Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Естественные и математические науки»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания к выполнению контрольной работы
для студентов направлений

18.03.01 «Химическая технология»

заочной формы обучения

Энгельс 2024

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Н40 Авторы-составители: Неверная О.Г., Мостовой А.С. Яковлев А.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебно-методическое пособие к выполнению контрольной работы. – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2020. – 61 с.

ISBN 978-5-9907992-5-7

Общие методические указания

Теоретическая часть курса состоит из ряда важнейших тем, изучение которых должно предшествовать лабораторным работам по аналитической химии. При изучении теории, предусмотренной программой, необходимо решать задачи, приведенные в соответствующих разделах рекомендованной литературы.

Для проверки прочности усвоения материала в каждом разделе приведены вопросы для «самопроверки». Номер варианта – это сумма двух последних цифр личного шифра, если сумма больше 10, то из нее следует вычесть 10. Например, ваш шифр 12095, сумма двух последних цифр равна 14, значит следом вычитаем: 14-10=4. Таким образом, выполняется вариант 4. Ответы на контрольные вопросы и задачи должны быть краткими, но точными и ясными. Уравнения реакций надо писать в молекулярной и ионной формах. Там, где это необходимо, указывайте физико-химические константы диссоциации и устойчивости, произведение растворимости, стандартные редокс-потенциалы и другие характеристики соединений, которые вы можете найти в химических справочниках. При решении задач следует приводить весь ход решения их. Построение кривых титрования следует выполнять на миллиметровой бумаге. Все обозначения на графиках делаются только простым карандашом.

Введение

Аналитическая химия – наука о методах качественного и количественного исследования состава вещества, научная основа химического анализа.

Теоретическую основу химического анализа составляет ряд физико-химических законов и прежде всего периодический закон Д.И. Менделеева, а также основные теоретические положения общей химии – теория электролитической диссоциации, закон действия масс, химическое

равновесие в гомогенных и гетерогенных системах, вопросы комплексообразования, гидролиза солей и т.д.

В настоящее время аналитическая химия использует многочисленные методы, которые принято подразделять на химические, физико-химические и физические. Химические методы основаны на различных химических превращениях, которые протекают в растворах и приводят к образованию осадков, окрашенных соединений или газообразных веществ. Ряд методов считаются классическими и хорошо проверены. Постепенно они уступают место инструментальным (физико-химическим и физическим) методам.

Классические химические методы анализа являются стандартными для оценки правильности определений. Основная область применения классических методов (гравиметрии и титриметрии) – определение больших и средних количеств веществ. Инструментальные, физико-химические методы позволяют проводить количественный и качественный анализ с определением малых и очень малых количеств веществ.

Часть I

Общие теоретические основы аналитической химии

Тема 1. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева, закон действия масс. Динамическое равновесие в гомогенных средах, диссоциация воды, водородный показатель и буферные системы

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. В аналитической химии периодическая система Д.И. Менделеева имеет большое значение. Свойства элементов и образуемых ими простых и сложных ионов определяются положением элементов в периодической системе. С помощью периодического закона можно предвидеть химико-аналитические свойства элементов и их ионов, систематизировать большое количество аналитических реакций, изучить закономерность изменения свойств соединений. Например, при рассмотрении элементов главной подгруппы второй группы периодической системы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) видим, что с возрастанием радиусов ионов усиливаются основные свойства и растворимость в воде гидроксидных соединений указанных элементов. Растворимость же сульфатов кальция, стронция и бария закономерно уменьшается, что и замечаем при изучении второй аналитической группы.

Закон действия масс. Большое значение в химико-аналитической и химико-технологической практике имеет закон действия масс. Скорость

химической реакции является функцией концентрации реагирующих веществ: она растет с увеличением концентрации. Закон действия масс для реакции А+В↔Д+Е формулируется так: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ при прочих равных условиях.* Зная константу химического равновесия и начальные концентрации, можно рассчитать все равновесные концентрации. Применяя закон действия масс для процесса диссоциации слабых электролитов, можно определить константу электролитической диссоциации и решить задачи, связанные со смещением равновесия при введении одноименного иона. Закон действия масс применим также для характеристики равновесия между осадком малорастворимого электролита и его раствором.

Динамическое равновесие в растворах. Большинство аналитических реакций проводится в растворе. Направление, скорость и полнота протекания химических процессов в растворах зависит от условий их осуществления, главным образом от концентрации реагирующих веществ, температуры и среды. Необходимо иметь четкое представление о необратимых и обратимых химических реакциях. При составлении уравнений реакции в случае обратимых реакций следует писать знак обратимости ↔ , в практически необратимых реакциях – знак необратимости → , а не знак равенства.

Восстановите в памяти основы теории сильных и слабых электролитов, понятие о степени электролитической диссоциации, активности, коэффициенте активности и ионной силе растворов.

Активностью иона (*a*) называют эффективную, кажущуюся концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях. Отношение активности *a* к действительной концентрации иона *C* называют *коэффициентом активности f:*

$$f = \frac{a}{C}; \quad a = f \cdot C$$

В идеальном растворе *f=1*. Чем больше активность отличается от истинной концентрации, тем меньше коэффициент активности. Состояние идеального раствора может быть достигнуто при бесконечном разведении,

поэтому $f=1$ в бесконечно разбавленных растворах, когда C стремится к нулю.

