCl}) = 0,75 \cdot 10^{-3} / 55,0 \cdot 10^{-3} = 0,014 \text{ моль/л.}$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (1) для расчета pH сильных кислот:

$$\text{pH} = -\lg[C(\text{HCl})] = -\lg(0,014) = 1,87.$$

Пример 9. Вычислить pH раствора, полученного при сливании 10,0 мл 0,1 моль/л раствора Na_2HAsO_4 и 16,0 мл 0,1 моль/л раствора HCl.

Решение. После сливания растворов могут протекать следующие реакции:



Рассчитаем количества вещества в исходных растворах:

$$n(\text{Na}_2\text{HAsO}_4) = 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = 16,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Так как Na_2HAsO_4 взят в недостатке, то все количество его прореагирует с HCl согласно уравнению (10), и после протекания реакции (10) в растворе останется $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль NaH_2AsO_4 и $(1,6 - 1,0) \cdot 10^{-3} =$

$= 0,6 \cdot 10^{-3}$ моль HCl . Аналогично после реакции (11) в растворе будут находиться H_3AsO_4 и NaH_2AsO_4 в следующих количествах:

$$n(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-3} - 0,6 \cdot 10^{-3} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора после смешения составит $10 + 16 = 26$ мл, или $26 \cdot 10^{-3}$ л. Рассчитаем концентрации компонентов в растворе:

$$C(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = 0,4 \cdot 10^{-3} / 26 \cdot 10^{-3} = 0,015 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,6 \cdot 10^{-3} / 26 \cdot 10^{-3} = 0,023 \text{ моль/л}.$$

Исходя из состава раствора, выбираем формулу (7) для расчета pH буферных растворов:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_{1\text{H}_3\text{AsO}_4} - \lg(C(\text{H}_3\text{AsO}_4) / C(\text{NaH}_2\text{AsO}_4)) = \\ &= 2,22 - \lg(0,023/0,015) = 2,03. \end{aligned}$$

Решение задач № 95, 96 и 98–100 проводится непосредственно по уравнениям для расчета pH.

3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции $\text{Ox} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Red}$ зависимость окислительно-восстановительного потенциала E от активностей окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм выражается уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}},$$

где $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал. При 25°C уравнение имеет следующий вид:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}.$$

Если в окислительно-восстановительной полуреакции участвуют ионы водорода или OH^- , то в уравнение Нернста входят их

концентрации в соответствующей степени:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}} C_{\text{H}^+}^n}{C_{\text{Red}}},$$

или

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}} C_{\text{OH}^-}^n}.$$

Окислительно-восстановительная реакция (ОВР) является сочетанием двух полуреакций. Глубина протекания реакции определяется константой равновесия, которая может быть рассчитана по формуле

$$\lg K = \frac{n(E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ} - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ})}{0,059}.$$

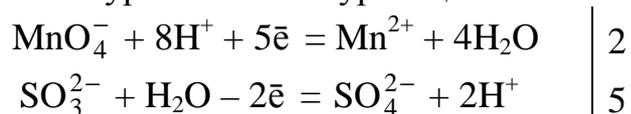
Здесь n – число электронов, участвующих в реакции окисления – восстановления (наименьшее общее кратное числа электронов, участвующих в реакции).

3.1. Расчет констант равновесия окислительно-восстановительных реакций

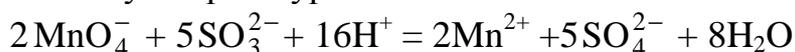
Пример 10 поможет Вам при решении задач № 101–125.

Пример 10. Вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ и сделать вывод о ее направлении.

Решение. Запишем уравнения полуреакций:



Запишем суммарное уравнение:



Находим по таблице [3] стандартные окислительно-восстановительные потенциалы: $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = +1,51 \text{ В}$, $E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^{\circ} = +0,17 \text{ В}$. Число электронов, участвующих в реакции, $n = 2 \cdot 5 = 10$.

Рассчитаем константу равновесия:

$$\lg K = \Delta E^{\circ} \cdot n / 0,059 = (1,51 - 0,17) \cdot 10 / 0,059 = 231,0,$$

$$K = 10^{231} \gg 1.$$

Следовательно, реакция будет протекать в прямом направлении.

3.2. Расчет окислительно-восстановительного потенциала

Последовательность действий, необходимых для решения задач № 126–135, приведена в методических указаниях [1].

Пример 11 поможет Вам при решении задач № 126–135.

Пример 11. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал, если к 15,0 мл 0,20 М раствора KMnO_4 добавили 50,0 мл 0,10 М раствора Na_2SO_3 при $\text{pH} = 1$.

Решение. При смешении растворов протекает реакция (см. пример 10). Потенциал раствора после смешения будет определяться веществом, которое находится в избытке. Рассчитаем количество вещества (моль-экв) в обоих растворах:

$$n(^{1/5}\text{KMnO}_4) = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,20 \cdot 5 = 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв};$$

$$n(^{1/2}\text{Na}_2\text{SO}_3) = 50,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,10 \cdot 2 = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв}.$$

В избытке находится KMnO_4 . После протекания реакции в растворе будет содержаться

$$n(^{1/5} \text{MnO}_4^-) = 15,0 \cdot 10^{-3} - 10,0 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв} \rightarrow$$

$$n(\text{MnO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(^{1/5} \text{Mn}^{2+}) = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв} \rightarrow n(\text{Mn}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Объем раствора после смешения составит $15,0 + 50,0 = 65,0$ мл = $65 \cdot 10^{-3}$ л.

Рассчитаем концентрации ионов:

$$C(\text{MnO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-3} / 65 \cdot 10^{-3} = 0,0154 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{Mn}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} / 65 \cdot 10^{-3} = 0,0308 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал раствора:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + 0,059/5 \cdot \lg ([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]) =$$

$$= 1,51 + 0,059/5 \cdot \lg(0,0154 \cdot (0,1)^8 / 0,0308) = 1,49 \text{ В}.$$

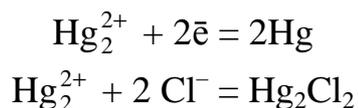
Особенностью задач № 136–142 является наличие конкурирующих реакций окисления-восстановления и осаждения, поэтому при расчете окислительно-восстановительных потенциалов учитывается ПР малорастворимого соединения. Кроме того, ионы Cu^{2+} , Cu^+ и Ag^+ образуют с ионами SCN^- , Cl^- , Br^- и I^- не только

малорастворимые, но и комплексные соединения, что иногда вызывает трудности у студентов. По условиям задач № 136–142 концентрация анионов достаточно мала, и равновесие комплексообразования практически не влияет на концентрации катионов. Поэтому учитывать комплексообразование в этих задачах не нужно. Однако при желании Вы можете провести расчеты с учетом конкурирующей реакции комплексообразования. Примеры таких расчетов Вы найдете в литературе [4].

Пример 12 поможет Вам при решении задач № 136–142.

Пример 12. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ в присутствии ионов Cl^- , приняв концентрацию ионов Cl^- равной 0,1 моль/л.

Решение. В присутствии ионов Cl^- в растворе образуется малорастворимое соединение Hg_2Cl_2 . Полуреакцию $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ можно представить как сочетание реакций окисления-восстановления и осаждения:



Найдем по справочнику [3] $E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 = 0,792 \text{ В}$, $\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1,3 \cdot 10^{-18}$.