Рассмотрите значение коэффициентов активности с точки зрения термодинамики. Изменение внутренней энергии вещества определяется изменением числа частиц и энергии отдельных частиц; последнее особенно проявляется для сильных электролитов.

В разбавленном растворе изменение энергии растворенного вещества определяется в основном электростатическим взаимодействием между ионами, поэтому коэффициент активности отклоняется от единицы в связи с изменением энергии самих частиц. В концентрированных растворах это взаимодействие дополняется изменением числа частиц в связи с сольватацией ионов. Причем сольватация зависит от концентрации, при этом изменяется не только число молекул, сольватирующих ионов, но и энергия взаимодействия ионов с молекулами растворителя. Все это очень сильно меняет величину коэффициентов активностей. Величина коэффициентов активностей учитывает все взаимодействия суммарно, не разделяя их и не раскрывая их природу. Коэффициенты активностей лишь показывают степень отклонения свойств реальных растворов от идеального (бесконечно разбавленного).

Теория растворов электролитов рассматривает все процессы, проходящие в таких растворах. Основной ее элемент – теория ионной сольватации.

Наиболее общее определение сольватации – это явление взаимодействия частиц растворенного вещества с растворителем. Гидратация – частный случай сольватации, когда растворителем является вода. Пока не существует единого мнения о природе сил сольватации. Химическая концепция связывает сольватацию с химическими процессами: перестройка внешних электронных оболочек вплоть до образования донорно-акцепторных связей. Физическая концепция объясняет сольватацию поведением молекул растворителя (воды) в электростатическом поле частицы (иона).

По-видимому, сольватационные эффекты должны включать как физическую, так и химическую составляющие, причем химическая имеет, вероятно, большее значение для частиц, являющихся сильными комплексообразователями.

Изучите применимость закона действия масс к процессам, происходящим в растворах слабых электролитов.

В растворах слабых электролитов при диссоциации устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул электролита называется *степенью диссоциации* слабого электролита (h). В растворах слабых электролитов концентрация ионов сравнительно мала, что дает основание пренебречь силами их электростатического взаимодействия и принять, что свойства электролитов определяются только равновесием диссоциации, которая в этом случае полностью подчиняется закону действующих масс.

Константа протекающего равновесного процесса называется *константой диссоциации* электролита. Она определяется отношением произведения концентраций ионов в растворе слабого электролита к концентрации его недиссоциированной части. Это отношение остается постоянным для раствора любой концентрации при одной и той же температуре. Изучите смещение гомогенных равновесий.

Электролитическая диссоциация воды (ионное произведение воды).

Концентрация ионов H^+ и OH^- оказывает существенное влияние на протекание разнообразных химических реакций. Для воды и ее растворов произведение концентраций ионов H^+ и OH^- величина постоянная при данной температуре. Она называется *ионным произведением воды* K_{H_2O} и при 298 К равна $1 \cdot 10^{-14}$.

В любом водном растворе – нейтральном, кислом или щелочном – всегда представлены оба вида ионов, т.е. водородные (гидроксониевые) и гидроксидные. Характер среды определяется теми ионами, концентрация которых больше. Понятие – кислая, нейтральная, щелочная среда – вследствие постоянства ионного произведения воды приобретает количественный смысл. Вспомните расчеты концентрации ионов H^+ и OH^-, а также pH и pOH растворов сильных и слабых одно- и многоосновных кислот и оснований. pH среды является одним из главных факторов, определяющих направление и скорость реакций. Изменение pH среды может вызвать протекание нежелательных побочных реакций.

Буферные растворы.

В химическом анализе для стабилизации pH среды часто используются буферные растворы.

Буферными называются растворы, в которых концентрация ионов водорода (или выражающий ее водородный показатель pH) не изменяется при разбавлении и мало изменяется при добавлении небольшого количества сильной кислоты или щелочи.

Это объясняется тем, что буферные растворы являются растворами смеси слабых кислот с их солями или слабых оснований с их солями. Например, в ацетатном буфере (CH_3COOH + CH_3COONa) находится слабая кислота CH_3COOH и сильный электролит CH_3COONa. Анионы обоих электролитов одноименны. Поэтому при изучении буферных растворов необходимо иметь представление о влиянии одноименных ионов на степень электролитической диссоциации слабых электролитов.

При добавлении к буферным растворам небольших количеств сильных кислот и оснований значение pH буферных растворов также практически не изменяется. Это объясняется тем, что соединения, входящие в состав буферной смеси, связывают ионы H^+ или OH^- в молекулы слабого электролита (воды, кислоты, основания).

Буферные растворы обладают определенной *буферной емкостью.* Буферная емкость измеряется количеством сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 $дм^3$ буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу. При добавлении больших количеств сильных кислот и оснований будет постепенно изменяться и pH среды буферной смеси.

Буферные системы возникают и в результате некоторых химических реакций, что способствует лучшему осаждению осадков. Например, для обнаружения ионов Ba^{2+} используют дихромат в присутствии ацетата натрия:

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2BaCrO_4 + 2H^+$$

Реакция обратима, так как $BaCrO_4$ растворим при повышенном содержании ионов H^+; но они связываются ацетат-ионами с образованием уксусной кислоты, слабо диссоциирующей в растворе:

$$H^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH$$

Образовавшаяся в результате реакции уксусная кислота с избытком ацетата натрия дает ацетатную буферную систему, поддерживающую постоянное значение pH раствора, и осадок не растворяется.