Равновесная концентрация ионов ртути (I) определяется как растворимость Hg_2Cl_2 при $[\text{Cl}^-] = 0,1$ моль/л и составляет:

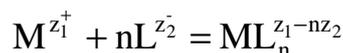
$$C(\text{Hg}_2^{2+}) = \text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} / [\text{Cl}^-]^2 = 1,3 \cdot 10^{-18} / (0,1)^2 = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Отсюда

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,792 + 0,059/2 \cdot \lg 1,3 \cdot 10^{-16} = 0,323 \text{ В.}$$

4. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Реакцию комплексообразования можно представить в следующем виде:



Константа равновесия этого процесса называется константой устойчивости комплексного соединения и обозначается β_n^0 .

$$\beta_n^{\circ} = \frac{a_{ML_n^{z_1-nz_2}}}{a_{M^{z_1}} \cdot a_{L^{z_2}}^n}.$$

4.1. Расчет равновесных концентраций ионов

Общим в решении задач № 143–150 и №166–175 является расчет равновесной концентрации ионов на основании равновесия комплексообразования с использованием константы устойчивости. После этого в задачах № 143–150 рассчитывается окислительно-восстановительный потенциал.

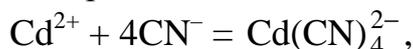
Пример 13 поможет Вам при решении задач №143–150 и 166–175.

Пример 13. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd в растворе, содержащем 0,1 моль/л $CdCl_2$ и 3 моль/л KCN .

Решение. Окислительно-восстановительный потенциал пары Cd^{2+}/Cd рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = E_{Cd^{2+}/Cd}^{\circ} + 0,059/2 \cdot \lg [Cd^{2+}]$$

В растворе протекает реакция комплексообразования:



поэтому равновесная концентрация ионов Cd^{2+} определяется процессом комплексообразования, протекающим в присутствии избытка CN^{-} . Равновесие образования комплекса $Cd(CN)_4^{2-}$ характеризуется константой устойчивости:

$$\beta_{Cd(CN)_4^{2-}} = [Cd(CN)_4^{2-}] / ([Cd^{2+}] \cdot [CN^{-}]^4) = 1,29 \cdot 10^{17}.$$

При значительном избытке лиганда и достаточно большой константе устойчивости можно принять, что $[Cd(CN)_4^{2-}] = C_{Cd^{2+}}^{\circ} =$

$$= 0,1 \text{ моль/л}, [CN^{-}] = C_{CN^{-}}^{\circ} - 4 \cdot C_{Cd^{2+}}^{\circ} = 3 - 4 \cdot 0,1 = 2,6 \text{ моль/л}.$$

Равновесную концентрацию ионов Cd^{2+} рассчитаем по формуле

$$\begin{aligned} [Cd^{2+}] &= C_{Cd^{2+}}^{\circ} / [\beta_{Cd(CN)_4^{2-}} \cdot (C_{CN^{-}}^{\circ} - 4 \cdot C_{Cd^{2+}}^{\circ})] = \\ &= 0,1 / 1,29 \cdot 10^{17} \cdot (2,6)^4 = 1,69 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Найдем по справочнику $E_{Cd^{2+}/Cd}^{\circ} = -0,402 \text{ В}$.

Отсюда

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,402 + 0,059/2 \cdot \lg 1,69 \cdot 10^{-20} = -0,985 \text{ В.}$$

Контрольная работа № 2

5. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

В гравиметрическом методе анализа выполняются расчеты навески пробы, количества осадителя, потерь при промывке осадка и содержания компонента в анализируемом объекте.

Массу определяемого компонента (X) в анализируемом образце можно рассчитать по уравнению реакции, если известна масса гравиметрической формы (ГФ). Часто в таких расчетах используют аналитический (стехиометрический) фактор (F), представляющий собой отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$F = \frac{a \cdot M(X)}{b \cdot M(\text{ГФ})} . \quad (12)$$

Для определения гравиметрического фактора следует составить стехиометрическую схему (определяемый компонент \rightarrow гравиметрическая форма) и расставить коэффициенты. Например, при определении Fe^{3+} в качестве гравиметрической формы получают Fe_2O_3 , тогда, в соответствии со стехиометрией,



$$F = \frac{2 \cdot 55,847}{159,69} = 0,6994.$$

Значения F для многих методик гравиметрического анализа приведены в справочнике [3] и могут быть использованы при решении задач.

5.1. Расчет результатов гравиметрического анализа

Пример 14 поможет Вам при решении задач № 1–50.

Пример 14. Рассчитать массовую долю (%) серебра в сплаве, если для анализа взята навеска $m_1 = 0,4368$ г, которая переведена в раствор ($V_1=300$ мл), а из аликвоты ($V_2 = 125$ мл) получено $m_2 =$

0,0958 г Ag_2CrO_4 .

Решение. Массовая доля серебра рассчитывается по формуле

$$\omega = m(\text{Ag})/m_1 \cdot 100\%.$$

Для определения $m(\text{Ag})$ запишем схему анализа и установим стехиометрические соотношения между соединениями:



Рассчитаем гравиметрический фактор F по формуле (12):

$$F = \frac{2 M(\text{Ag})}{M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{215,736}{331,730} = 0,6503.$$

Массу серебра определим следующим образом:

$$m'(\text{Ag}) = m(\text{гравиметр. формы}) \cdot F = 0,0958 \cdot 0,6503 = 0,0623 \text{ г};$$

0,0623 г Ag содержится в 125 мл раствора;

x г Ag содержится в 300 мл раствора,

тогда полное содержание Ag рассчитаем по формуле

$$m(\text{Ag}) = m'(\text{Ag}) \cdot V_1/V_2 = 0,0623 \cdot 300/125 = 0,1495 \text{ г}.$$

Отсюда массовая доля серебра в сплаве

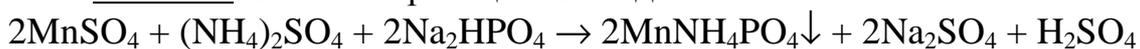
$$\omega = (0,1495/0,4368) \cdot 100\% = 34,23\%.$$

5.2. Расчет количества осадителя

Пример 15 поможет Вам при решении задач № 51–66.

Пример 15. Какой объем 4 %-ного раствора Na_2HPO_4 необходим для практически полного осаждения Mn^{2+} из раствора, содержащего 0,6452 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$?

Решение. Запишем реакцию осаждения:



В соответствии со стехиометрией реакции рассчитаем необходимую массу Na_2HPO_4 :

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{m(\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{M(\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})};$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,6452 \cdot 141,96 / 223,06 = 0,4106 \text{ г}.$$

Рассчитаем массу 4 %-ного раствора Na_2HPO_4 :

$$m_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{0,4106 \cdot 100}{4} = 10,27 \text{ г}.$$

Принимая плотность раствора Na_2HPO_4 равной единице, так как $\omega < 5\%$, находим необходимый объем осадителя:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 10,27 \text{ мл}.$$

Поскольку осадитель нелетучий, то для практически полного осаждения необходимо взять его полутора кратный избыток, т. е.

$$10,27 \cdot 1,5 = 15,40 \text{ мл.}$$

5.3. Расчет потерь осадка при промывании

При промывании осадка водой и другими промывными жидкостями часть осадка переходит из твердой фазы в раствор. Потери при промывании можно рассчитать исходя из произведения растворимости осадка, объема раствора и состава промывной жидкости.

Так как переход осадка в раствор при промывании происходит постепенно и равновесие этого процесса устанавливается во времени, то вводится понятие «насыщаемости». Например, насыщенность раствора при промывании осадка BaSO_4 составляет 80%. Для того чтобы определить потери осадка при этом условии, необходимо принять количество растворенного BaSO_4 , рассчитанное на основании ПР, за 100%.

Задачи № 67–85 необходимо решать в следующем порядке.

1. Записать уравнение химического равновесия осадка с ионами в насыщенном растворе и выражение для ПР осадка.

2. Если в качестве промывной жидкости используется раствор сильного электролита, то необходимо привести уравнение его диссоциации. Определить, какие ионы содержит раствор электролита: общие (одноименные) с осадком или другие (разноименные). Сделать вывод о влиянии ионов электролита на растворимость осадка (влияние одноименного иона или солевой эффект).