Изучите механизм действия кислых и основных буферных растворов. Выясните, от чего завися pH буферных растворов, их емкость и как можно их регулировать. Ознакомьтесь с вычислением концентрации и активности ионов H^+ и OH^-, значениями pH и pOH в водных буферных растворах.

Буферные растворы широко применяются в практике химического анализа. Многие окислительно-восстановительные реакции, обменные реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых соединений – сульфидов, карбонатов, гидроксидов и т.д., благоприятно протекают в некотором определенном интервале значения pH, который можно создать, добавляя к раствору ту или иную буферную смесь.

Примеры расчетов по определению $[H^+]$, $[OH^-]$, pH, буферной емкости и концентрации компонентов буферных растворов.

Концентрацию ионов водорода и pH в растворе слабой кислоты и ее соли (кислый буфер) рассчитывают по формулам:

$$[H^+] = К_{кисл} \cdot \frac{С_{кисл}}{С_{соли}}; \quad pH = pК_{кисл} - \lg\frac{С_{кисл}}{С_{соли}}$$

В растворе слабого основания и его соли (основной буфер):

$$[OH^-] = К_{осн} \cdot \frac{С_{осн}}{С_{соли}}; \quad pH = 14 - pК_{осн} + \lg\frac{С_{осн}}{С_{соли}}.$$

При разбавлении буферных растворов концентрация ионов водорода, а следовательно, pH почти не изменяются, т.к. отношения $С_{кисл}/С_{соли}$ или $С_{осн}/С_{соли}$ при этом не изменяются.

При прибавлении к буферным растворам небольших количеств сильных кислот или щелочей pH их изменяется незначительно. Например, если к ацетатному буферу прибавить сильную кислоту, тот концентрация слабой кислоты увеличится, а концентрация соли уменьшится, т.к. в растворе происходит реакция:

$$H^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH$$

В ацетатном растворе ионы H^+ сильной кислоты связываются анионами CH_3COO^- соли в недиссоциированные молекулы CH_3COOH, поэтому концентрация ионов H^+ раствора почти не изменяется, pH раствора изменится с 4,74 до 4,67. Такое же влияние будет наблюдаться и в случае прибавления к ацетатной смеси щелочи.

При прибавлении к буферному раствору щелочи концентрация уксусной кислоты уменьшится, а концентрация соли увеличится:

$$OH^- + CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

В присутсвии ацетатной смеси ионы OH^- щелочи будут связываться ионами H^+ кислоты и образовывать воду. pH в этом случае повысится с 4,74 до 4,84. В случае разбавления ацетатного буфера водой увеличивается диссоциация кислоты, и pH раствора также мало изменится.

Пример 1.

Вычислить $[H^+]$ и pH ацетатного буферного раствора, составленного из 0,01 М растворов уксусной кислоты и ацетата натрия. $K(CH_3COOH) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $pK(CH_3COOH) = 4{,}76$.

<u>Решение.</u>

Рассчитываем по уравнениям:

$$[H^+] = K_{кисл} \cdot \frac{C_{кисл}}{C_{соли}} \; ; \quad pH = pK_{кисл} - \lg\frac{C_{кисл}}{C_{соли}}$$

$$[H^+] = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \; ; \; pH = 4{,}74 - lg\frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 4{,}74$$

Пример 2.

Ацетатный буфер, составленный из 0,1 М раствора CH_3COOH и 0,1 М раствора CH_3COONa, имеет pH 4,74. $K_{кисл} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Как изменится pH от прибавления HCl и NaOH ?

Решение.

а) После прибавления к 100 см^3 буферного раствора 10 см^3 0,1 н. раствора HCl объем раствора составит 110 мл, соответственно изменится и количество кислоты и соли. Число моль HCl в 10 мл раствора:

$$x = 0{,}1 \cdot 10/\ 1000 = 0{,}001 \text{ моль.}$$

Итак, количество кислоты в растворе увеличится на 0,001 моль, что составит общую концентрацию (0,1 + 0,001) моль, соответственно уменьшится концентрация соли на (0,1 – 0,001) моль. Тогда концентрации кислоты и соли в этом растворе определятся из уравнений:

$C_{кисл}$ = (0,1 + 0,001)·1000 / 110 = 0,918 моль/л;

$C_{соли}$ = (0,1 - 0,001)·1000 / 110 = 0,9 моль/л;

Концентрация ионов водорода в растворе после прибавления кислоты равна:

$$[H^+] = К_{кисл} \cdot \frac{C_{кисл}}{C_{соли}}\ ; \quad pH = pК_{кисл} - \lg\frac{C_{кисл}}{C_{соли}}$$

$$[H^+] = \frac{1{,}8\cdot10^{-5}\cdot0{,}918}{0{,}9} = 1{,}84\cdot10^{-5}\ ; \quad pH = 4{,}73$$

б) При прибавлении к 100 см^3 буферного раствора 10 см^3 0,1 н. раствора едкого натра концентрация кислоты и соли:

$C_{соли}$ = (0,1 + 0,001)·1000 / 110 = 0,918 моль/л;

$C_{кисл}$ = (0,1 - 0,001)·1000 / 110 = 0,9 моль/л;

$$[H^+] = \frac{1{,}8\cdot10^{-5}\cdot0{,}9}{0{,}918} = 1{,}76\cdot10^{-5}\ ; \quad pH = 4{,}75$$

Таким образом, от прибавления небольших количеств кислоты и щелочи к буферным растворам pH их почти не изменяется.