3. Затем, как показано в **примерах 3, 6 и 7**, рассчитать концентрацию перешедшего в раствор соединения или иона при условии полного насыщения раствора.

4. Далее рассчитать величину, указанную в условии задачи, с учетом взятых для промывки объемов и насыщенности промывного раствора.

6. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

6.1. Способы выражения концентраций

В титриметрии используются следующие способы выражения

концентрации растворов.

1. Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) – показывает, сколько молей эквивалента вещества содержится в 1 л раствора. Например, $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л, $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,05$ моль/л.

2. Молярная концентрация – показывает, сколько молей вещества содержится в 1 л раствора. Например, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$ моль/л.

3. Массовая концентрация – показывает, какая масса вещества содержится в единице объема раствора. Например, $\rho^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12$ г/л, $\rho^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ мг/л и т. п.

4. Титр – это частный случай массовой концентрации. Показывает, сколько граммов вещества А содержится в 1 мл раствора, или

$$T_A = \frac{m(A)}{V}; \quad C(1/z A) = \frac{T_A \cdot 1000}{M(1/z A)},$$

где $C(1/z A)$ – молярная концентрация эквивалента вещества А; $M(1/z B)$ – молярная масса эквивалента вещества А. Например, $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,002374$ г/мл.

5. Титр по определяемому веществу – показывает, сколько граммов определяемого вещества А можно оттитровать 1 мл раствора титранта В,

$$T_{A/B} = \frac{m(B)}{V_A}; \quad C(1/z A) = \frac{T_{A/B} \cdot 1000}{M(1/z B)},$$

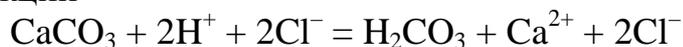
где $C(1/z A)$ – молярная концентрация эквивалента вещества А; $M(1/z B)$ – молярная масса эквивалента вещества В, $1/z$ – фактор эквивалентности, выраженный через число эквивалентности – z. Например, $T(\text{HCl}/\text{CaCO}_3) = 0,008137$ г/мл, т. е. 1 мл раствора HCl вступает в реакцию с 0,008137 г CaCO₃.

6.2. Определение фактора эквивалентности

Для проведения расчетов в титриметрии пользуются понятием эквивалента и фактора эквивалентности. Эквивалентом называют условную частицу вещества, равноценную в данной реакции одному иону водорода или одному электрону. Фактор эквивалентности ($f_{\text{экв.}}, 1/z$) определяет долю реальной частицы вещества, по которой рассчитывается эквивалент. В расчетах, связанных с определением фактора эквивалентности и молярной массы эквивалента, прежде

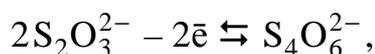
всего необходимо учитывать тип протекающей реакции.

1. В кислотно-основной реакции эквивалент кислоты или основания – такая условная частица вещества, которая в данной реакции высвобождает один ион водорода или соединяется с ним, или каким-либо образом эквивалентна ему. Например, рассчитаем $f_{\text{экв.}}(\text{CaCO}_3)$ в реакции



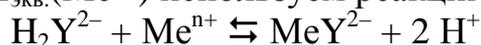
Отсюда $f_{\text{экв.}}(\text{CaCO}_3) = 1/z = 1/2$, а молярная масса эквивалента = $M(1/2 \text{CaCO}_3) = M(\text{CaCO}_3) \cdot 1/2$.

2. В реакции окисления-восстановления эквивалент окисляющегося или восстанавливающегося вещества – это такая условная частица вещества, которая может присоединять или отдавать один электрон в данной химической реакции. Для примера определим $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и продукта его окисления – иона $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, используя полуреакцию

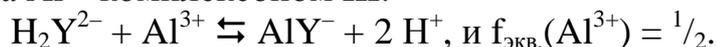


в которой участвуют два электрона. Один ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ отдает 1 электрон, т. е. $f_{\text{экв.}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$, а один ион $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ присоединяет 2 электрона ($z=2$), и $f_{\text{экв.}}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6) = 1/z = 1/2$.

3. В комплексометрии комплексон III (синонимы – ЭДТА, трилон Б), представляющий собой двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, в водном растворе диссоциирует с образованием ионов H_2Y^{2-} . Для определения $f_{\text{экв.}}(\text{комплексона III})$ и $f_{\text{экв.}}(\text{Me}^{n+})$ используем реакцию



В результате замещения выделяется 2H^+ , отсюда следует, что $f_{\text{экв.}}(\text{комплексона III})$ равен $1/2$. Особенностью реакции является то, что при взаимодействии H_2Y^{2-} с ионами металлов в разной степени окисления ($n>2$) всегда освобождаются только 2 иона водорода ($z=2$), и в этом случае $f_{\text{экв.}}(\text{комплексона III}) = f_{\text{экв.}}(\text{Me}^{n+}) = 1/2$. Например, при титровании иона Al^{3+} комплексон III:



4. В случае, если одновременно используются реакции различных типов, например осаждения и окисления-восстановления, комплексообразования и окисления-восстановления и т. д., фактор эквивалентности определяется с помощью пропорции. Расчет фактора

эквивалентности показан в примере 18.

6.3. Способы титрования

Расчеты результатов анализа зависят от способов титрования. Различают методы прямого титрования, обратного и по заместителю.

В методе прямого титрования к некоторому объему анализируемого вещества (V_x) непосредственно добавляют титрант с известной молярной концентрацией эквивалента (C_T). Определив объем титранта (V_T) в т. э., рассчитывают молярную концентрацию эквивалента (C_x) или количество молей эквивалента анализируемого вещества (n_x) по **закону эквивалентов**:

$$C_x \cdot V_x = C_T \cdot V_T;$$

$$n_x = n_T;$$

$$n_x = C_T \cdot V_T.$$

Массу определяемого вещества (m_x) рассчитывают по формуле

$$m_x = n_x \cdot M(^{1/z}X) \cdot C_T \cdot V_T \cdot M(^{1/z}X),$$

где $M(^{1/z}X)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества.

Метод обратного титрования заключается в прибавлении к раствору анализируемого вещества избытка точно известного количества стандартного раствора В и после завершения реакции между ними титрования оставшегося количества вещества В раствором титранта С. Количество молей эквивалента определяемого вещества равно разности между количеством молей эквивалента веществ В и С:

$$n_x = n_B - n_C.$$

В методе титрования по заместителю к определяемому веществу добавляют реагент, вступающий с ним в реакцию. Затем один из продуктов взаимодействия (В) оттитровывают титрантом С. Количество молей эквивалента определяемого вещества при титровании заместителя всегда равно количеству молей эквивалента титранта:

$$n_x = n_B = n_C.$$

7. РАСЧЕТЫ РЕЗУЛЬТАТОВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

7.1. Кислотно-основное титрование

Пример 16 поможет Вам при решении задач №149, 150, 153–160, 164–166, 169–171.

Пример 16. Для стандартизации раствора HNO_3 навеску 1,7594 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование аликвотной части ($V = 15,0$ мл) этого раствора затрачено 12,7 мл раствора HNO_3 . Вычислить молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора кислоты.