Пример 3.

Какова буферная емкость раствора, содержащего по 1 моль/л уксусной кислоты и ацетата натрия? ($К_{кисл} = 1{,}8\cdot10^{-5}$).

Решение:

Так как соотношение $C_{кисл}$ / $C_{соли}$ = 1, то в исходном растворе pH = $pK_{кисл}$ = 4,74. Чтобы понизить pH на единицу, т.е. увеличить концентрацию водородных ионов в 10 раз, и создать тем самым более кислую среду, необходимо добавить к раствору такое количество моль кислоты, при котором $C_{кисл}$ / $C_{соли}$ = 10.

При увеличении числа моль кислоты на x происходит уменьшение числа моль соли на ту же величину. Следовательно, можно составить уравнение:

$(1 + x) / (1 - x) = 10$, откуда $x = 9/11 = 0{,}818$ моль/л.

Чтобы проверить правильность решения, определим концентрацию водородных ионов и pH раствора после добавления к нему 0,818 моль уксусной кислоты:

$$[H^+] = \frac{1{,}8\cdot10^{-5}\cdot1{,}818}{0{,}182} = 1{,}8\cdot10^{-4} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = 3{,}74$$

К тому же выводу можно прийти, определяя количество щелочи, необходимое для повышения pH раствора на единицу. В этом случае:

$(1 - x) / (1 + x) = 0{,}1$, откуда $x = 0{,}818$ моль/л.

При проверке решения находим :

$$[H^+] = \frac{1{,}8\cdot10^{-5}\cdot0{,}182}{1{,}818} = 1{,}8\cdot10^{-6} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = 5{,}74$$

Пример 4.

К 0,8 л 0,5 М раствора муравьиной кислоты ($K = 1{,}77\cdot10^{-4}$) добавили 0,2 л 0,4 М раствора едкого натра. Вычислить: а) pH образовавшегося формиатного буфера; б) его буферную емкость по отношению к едкому натру и соляной кислоте.

Решение:

а) Определяем количества исходных веществ: 0,5 · 0,8 = 0,40 моль HCOOH;

0,4 · 0,2 = 0,08 моль NaOH. После установления равновесия:

$HCOOH + NaOH \leftrightarrow HCOONa + H_2O$

Концентрация кислоты составит

0,40 – 0,08 = 0,32 моль/л,

а концентрация соли 0,08 моль /л.

Отсюда:

$$[H^+] = \frac{1{,}77\cdot10^{-4}\cdot0{,}32}{0{,}08} = 7{,}08\cdot10^{-4} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = 3{,}15$$

б) Отношение $C_{кисл}$ / $C_{соли}$ = 0,32 : 0,08 = 4 : 1, а после прибавления x моль щелочи оно должно составить (см. пример 2):

$(4 - x) / (1 + x) = 4/10$, откуда $x = 2{,}57$ моль/л.

Если же добавить x моль кислоты, то это отношение должно составить:

$(4 + x) / (1 - x) = 40$ и тогда $x = 0{,}878$ моль/л.

В этом примере в отличие от предыдущего исходный буферный раствор содержит разное количество моль кислоты и щелочи, поэтому его буферная емкость по отношению к кислотам и щелочам различна.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое обратимые и практически необратимые реакции? Приведите по 2-3 примера. Чем обусловливается необратимость реакций?
2. Сформулируйте правило Бертолле – Михайленко о направлении химических реакций. Подтвердите его уравнениями химических реакций в молекулярной и ионной формах. Приведите примеры реакций осаждения и растворения в кислотах карбонатов щелочноземельных элементов, нейтрализации, растворения гидроксидов меди и кобальта в аммиаке.
3. Как формулируется закон действия масс? Определите его применение в аналитической химии. Напишите выражение для константы равновесия реакции взаимодействия хлорида натрия и серной кислоты. Что называется константой химической реакции?
4. Что такое активность сильного электролита и коэффициент активности? Каково его значение с точки зрения термодинамики? За счет чего можно увеличить коэффициент активности в растворе?
5. Что такое ионная сила раствора? Как изменяются коэффициенты активности в разбавленных растворах электролитов с изменением ионной силы раствора? В чем причина отличия коэффициентов активности от единицы?

6. Что такое сольватация и гидратация ионов? Какие условия благоприятствуют более сильной гидратации ионов?

7. Что такое ассоциация ионов? Какие условия благоприятствуют ассоциации ионов? Как влияет ассоциация на величину коэффициента активности?

8. Напишите реакцию взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом калия в молекулярной и ионной формах. Напишите константу установившегося подвижного равновесия этой реакции. Как сместить равновесие в ту и другую сторону? Какой внешний эффект будет при смещении равновесия реакции?