Решение. При титровании протекает следующая реакция:



Значит, фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равен $1/2$. Рассчитаем концентрацию приготовленного раствора тетрабората натрия по формуле

$$C = m/(M \cdot V),$$

где C – молярная концентрация эквивалента, моль/л; m – масса, г; M – молярная масса эквивалента, г/моль; V – объем раствора, л.

$$M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,69 \text{ г/моль};$$

$$C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1,7594/(190,69 \cdot 0,1) = 0,09226 \text{ моль/л.}$$

По закону эквивалентов рассчитаем молярную концентрацию эквивалента раствора HNO_3 :

$$C(1\text{HNO}_3) = 15,0 \cdot 0,09226/12,7 = 0,1090 \text{ моль/л.}$$

Фактор эквивалентности ($f_{\text{экв.}}$) HNO_3 равен единице, поэтому значение молярной концентрации HNO_3 совпадает со значением молярной концентрации эквивалента. Титр раствора кислоты рассчитываем по формуле

$$T_{\text{HNO}_3} = \frac{C_{\text{HNO}_3} \cdot M(\text{HNO}_3)}{1000};$$

$$M(\text{HNO}_3) = 63,013 \text{ г/моль [3];}$$

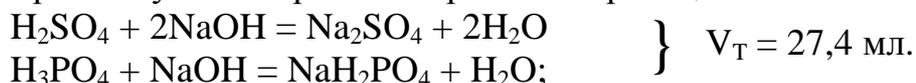
$$T_{\text{HNO}_3} = \frac{0,1090 \cdot 63,013}{1000} = 0,006868 \text{ г/мл.}$$

Пример 17 поможет Вам при решении задач №151, 152, 163.

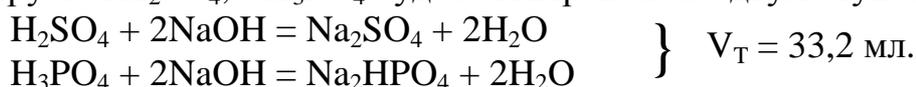
Пример 17. В мерную колбу вместимостью 250 мл поместили 10,0 мл смеси серной и фосфорной кислот, содержимое довели до метки. В две колбы для титрования поместили по 15,0 мл полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым израсходовали 27,4 мл раствора NaOH с концентрацией 0,09678 моль/л. На нейтрализацию второй пробы в присутствии фенолфталеина затратили 33,2 мл раствора NaOH той же

концентрации. Рассчитать массу серной и фосфорной кислот в исходной смеси.

Решение. Кривые титрования серной и фосфорной кислот показывают, что изменение окраски метилового оранжевого произойдет, когда H_2SO_4 будет оттитрована по двум ступеням и H_3PO_4 – по первой ступени. При этом протекают реакции:



Окрашивание фенолфталеина произойдет, когда полностью оттитруется H_2SO_4 , а H_3PO_4 будет оттитрована по двум ступеням:



Следовательно, разность объемов соответствует количеству титранта, пошедшему на титрование H_3PO_4 по одной ступени.

Рассчитаем объем раствора NaOH , пошедшего на титрование фосфорной кислоты по одной ступени:

$$\Delta V = 33,2 - 27,4 = 5,8 \text{ мл.}$$

По закону эквивалентов определим концентрацию фосфорной кислоты в растворе:

$$C = 0,09678 \cdot 5,8 / 15,0 = 0,03742 \text{ моль/л; } M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 97,9952.$$

Расчет проведен на основании результатов титрования по одной ступени, следовательно, фактор эквивалентности H_3PO_4 равен 1. В 250,0 мл раствора и в 10,0 мл анализируемой смеси содержится одинаковое количество H_3PO_4 :

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,03742 \cdot 250,0 \cdot 10^{-3} \cdot 97,9952 = 0,9168 \text{ г.}$$

Объем, пошедший на титрование H_2SO_4 , можно рассчитать, отняв от объема, пошедшего на титрование смеси в присутствии метилового оранжевого, объем, затраченный на титрование H_3PO_4 по одной ступени. Так, $V_{\text{p-ра}}(\text{NaOH})$, пошедший на титрование серной кислоты,

$$V_{\text{p-ра}}(\text{NaOH}) = 27,4 - 5,8 = 21,6 \text{ мл.}$$

Фактор эквивалентности H_2SO_4 равен $1/2$, так как титрование проходило по двум ступеням. Вычислим концентрацию и массу H_2SO_4 :

$$\begin{aligned} C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) &= 0,09678 \cdot 21,6 / 15,0 = 0,1394 \text{ моль/л;} \\ m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 0,1394 \cdot 250,0 \cdot 10^{-3} \cdot (1/2 \cdot 98,078) = 1,7086 \text{ г.} \end{aligned}$$

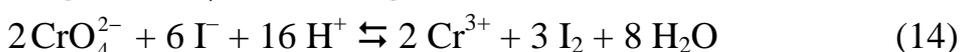
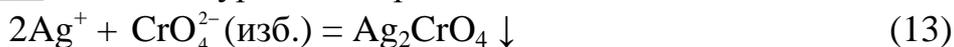
В задачах **161, 162, 167, 168, 172** используется метод обратного титрования (см. подраздел 6.3). При решении этих задач Вам поможет пример 14 на с. 18 [2].

7.2. Окислительно-восстановительное титрование

Пример 18 поможет Вам при решении задач № 198, 203, 204, 207, 209, 212, 213.

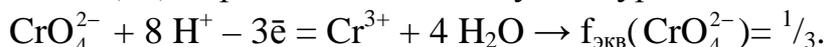
Пример 18. К 20,00 мл раствора соли серебра добавили 20,00 мл 0,0200 моль/л раствора K_2CrO_4 . Осадок Ag_2CrO_4 отделили, а фильтрат подкислили, добавили избыток раствора KI . На титрование выделившегося иода пошло 24,60 мл 0,0400 моль/л раствора $Na_2S_2O_3$. Рассчитать массовую концентрацию Ag^+ в исходном растворе.

Решение. Запишем уравнения реакций:



При количественном определении Ag^+ последовательно используются методы обратного титрования и титрования заместителя.

Фактор эквивалентности иона CrO_4^{2-} в реакции окисления-восстановления (14) определяем, используя полуреакцию



По реакции (13) два иона Ag^+ вступают в реакцию осаждения с ионом CrO_4^{2-} , следовательно, 2 иона Ag^+ эквивалентны 3 электронам. Для определения фактора эквивалентности иона Ag^+ составим пропорцию:

$$\begin{aligned} 2 \text{ иона } Ag^+ &- 3 e^-, \\ 1 \text{ ион } Ag^+ &- x e^-. \end{aligned}$$

Отсюда $x = z = 3/2$. Следовательно, фактор эквивалентности иона Ag^+ равен $2/3$.

Перейдем от молярных концентраций растворов к молярным концентрациям эквивалента:

$$c(1/3K_2CrO_4) = 0,0200 / (1/3) = 0,0600 \text{ моль/л};$$

$$c(1Na_2S_2O_3) = 0,0400 / 1 = 0,0400 \text{ моль/л}.$$

Далее задачу можно решать двумя путями: 1) по формулам подраздела 6.3 с расчетом количеств молей эквивалента реагирующих веществ; 2) путем расчета объема избытка реагента. Предлагаем второй вариант.

По закону эквивалентов найдем объем раствора K_2CrO_4 ,

который остался после реакции (13):

$$V(\text{K}_2\text{CrO}_4) = \frac{24,60 \cdot 0,0400}{0,0600} = 16,40 \text{ мл.}$$

Тогда на реакцию (14) ушло $20,00 - 16,40 = 3,60$ мл раствора K_2CrO_4 .

Найдем массу Ag^+ в растворе, используя $M(^{2/3}\text{Ag}^+) = 71,912$ г/моль,

$$m(\text{Ag}^{2+}) = 3,60 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0600 \cdot 71,912 = 0,01553 \text{ г,}$$

и его массовую концентрацию:

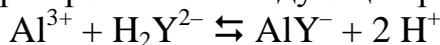
$$\rho^*(\text{Ag}^+) = 0,01553 / 20 \cdot 10^{-3} = 0,7766 \text{ г/л.}$$

7.3. Комплексометрическое титрование

Пример 19 поможет Вам при решении задач № 225, 226, 230, 232, 234, 236, 243, 244.