9. От каких факторов зависит скорость химической реакции?

10. Что называется константой диссоциации слабых электролитов? Напишите выражение константы диссоциации для сероводорода, уксусной кислоты, водного раствора аммиака. Найдите в справочнике числовые значения констант.

11. Что называется степенью электролитической диссоциации? Какие факторы влияют на ее величину? Как связана степень диссоциации с концентрацией?

12. Как влияет на степень электролитической диссоциации добавление добавление электролита, содержащего одноименный ион с растворенным электролитом?

13. Что называется ионным произведением воды? Напишите для него математическое выражение в обычной форме и в системе обратных логарифмов (pH и pOH).

14. Как определить $[H^+]$, $[OH^-]$, pH и pOH в растворах сильных кислот и оснований?

15. Какова среда раствора, если: а) $[H^+] = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$ моль/л, б) pH = 2; в) $[OH^-] = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; г) pOH = 11?

16. Как рассчитывают концентрацию ионов водорода с учетом ионной силы раствора?

17. Вычислите pH раствора едкого кали, если в 200 мл раствора содержится 1,400 г KOH.

18. Рассчитайте pH 0,01 н. раствора соляной кислоты без учета ионной силы и с учетом ионной силы. (ответ: 2; 2,05)

19. Выведите формулы для определения $[H^+]$, $[OH^-]$, pH и pOH в слабых кислотах и основаниях.

20. Вычислите pH раствора, в 1 л которого содержится 2,3 г аммиака? (ответ: 11,17).

21. 20мл 0,1 н. раствора КОН разбавили водой до объема 100 мл. Вычислите pH полученного разбавленного раствора.

22. 20 мл 4%-го раствора HCl (плотность 1,173) разбавили водой до 1 л. Вычислите $[H^+]$ и pH полученного раствора.

23. Какие смеси веществ называют буферными растворами? Какими свойствами они обладают и для чего применяются в химическом анализе?

24. Объясните свойства буферных растворов на примере действия кислоты и щелочи на ацетатный буферный раствор.

25. Что такое буферная емкость? Какие факторы влияют на ее изменение?

26. Выведите формулы для вычисления: а) $[H^+]$ и pH ацетатного буферного раствора; б) $[H^+]$, $[OH^-]$ и pH аммонийного буферного раствора.

27. Объясните механизм действия аммонийного и ацетатного буферных растворов при взаимодействии их компонентов с HCl и NaOH.

28. Может ли измениться pH буферного раствора от разбавления его водой в 10 раз?

29. К 100 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты прилили 100 мл 0,01 н. раствора едкого натра. Вычислите pH полученного раствора.

30. Вычислите pH раствора, полученного смешением 19 мл 6,2 н. раствора уксусной кислоты и 1 мл 2,0 н. раствора ацетата натрия. (ответ: 2,99).

31. К 15 мл 0,05 н. раствора уксусной кислоты прилили 20 мл 0,02 н. раствора едкого кали. Определите pH полученного раствора. (ответ: 4,81).

32. К 80 мл 0,2 н. водного раствора аммиака прибавили 70 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты. Вычислите pH этого раствора. (ответ: 8,4).

Тема 2 . Динамическое равновесие в гетерогенных системах

В воде растворяются практически все вещества, но их растворимость различна. Обычно к малорастворимым веществам относятся вещества, растворимость которых при комнатной температуре меньше 10^{-2} моль/л. В аналитической химии используются реакции осаждения для определения, разделения, концентрирования веществ и т.д.

Для аналитических определений веществ часто используют образование осадков при действии реагента на анализируемый раствор. В качественном анализе по форме и цвету осадка, отношению его к различным растворителям определяют присутствие в растворе искомого иона. Например, для обнаружения ионов Ba^{2+} к анализируемому раствору добавляют хромат калия. Выпадение желтого осадка $BaCrO_4$, растворимого в

сильных кислотах, свидетельствует о присутствии ионов бария в растворе. В уксусной кислоте $BaCrO_4$ не растворяется. В количественном анализе также используется осаждение в различных методах: гравиметрическом, титриметрическом, нефелометрическом, турбидиметрическом и т.д. Осаждение используется для разделения ионов разных аналитических групп, для отделения ионов, мешающих анализу. Например, для обнаружения ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} ионы Ba^{2+} осаждают хроматом и удаляют их из раствора.

При осаждении или растворении веществ образуется гетерогенная система, состоящая из двух фаз – насыщенного раствора малорастворимого вещества и его осадка. Между раствором и осадком устанавливается динамическое равновесие, которое определяется двумя процессами – осаждением и растворением. Состояние равновесия системы: раствор – осадок описывается правилом произведения растворимости, которое применимо только к насыщенным растворам малорастворимых веществ.

Разберитесь в механизме образования осадка и факторах, способствующих более полному выделению твердой фазы осадка из насыщенного раствора.

Рассмотрите требования, предъявляемые к образованию кристаллических и аморфных осадков. Уясните вопросы по влиянию времени и соприкосновения осадка с раствором и последующего возможного загрязнения его. Изучите способы очистки осадка от примесей. После выполнения всех указанных вопросов изучите динамическое равновесие в системе насыщенный раствор – осадок, т.е. произведение растворимости малорастворимых соединений.

Для состояния динамического равновесия характерно равенство скоростей процессов осаждения и растворения осадка. Чтобы нарушить это равновесие, необходимо изменить соотношение скоростей этих процессов. Зная, что скорость химической реакции зависит от температуры, концентрации и других факторов, выбирают такие условия, при которых равновесие смещается в нужном направлении. Например, растворимость большинства осадков увеличивается с повышением температуры.

Для растворения малорастворимых веществ можно применять следующие приемы:

а) если на осадок MnS подействовать солью меди, образуется менее растворимый сульфид CuS ($ПР_{MnS} > ПР_{CuS}$) и равновесие смещается в сторону растворения осадка MnS:

$MnS + Cu^{2+} \leftrightarrow CuS\downarrow$ (осадок) ; $MnS \rightarrow Mn^{2+} + S^{2-}$ (раствор)

б) действием кислот и других реагентов на малорастворимые осадки с образованием малодиссоциированных и газообразных соединений:

$$CaCO_3\downarrow + 2H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$ZnS\downarrow + 2H^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + H_2S\uparrow$$

в) связыванием иона, входящего в состав малорастворимого вещества, в комплексное соединение. Например, гидроксид меди растворяется под действием водного раствора аммиака, вследствие образования малодиссоциированного аммиаката меди:

$$Cu(OH)_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2OH^- ; \quad Cu^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

г) действие окислителей или восстановителей может сместить равновесие в сторону растворения осадков. Например, при растворении сульфидов никеля и кобальта применяют смесь соляной кислоты и пероксида водорода. Осадок растворяется по следующему уравнению:

$$NiS\downarrow \leftrightarrow Ni^{2+} + S^{2-}$$

$$S^{2-} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow S + H_2O$$

Большое значение при растворении осадков имеет pH раствора. Растворимость сульфидов сильно зависит от концентрации ионов водорода. Ознакомьтесь с значениями произведения растворимости и растворимостью сульфидов третьей и четвертой аналитических групп. Сравните растворимость солей сероводородной, угольной и других слабых кислот с солями серной, азотной и других сильных кислот.

Зная правило растворимости веществ, можно рассчитать их растворимость, количество осадителя и другие факторы.

Примеры расчетов с использованием правила

произведения растворимости.

Пример 1.

Вычислите произведение растворимости гидроксида магния, если растворимость его в 1 литре воды равна 0,0120 г.

<u>Решение:</u>

1) Определяем молярную концентрацию $Mg(OH)_2$. Молярная масса гидроксида магния равна 58,34 г/моль. Поэтому:

58,34 г в 1 литре раствора − 1М

0,012 г в 1 литре раствора − x

$X = 0{,}012 \cdot 1 / 58{,}34 = 2{,}06 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2) При диссоциации гидроксида магния $Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$ из каждой молекулы образуется один ион магния и два иона гидроксила, следовательно, их концентрации:

$[Mg^{2+}] = [Mg(OH)^2] = 2{,}06 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

$[OH^-] = 2[Mg(OH)^2] = 2 \cdot 2{,}06 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

3) Значение произведения растворимости равно:

$ПР(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 2{,}06 \cdot 10^{-4} \cdot (4{,}12 \cdot 10^{-4})^2 = 3{,}5 \cdot 10^{-11}$.

Пример 2.

Вычислите произведение растворимости с учетом коэффициента активности $Mg(OH)_2$, если при 20^0С в 100 мл. насыщенного раствора содержится 0,84 мг $Mg(OH)_2$.

<u>Решение:</u>

1) Определяем молярную концентрацию гидроксида магния. Молярная масса $Mg(OH)_2$ равна 58,34. В 1 литре раствора содержится 8,4 г $Mg(OH)_2$:

$C_M = 8{,}4 / 58{,}34 = 1{,}44 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2) Уравнение диссоциации: $Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$

3) Концентрация ионов Mg^{2+} и OH^-:

$[Mg^{2+}] = [Mg(OH)^2] = 1{,}44 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

$[OH^-] = 2[Mg(OH)^2] = 2 \cdot 1{,}44 \cdot 10^{-4} = 2{,}88 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

4) Ионную силу раствора рассчитываем по уравнению:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum C \cdot Z^2$$

Где C_1, C_2, …. C_n – молярные концентрации ионов в растворе;

Z_1, Z_2,…. Z_n – заряды ионов.

$\boldsymbol{\mu} = ½ \cdot (1{,}44 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 + 2{,}88 \cdot 10^{-4}) = 4{,}32 \cdot 10^{-4}$.

5) Определяем коэффициенты активности ионов:

$$\log f(Mg^{2+}) = -0{,}5\, Z^2 \sqrt{\mu} = -0{,}5 \cdot 4\sqrt{4{,}32 \cdot 10^{-4}} = -0{,}0416$$

$f(Mg^{2+}) = 0,91$

$\log f\ (OH^-) = -0,5\ Z^2\ \sqrt{\mu} = -0,5\sqrt{4,32\ \cdot\ 10^{-4}} = -0,0104$

$f(OH^-) = 0,98$

6) $ПР(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \cdot f(Mg^{2+}) \cdot f^2(OH^-)$.