Пример 19. Вычислить массовую долю Al_2O_3 в силикате, если навеску 1,0220 г перевели в раствор, добавили 25,00 мл раствора комплексона III [$C(^{1/2} \text{ компл. III}) = 0,2151$ моль/л], а на титрование избытка последнего пошло 9,83 мл 0,1015 моль/л раствора сульфата цинка.

Решение. В растворе протекают следующие реакции:



Расчеты в задаче будем проводить по методу обратного титрования (см. подраздел 6.3). Количество молей эквивалента Al^{3+} определяется разностью:

$$n(^{1/2} \text{Al}^{3+}) = n(^{1/2} \text{ компл. III}) - n(^{1/2} \text{ZnSO}_4).$$

Рассчитаем количество молей эквивалента прибавленного комплексона III:

$$n(^{1/2} \text{ компл. III}) = C(^{1/2} \text{ компл. III}) \cdot V(^{1/2} \text{ компл. III});$$

$$n(^{1/2} \text{ компл. III}) = 0,2151 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} = 5,38 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Переведем концентрацию раствора ZnSO_4 в молярную концентрацию эквивалента ZnSO_4 с учетом, что $f_{\text{э.кв.}}(\text{ZnSO}_4) = 1/2$ (см. подраздел 6.2):

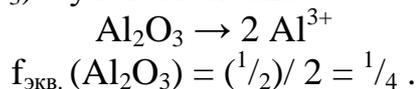
$$C(^{1/2} \text{ZnSO}_4) = C(\text{ZnSO}_4) : 1/2 = 0,1015 : 1/2 = 0,2030 \text{ моль/л;}$$

$$n(^{1/2} \text{ZnSO}_4) = 0,2030 \cdot 9,83 \cdot 10^{-3} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Тогда количество молей эквивалента Al^{3+}

$$n(^{1/2} \text{Al}^{3+}) = 5,38 \cdot 10^{-3} - 2,00 \cdot 10^{-3} = 3,38 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Вычислим $f_{\text{экр.}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ с учетом схемы:



Рассчитаем $m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ с учетом $M(1/4 \text{Al}_2\text{O}_3) = 25,4903$:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(1/2 \text{Al}^{3+}) \cdot M(1/4 \text{Al}_2\text{O}_3) = 3,38 \cdot 10^{-3} \cdot 25,4903 = 0,0862 \text{ г};$$

$$\omega = 0,0862 / 1,0220 \cdot 100 = 8,43 \text{ \%}.$$

8. ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность титрования, наглядно проследить за ходом титрования. В процессе кислотно-основного титрования изменяется рН раствора, поэтому кривые титрования строят в координатах рН – V или рН – f, где V – объем прибавляемого титранта (мл), f – степень оттитрованности (%).

Кривые окислительно-восстановительного титрования строят в координатах – потенциал системы (E) от объема (V) прибавленного реагента.

При построении кривой титрования необходимо провести расчеты величины рН или E для четырех этапов титрования:

- 1) до начала титрования (исключается в случае окислительно-восстановительного титрования);
- 2) до точки эквивалентности;
- 3) в точке эквивалентности;
- 4) после точки эквивалентности.

В расчетах с использованием закона эквивалентов применяется молярная концентрация эквивалента, которую необходимо перевести в молярную концентрацию перед подстановкой в формулы для расчета рН или E. Формулы приведены в разделах 2 и 3.

8.1. Титрование сильных кислот и оснований

Пример 20 поможет Вам при решении задач № 142,144–146.

Пример 20. Построить кривую титрования NaOH [C(NaOH) = 0,15 моль/л] раствором HCl с концентрацией 0,30 моль/л и подобрать индикаторы.

Решение. NaOH – сильное основание, а HCl – сильная кислота, поэтому в данном случае рассмотрим **титрование сильного**

основания сильной кислотой.

Предположим, что для титрования взяли 100,00 мл (V_0) раствора NaOH [$C_0 = C(\text{NaOH}) = 0,15$ моль/л]. По закону эквивалентов рассчитаем объем раствора HCl (V_x), необходимый для оттитровывания NaOH (для достижения т. э):

$$100,00 \cdot 0,15 = V_x \cdot 0,30; V_x = 50,00 \text{ мл.}$$

Для простоты расчета допустим, что объем раствора при титровании не изменяется.

1. Сильные кислоты и основания в водном растворе диссоциированы нацело, поэтому концентрацию H^+ или pH рассчитывают исходя из концентрации NaOH по уравнению (3).

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg 0,15 = 13,18.$$

2. Значения pH раствора до точки эквивалентности будут определяться концентрацией неоттитрованного основания. При прибавлении 25,00 мл (50%) раствора HCl на титрование затрачено $n(\text{HCl}) = 25,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,30 = 7,50 \cdot 10^{-3}$ моль. Неоттитрованное количество NaOH определяется вычитанием эквивалентного количества от исходного:

$$100,00 \cdot 10^{-3} \cdot 0,15 - 7,50 \cdot 10^{-3} = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Отсюда $C(\text{NaOH}) = 7,50 \cdot 10^{-3} / 100,00 \cdot 10^{-3} = 7,50 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а

$$\text{pH} = 14 + \lg 7,50 \cdot 10^{-2} = 12,88.$$

Объединяя поэтапный расчет и учитывая, что молярные концентрации эквивалентов в данном случае равны молярным концентрациям, получим в общем виде:

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{C_0 \cdot V_0 - C_T \cdot V_T}{V_0},$$

где C_T и C_0 – исходные концентрации растворов титранта и титруемого вещества соответственно; V_0 – исходный объем титруемого вещества; V_T – добавленный объем титранта.

Таким же образом рассчитываем pH при прибавлении 45,00 мл раствора HCl ($45,00 : 50,00 \cdot 100 = 90\%$):

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,15 \cdot 100,00 - 0,30 \cdot 45,00}{100} = 12,18.$$

Если добавлено 49,50 мл раствора HCl ($49,50 : 50,00 \cdot 100 = 99\%$), то

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,15 \cdot 100,00 - 0,30 \cdot 49,50}{100} = 11,18.$$

После прибавления 49,95 мл раствора HCl ($49,95 : 50,00 \cdot 100 =$

= 99,9%):

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{0,15 \cdot 100,00 - 0,30 \cdot 49,95}{100} = 10,18.$$

3. В точке эквивалентности pH раствора определяется автопротолизом воды, $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w = 7$.

За точкой эквивалентности pH определяется избытком HCl. При добавлении 50,05 мл раствора HCl ($50,05 : 50,00 \cdot 100 = 100,1 \%$):

$$\text{pH} = -\lg \frac{C_T \cdot V_T - C_0 \cdot V_0}{V_0},$$

а так как в точке эквивалентности количество моль титруемого вещества равно количеству моль титранта, т. е. $C_0 \cdot V_0 = 100,00 \cdot 0,15 = 50,00 \cdot 0,30$, то

$$\text{pH} = -\lg \frac{(50,05 - 50,00) \cdot 0,30}{100,00} = 3,82.$$

При добавлении 50,50 мл раствора HCl ($50,50 : 50,00 \cdot 100 = 101 \%$)

$$\text{pH} = -\lg \frac{(50,50 - 50,00) \cdot 0,30}{100,00} = 2,82.$$

При добавлении 55,00 мл раствора HCl ($55,00 : 50,00 \cdot 100 = 110 \%$):

$$\text{pH} = -\lg \frac{(55,00 - 50,00) \cdot 0,30}{100,00} = 1,82.$$

Результаты вычислений сведем в табл. 1, а по данным таблицы построим кривую титрования (рис. 1).