7) $ПР(Mg(OH)_2) = 1,44 \cdot 10^{-4} \cdot (2,88 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 0,91 \cdot (0,98)^2 = 1,1 \cdot 10^{-11}$.

Пример 3.

Вычислите растворимость $PbCl_2$ в воде, если $ПР(PbCl_2) = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

<u>Решение:</u>

Расчет по приближенной формуле.

1) Уравнение ионизации соли:

$PbCl_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + 2Cl^-$

2) Молярные концентрации соли и ионов обозначим через *x:*

$[PbCl_2] = x;\ [Pb^{2+}] = x;\ [Cl^-] = 2x.$

3) Подставляем молярные концентрации ионов в уравнение произведения растворимости:

$ПР(PbCl_2) = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 2,4 \cdot 10^{-4} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$

$x = \sqrt[3]{2,4\ \cdot\ 10^{-4}/\ 4} = 3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Молярная масса $PbCl_2$ = 278,13; отсюда его растворимость (Р) равна:

$P(PbCl_2) = 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot 278,13 = 10,86$ г/л.

Расчет с учетом коэффициентов активности ионов.

1) Ионную силу насыщенного раствора $PbCl_2$ вычисляем по формуле:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum C\ \cdot\ Z^2$$

Подставляем в формулу концентрацию ионов (в моль/л):

$\boldsymbol{\mu} = (3,9 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 2 \cdot 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot 1) / 2 = 0,12$

2) Отсюда коэффициенты активности равны:

$$\lg f(Pb^{2+}) = \frac{-0,5\ \cdot 4\sqrt{0,12}}{1 + \sqrt{0,12}} = -0,52;\ \ f(Pb^{2+}) = 0,30;$$

$$\lg f(Cl^-) = \frac{-0,5\ \cdot \sqrt{0,12}}{1 + \sqrt{0,12}} = -0,13;\ \ f(Cl^-) = 0,74;$$

3) Обозначим через *x* молярные концентрации соли и ионов, подставляем в выражение для ПР их значения:

$[PbCl_2] = x;\ [Pb^{2+}] = x;\ [Cl^-] = 2x$

$ПР(PbCl_2) = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 \cdot f(Pb^{2+}) \cdot f(Cl^-)^2$

$ПР(PbCl_2) = 2,4 \cdot 10^{-4} = x \cdot 0,30 \cdot (2x)^2 \cdot 0,74^2 = 0,6571\ x^3$

$$x = \sqrt[3]{\frac{2{,}4 \cdot 10^{-4}}{0{,}6571}} = 7{,}2 \cdot 10^{-2}$$ моль/л

4) Растворимость хлорида свинца составляет:

$7{,}2 \cdot 10^{-2} \cdot 278{,}13 = 20{,}02$ г/л.

5) Разница между полученными результатами :

20,02 – 10,85 = 9,17 г/л.

Таким образом, рассчитывая растворимость по произведению растворимости для такого сравнительно хорошо растворимого электролита, как $PbCl_2$, насыщенный раствор которого имеет большую ионную силу, необходимо учитывать активность ионов.

Для малорастворимого электролита, насыщенный раствор которого имеет незначительную ионную силу, коэффициент активности ионов можно считать равным единице.

Растворимость вещества понижается в растворе, содержащем сравнительно хорошо растворимый электролит с одноименным ионом, и увеличивается в присутствии электролита, не содержащего одноименного иона, - солевой эффект. При вычислении растворимости вещества в присутствии того или иного электролита необходимо учитывать коэффициенты активности.

Вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте правило произведения растворимости.
2. К каким электролитам и какому раствору применимо правило произведения растворимости.
3. Напишите математическое выражение произведения растворимости для следующих соединений: $BaSO_4$, CaC_2O_4, $Ni(OH)_2$, Fe_2S_3, $Ca_3(PO_4)_2$. Найдите произведение растворимости указанных соединений в справочнике и подставьте их в уравнение ПР.
4. Растворимость $BaSO_4$ в воде при комнатной температуре равна

$1{,}05 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите ПР ($BaSO_4$) и полученные данные сравните с табличными.

5. Какое влияние оказывает введение в насыщенный раствор сульфата бария одноименного иона, например сульфат-иона, на растворимость осадка?
6. Сформулируйте понятие о солевом эффекте.

Тема 3. Роль гидролиза и амфотерных свойств соединений в химическом анализе. Применение коллоидных растворов в аналитической химии

Аналитическая химия имеет дело в основном с реакциями, протекающими с образованием солей. Гидролиз солей – реакция, противоположная реакции нейтрализации. Гидролизу подвергаются соли, образованные слабыми кислотами и сильными основаниями (гидролиз по аниону) или сильными кислотами и слабыми основаниями (гидролиз по катиону), или слабыми кислотами и слабыми основаниями (гидролиз и по аниону и по катиону). Соли образованные сильными кислотами и сильными основаниями гидролизу не подвергаются.

В анализе гидролиз может давать большие осложнения. Например, при осаждении катионов второй и третьей аналитических групп применяются карбонат аммония и сульфид аммония. Эти соли гидролизуются и кроме ионов NH_4^+, CO_3^{2-} и S^{2-} дают ряд других ионов, осложняющих процесс осаждения карбонатов второй группы и сульфидов третьей группы.