Таблица 1

| Объем титранта V_T , мл | pH-определяющий компонент | Формула для расчета pH | pH |
|---------------------------|---------------------------|--|-------|
| 0 | NaOH | $14 + \lg C_0(\text{NaOH})$ | 13,18 |
| 25,00 | NaOH | $\text{pH} = 14 + \lg \frac{V_0 \cdot C_0 - V_T \cdot C_T}{V_0}$ | 12,88 |
| 45,00 | NaOH | "- | 12,18 |
| 49,50 | NaOH | "- | 11,18 |
| 49,95 | NaOH | "- | 10,18 |
| 50,00 | H ₂ O | $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w$ | 7,00 |

| | | | |
|-------|-----|--|------|
| 50,05 | HCl | $\text{pH} = -\lg \frac{V_T \cdot C_T - V_0 \cdot C_0}{V_0}$ | 3,82 |
| 50,50 | HCl | -"- | 2,82 |
| 55,00 | HCl | -"- | 1,82 |

Скачок титрования определяется резким изменением рН от 10,18 до 3,82 при недотитровании или перетитровании на 0,1% соответственно. Правило выбора индикаторов предусматривает, что интервал перехода окраски индикатора должен укладываться в скачок титрования. Используя справочные данные по интервалу перехода окраски индикаторов, предлагаем следующие наиболее часто применяемые индикаторы: метиловый оранжевый (интервал перехода 3,1–4,4; рТ=4,0), метиловый красный (интервал перехода 4,2–6,2; рТ=5,0), бромтимоловый синий (интервал перехода 6,0–7,6; рТ=7,0), фенолфталеин (интервал перехода 8,2–10,0; рТ=9,0).

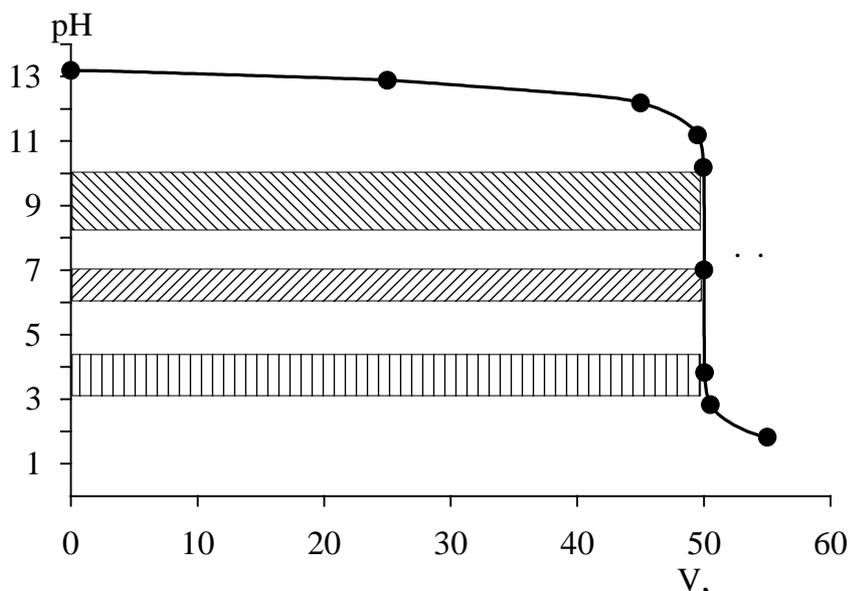


Рис. 1. Кривая титрования 0,15 моль/л раствора гидроксида натрия 0,30 моль/л раствором соляной кислоты

8.2. Титрование слабой кислоты сильным основанием

Пример 21 поможет Вам при решении задач № 143, 147, 148.

Пример 21. Построить кривую титрования муравьиной кислоты ($C_0 = 0,20$ моль/л) раствором KOH с концентрацией 0,40 моль/л и

подобрать индикаторы.

Решение. Муравьиная кислота – слабая кислота, а КОН – сильное основание, поэтому в данном случае рассмотрим **титрование слабой кислоты сильным основанием**. Расчет проводим без учета изменения объема раствора.

Предположим, что для титрования взяли 100,00 мл (V_0) раствора НСООН ($C_0 = 0,20$ моль/л). Рассчитаем объем раствора КОН (V_x), необходимый для полного оттитровывания НСООН.

$$100,00 \cdot 0,20 = V_x \cdot 0,40; \quad V_x = 50,00 \text{ мл.}$$

1. рН исходного раствора рассчитываем по формуле для расчета рН раствора слабой кислоты (2):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C_0 = \frac{1}{2} 3,75 - \frac{1}{2} \lg 0,20 = 2,57.$$

2. В любой момент титрования до точки эквивалентности в растворе существует буферная смесь, состоящая из неоттитрованной муравьиной кислоты и образовавшегося формиата калия. Расчет рН в этой области проводим по уравнению (7). При этом, аналогично предыдущему примеру, концентрацию кислоты и соли можно рассчитать следующим образом :

$$C_K = (C_0 \cdot V_0 - C_T \cdot V_T) / V_o; \quad C_c = C_T \cdot V_T / V_o.$$

Отсюда отношение концентраций можно рассчитать как

$$\begin{aligned} C_K/C_c &= [(C_0 \cdot V_0 - C_T \cdot V_T) / V_o] / (C_T \cdot V_T / V_o) = \\ &= (C_0 \cdot V_0 - C_T \cdot V_T) / C_T \cdot V_T / V_o. \end{aligned}$$

Следовательно, формула для расчета рН имеет вид

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_0 \cdot V_0 - C_T \cdot V_T}{C_T \cdot V_T}.$$

При добавлении 25,00 мл (50%) раствора гидроксида калия:

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,00 - 0,40 \cdot 25,00}{0,40 \cdot 25,00} = 3,75.$$

Таким же образом рассчитываем рН при прибавлении 45,00 мл раствора КОН (45,00 : 50,00 · 100 = 90 %):

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,00 - 0,40 \cdot 45,00}{0,40 \cdot 45,00} = 4,70.$$

Если добавлено 49,50 мл раствора КОН (49,50 : 50,00 · 100 = 99 %),

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,00 - 0,40 \cdot 49,50}{0,40 \cdot 49,50} = 5,75.$$

При добавлении 49,95 мл раствора титранта (99,9 %), что

соответствует точке начала скачка титрования:

$$pH = 3,75 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,00 - 0,40 \cdot 49,95}{0,40 \cdot 49,95} = 6,75.$$

3. В точке эквивалентности вся муравьиная кислота прореагировала и превратилась в соль, концентрация которой $C_{\text{соли}} = C_{\text{кислоты}} = 0,2$ моль/л. pH раствора соли слабой кислоты рассчитывали по формуле (5):

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg C_c = 7 + 1,875 + \frac{1}{2}\lg(0,20) = 8,53.$$

4. За точкой эквивалентности величина pH раствора определяется только избытком добавленного титранта. Расчет pH проводится аналогично примеру 20. Например, при добавлении 50,05 мл раствора KOH (100,1%)

$$pH = 14 + \lg [(50,05 - 50,00) \cdot 0,40/100,00] = 10,30.$$

При добавлении 50,50 мл раствора KOH (101%)

$$pH = 14 + \lg [(50,50 - 50,00) \cdot 0,40/100,00] = 11,30.$$

При добавлении 55,00 мл раствора KOH (110%)

$$pH = 14 + \lg [(55,00 - 50,00) \cdot 0,40/100,00] = 12,30.$$

Результаты сведем в табл. 2, по данным которой построим кривую титрования (рис. 2).

Таблица 2

| Объем титранта V_T , мл | pH-определяющий компонент | Формула для расчета pH | pH |
|---------------------------|---------------------------|---|-------|
| 0 | HCOOH | $pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_0$ | 2,57 |
| 25,00 | HCOOH и HCOOK | $pH = pK_a - \lg \frac{C_K}{C_C}$ | 3,75 |
| 45,00 | HCOOH и HCOOK | "- | 4,70 |
| 49,50 | HCOOH и HCOOK | "- | 5,75 |
| 49,95 | HCOOH и HCOOK | "- | 6,75 |
| 50,00 | HCOOK | $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_c$ | 8,53 |
| 50,05 | KOH | $pH = 14 + \lg C_T$ | 10,30 |
| 50,50 | KOH | "- | 11,30 |
| 55,00 | KOH | "- | 12,30 |

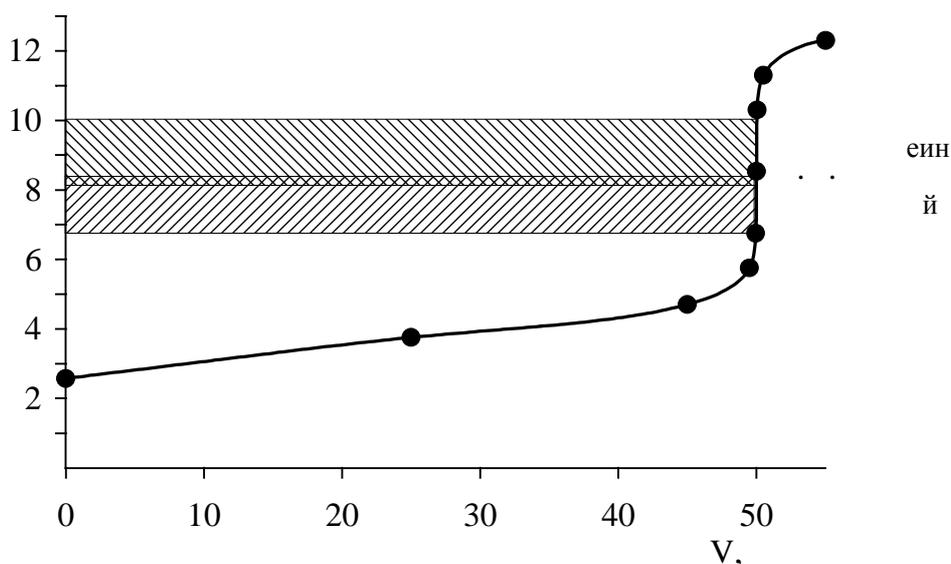


Рис. 2. Кривая титрования 0,20 моль/л раствора муравьиной кислоты 0,40 моль/л раствором гидроксида калия

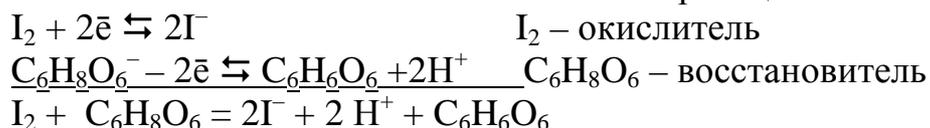
По справочнику [3] выбираем подходящие индикаторы: нейтральный красный (интервал перехода 6,8–8,4; $pT=8,0$), феноловый красный (интервал перехода 6,8–8,4; $pT=8,0$), тимоловый синий (интервал перехода 8,0–9,6; $pT=9,0$), фенолфталеин (интервал перехода 8,2–10,0; $pT=9,0$), поскольку интервалы перехода этих индикаторов лежат в пределах скачка кривой титрования.

8.3. Окислительно-восстановительное титрование

Пример 22 поможет Вам при решении задач №187–194.

Пример 22. Построить кривую титрования I_2 раствором аскорбиновой кислоты ($C_6H_8O_6$) и подобрать индикаторы. Концентрации растворов: $C(1/2 I_2) = 0,02$ моль/л, $C(1/2 C_6H_8O_6) = 0,01$ моль/л. pH раствора = 1.

Решение. Кривые окислительно-восстановительного титрования отражают зависимость потенциала системы от объема прибавленного реагента. При титровании раствора иода раствором аскорбиновой кислоты протекает окислительно-восстановительная реакция:



В растворе образуются две окислительно-восстановительные пары: $I_2 / 2I^-$ и $C_6H_8O_6 / C_6H_6O_6$, потенциал каждой из которых можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$E_1 = E_{I_2/2I^-} = E^0_{I_2/2I^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2} \quad (16)$$

$$E_2 = E_{C_6H_8O_6/C_6H_6O_6} = E^0_{C_6H_8O_6/C_6H_6O_6} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[C_6H_6O_6] \cdot [H^+]^2}{[C_6H_8O_6]} \quad (17)$$

Значения стандартных потенциалов находим в справочнике [3]:

$$E^0_{I_2/2I^-} = +0,536 \text{ В}; \quad E^0_{C_6H_8O_6/C_6H_6O_6} = -0,326 \text{ В}.$$

Рассчитаем объем (V_T) раствора $C_6H_8O_6$, необходимый для оттитровывания 100 мл (V_0) раствора I_2 :

$$C_0 \cdot V_0 = C_T \cdot V_T; \quad V_T = 0,02 \cdot 100,00 / 0,01 = 200,00 \text{ мл}.$$

Потенциал системы до начала титрования не рассчитывают, поскольку в исходном растворе известна концентрация только одной из сопряженных форм титруемого вещества. До т.э. расчет потенциала удобнее вести по уравнению (16), а после т.э. – по уравнению (17).

1. Расчет кривой до т.э.

В результате прибавления 100,00 мл раствора аскорбиновой кислоты образовалось эквивалентное количество I^- – иона, так как из одного моля I_2 образовалось два моля I^- , т.е. коэффициенты перед окисленной и восстановленной формами различны, то при расчете концентраций будем учитывать разбавление.

$$C(I^-) = \frac{100,00 \cdot 0,01}{100,00 + 100,00} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем концентрацию неоттитрованного иода:

$$C(1/2 I_2) = \frac{100,00 \cdot 0,02 - 100,00 \cdot 0,01}{200,00} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Для подстановки в уравнение Нернста концентрацию необходимо перевести в молярную:

$$[I_2] = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

По формуле (17) рассчитываем потенциал системы:

$$E = +0,536 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,50 \cdot 10^{-3}}{(5,00 \cdot 10^{-3})^2} = +0,595 \text{ В}.$$

После добавления 180,00 мл (90%) титранта, рассчитаем изменившиеся концентрации иодид-иона и иода, а также потенциал системы:

$$C(I^-) = \frac{180,00 \cdot 0,01}{280,00} = 6,43 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$C(1/2 I_2) = \frac{100,00 \cdot 0,02 - 180,00 \cdot 0,01}{280,00} = 7,14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$[I_2] = 3,57 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$E = +0,536 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{3,57 \cdot 10^{-4}}{(6,43 \cdot 10^{-3})^2} = +0,564 \text{ В.}$$

Прибавлено 198,00 мл (99%) раствора аскорбиновой кислоты:

$$C(I^-) = \frac{198,00 \cdot 0,01}{298,00} = 6,64 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$C(1/2 I_2) = \frac{100,00 \cdot 0,02 - 198,00 \cdot 0,01}{298,00} = 6,71 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$[I_2] = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } E = +0,532 \text{ В.}$$

Прибавлено 199,80 мл раствора аскорбиновой кислоты (99,9%). Точка начала скачка титрования соответствует моменту титрования, когда раствор недотитрован на 0,1%:

$$C(I^-) = \frac{199,80 \cdot 0,01}{299,80} = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$C(1/2 I_2) = \frac{100,00 \cdot 0,02 - 199,80 \cdot 0,01}{299,80} = 6,67 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л;}$$

$$[I_2] = 3,34 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л, } E = +0,503 \text{ В.}$$

2. Потенциал системы в т. э. рассчитываем с учетом рН раствора по формуле

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{n_1 E^0_{I_2/2I^-} + n_2 E^0_{C_6H_6O_6/C_6H_8O_6}}{n_1 + n_2} + \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg [H^+]^2,$$

где n_1 и n_2 – количество электронов, участвующих в полуреакциях.

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{2 \cdot 0,536 + 2 \cdot (-0,326)}{2 + 2} + \frac{0,059}{2 + 2} \lg (0,1)^2 = +0,075 \text{ В.}$$

3. Расчет кривой после т. э. проводим по формуле (17).

Прибавлено 200,20 мл раствора аскорбиновой кислоты

(100,1 %), т. е. раствор иода перетитрован на 0,1%, что соответствует концу скачка титрования. Определим концентрацию избытка аскорбиновой кислоты:

$$C(C_6H_8O_6) = \frac{200,20 \cdot 0,01 - 100,00 \cdot 0,02}{300,2} = 6,66 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация $C_6H_8O_6$:

$$[C_6H_8O_6] = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Количество образовавшегося продукта окисления аскорбиновой кислоты ($C_6H_6O_6$) после т. э. не изменяется, а его концентрация уменьшается с разбавлением:

$$C(C_6H_6O_6) = \frac{200,00 \cdot 0,01}{300,2} = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$[C_6H_6O_6] = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем потенциал системы E:

$$E = -0,326 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{3,33 \cdot 10^{-3} \cdot (0,1)^2}{3,33 \cdot 10^{-6}} = -0,269 \text{ В.}$$

При добавлении 202,00 мл титранта (101%)

$$[C_6H_8O_6] = 3,31 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$[C_6H_6O_6] = 3,31 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$E = -0,326 \text{ В.}$$

При добавлении 220,00 мл титранта (110%)

$$[C_6H_8O_6] = 3,12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$[C_6H_6O_6] = 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$E = -0,356 \text{ В.}$$

4. Результаты вычислений сведем в табл. 3, а по данным таблицы построим кривую титрования (рис. 3).

Таблица 3

| Объем прибавленного титранта, мл | Потенциалоопределяющая система | E, В |
|----------------------------------|--------------------------------|--------|
| 100,00 | $I_2 / 2 I^-$ | 0,595 |
| 180,00 | $I_2 / 2 I^-$ | 0,564 |
| 198,00 | $I_2 / 2 I^-$ | 0,532 |
| 199,80 | $I_2 / 2 I^-$ | 0,503 |
| 200,00 | $I_2 / C_6H_6O_6$ | 0,075 |
| 200,20 | $C_6H_8O_6 / C_6H_6O_6$ | -0,296 |
| 202,00 | $C_6H_8O_6 / C_6H_6O_6$ | -0,326 |

| Объем прибавленного титранта, мл | Потенциалопределяющая система | E, В |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|
| 220,00 | $C_6H_8O_6/C_6H_6O_6$ | -0,356 |

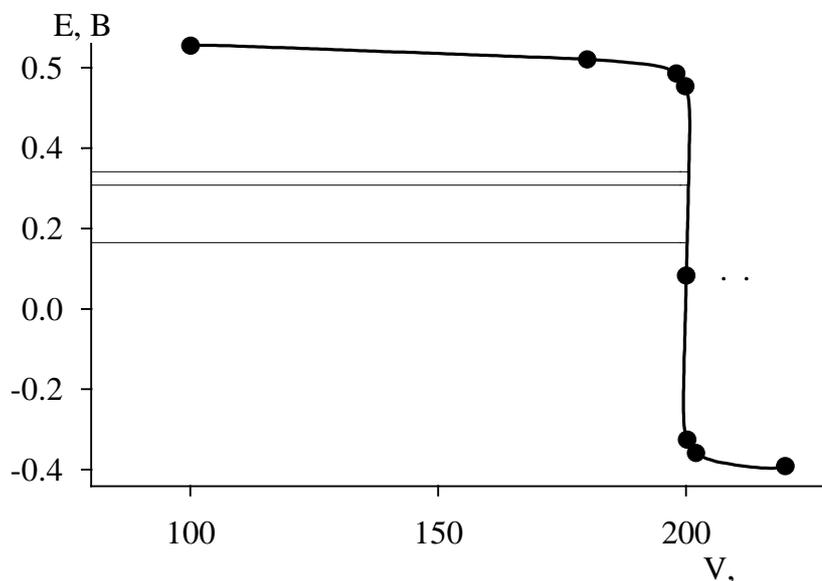


Рис. 3. Кривая титрования раствора иода раствором аскорбиновой кислоты
 $[C(^{1/2}I_2) = 0,02 \text{ моль/л}, C(^{1/2} C_6H_8O_6) = 0,01 \text{ моль/л}]$

В качестве окислительно-восстановительных индикаторов можно использовать нейтральный красный (при $pH=1$ $E^0 = +0,15 \text{ В}$), индиготрисульфоновую и индиготетрасульфоновую кислоты (при $pH=1$ соответственно $E^0 = +0,28$ и $+0,31 \text{ В}$). Значения E^0 этих индикаторов находятся в пределах скачка титрования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия: Программа, методические указания и контрольные задания по одноименному курсу для студентов-заочников химико-технологических специальностей / Н. А. Коваленко, А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Мн.: БГТУ, 2001.

2. Методические указания по курсу «Аналитическая химия» для студентов химико-технологических специальностей / В. А. Якубович, О. Н. Чудновская, Т. Л. Залевская и др. – Мн.: БТИ, 1987.

3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989.

4. Васильев В. П. Аналитическая химия: В 2 т. Т. 1. – М.: Высшая школа, 1989.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение | 3 |
| <i>Контрольная работа № 1</i> | |
| 1. Равновесие в системе осадок – раствор | 3 |
| 1.1. Расчет ПР по растворимости | 4 |
| 1.2. Расчет растворимости осадков в воде | 6 |
| 1.3. Задачи на применение условия выпадения осадка | 6 |
| 1.4. Расчет растворимости осадков в присутствии одноименных ионов | 8 |
| | |
| 1.5. Расчет растворимости осадка в присутствии разноименных ионов (солевой эффект) | 9 |
| | 9 |
| 2. Кислотно-основное равновесие | 10 |
| 2.1. Расчет рН раствора по известным равновесным концентрациям растворенных веществ | 13 |
| | 14 |
| 3. Окислительно-восстановительное равновесие | 14 |
| 3.1. Расчет констант равновесия окислительно- восстановительных реакций | 16 |
| 3.2. Расчет окислительно-восстановительного потенциала | |
| 4. Реакции комплексообразования | 17 |
| 4.1. Расчет равновесных концентраций ионов. | 18 |
| <i>Контрольная работа № 2</i> | 19 |
| 5. Гравиметрический метод анализа | 19 |
| 5.1. Расчет результатов гравиметрического анализа | 20 |
| 5.2. Расчет количества осадителя. | 20 |
| 5.3. Расчет потерь осадка при промывании | 21 |
| 6. Титриметрические методы анализа | 22 |
| 6.1. Способы выражения концентраций | 23 |
| 6.2. Определение фактора эквивалентности. | 23 |
| 6.3. Способы титрования | 25 |

| | |
|--|----|
| 7. Расчеты результатов титриметрического анализа | 26 |
| 7.1. Кислотно-основное титрование. | 27 |
| 7.2. Окислительно-восстановительное титрование. | 28 |
| 7.3. Комплексонометрическое титрование. | 31 |
| 8. Построение кривых титрования | 34 |
| 8.1. Титрование сильных кислот и оснований. | 38 |
| 8.2. Титрование слабой кислоты сильным основанием. | |
| 8.3. Окислительно-восстановительное титрование | |
| Литература | |

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Составители: Соколовский Александр Евгеньевич
Супиченко Галина Николаевна

Редактор Р.М.Рябая

Подписано в печать 9.01.2004. Формат 60x84/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,7. Усл. кр.-отт. 2,7. Уч.-изд. л. 2,2.
Тираж 200 экз. Заказ .
Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13а. Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.03.
Отпечатано на ротапринтере Белорусского государственного
технологического университета. 220050. Минск, Свердлова, 13.