Иногда реакция гидролиза желательна и используется для разделения и обнаружения ионов, например ионов олова.

При проведении многих аналитических реакций большую роль играет концентрация водородных ионов в растворе. В результате гидролиза солей изменяется pH среды. Поэтому необходимо уметь рассчитывать pH, $[H^+]$, $[OH^-]$ в растворах солей. Это необходимо также и для выбора индикатора в количественном анализе при титровании кислотно-основным методом.

Исходя из уравнения константы диссоциации слабой кислоты (или основания) и ионного произведения воды, можно вывести формулы *степени гидролиза*:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{C_{соли} \cdot K_{осн}}}$$

где h – степень гидролиза; $C_{соли}$ – концентрация соли, моль/л; $K_{осн}$ - константа диссоциации основания; K_w - ионное произведение воды.

Исходя из уравнения константы гидролиза, можно вывести формулу pH раствора соли, гидролизующейся по катиону:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{соли}}{K_{осн}}} \text{ моль/л;}$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \log C_{соли}$$

где $pK_{осн}$ – силовой показатель основания.

Степень гидролиза по аниону и pH соли рассчитывают по следующим формулам:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{C_{соли} \cdot K_{кисл}}} \quad ; \qquad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{соли}}{K_{кисл}}} \text{ моль/л}$$

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} pK_{кисл} + \frac{1}{2} \log C_{соли}$$

где $K_{кисл}$ – константа диссоциации кислоты; $pK_{кисл}$ – силовой показатель кислоты.

Разберитесь в причинах, вызывающих гидролиз солей, способах подавления и усиления гидролиза. Эти процессы имеют большое значение для правильного проведения анализа вещества.

Повторите материал по амфотерности гидроксидов по курсу неорганической химии. Рассмотрите примеры амфотерности при анализе некоторых гидроксидов (алюминия, цинка, хрома и т.д.) В зависимости от pH среды они могут проявлять кислотные или основные свойства. Например, гидроксид цинка частично растворим в воде и диссоциирует по двум (кислотному и основному) типам:

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \leftrightarrow Zn(OH)_2 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2OH^-$$

Изменяя концентрацию ионов водорода, можно получить раствор, содержащий только ионы Zn^{2+} или ионы ZnO_2^{2-} , или же выделить практически все ионы Zn^{2+} в осадок гидроксида цинка. Следует помнить, что это упрощенное представление о составе амфотерных гидроксидов. В действительности они представляют собой гидраты оксидов типа $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ и т.д.

При растворении амфотерных гидроксидов алюминия, цинка и других образуются комплексные ионы $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ и т.д. Реально ионы ZnO_2^{2-} и AlO_2^- в растворах не существуют.

Отметьте влияние размера радиуса центрального иона и заряда его ядра на прочность связей в гидроксидах. При несоблюдении условий осаждения иногда образуются коллоидные системы, что мешает проведению химического анализа. Например, сульфиды катионов третьей аналитической группы осаждают из горячего раствора, так как при осаждении сульфидом аммония из холодных растворов образуется коллоидный раствор сульфидов. В этом случае трудно добиться хорошей коагуляции осадка и, следовательно, полноты осаждения.

Необходимо изучить свойства коллоидных систем, состояние веществ в коллоидном растворе, процессы, приводящие к образованию коллоидных систем и к их разрушению.

Вопросы для самопроверки

1. Какой процесс называется гидролизом? Объясните химическую сущность гидролиза с точки зрения теории строения вещества и зависимости типа гидролитического расщепления от поляризующего действия ионов.

2. Объясните зависимость гидролиза солей от положения соответствующих элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

3. Что такое константа гидролиза? Напишите константы гидролиза солей $FeCl_3$, NH_4Cl, NH_4CN.

4. Что называется степенью гидролиза? Как рассчитывается степень гидролиза для всех его случаев.

5. Напишите формулы для расчета концентрации водородных ионов и pH в гидролизующихся солях.

6. Какими способами можно усилить гидролиз? Подавить гидролиз?

7. Сформулируйте понятие амфотерности солей. Почему гидроксид цинка может реагировать как кислота и основание, а гидроксид бария только как основание?

Тема 4. Окислительно-восстановительные реакции, комплексные соединения и органические растворы в химическом анализе

В качественном и количественном анализе широко используются окислительно-восстановительные реакции. Многие реакции обнаружения, разделения и выделения ионов основаны на окислительно-восстановительных (редокс-) процессах.

Повторите окисление и восстановление по курсу неорганической химии. Разберитесь в понятиях валентность и степень окисления. Выберите из периодической системы элементов вещества, имеющие несколько различных степеней окисления. Расположите по возрастанию степеней окисления следующие элементы: хлор, йод, марганец, хром, азот, мышьяк, серу, медь и ртуть.

Изучите составление электронных и ионно-электронных окислительно-восстановительных реакций. Для определения направления реакции пользуйтесь таблицей стандартных потенциалов (см. справочник Лурье). Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств системы является окислительно-восстановительный (редокс-) потенциал, который рассчитывают по уравнению Нернста.

Определение электродвижущей силы (ЭДС) реакции дает правильный ответ о направлении редокс-реакций.

Изучите факторы, влияющие на значение редокс-потенциала пары (концентрация, pH раствора и температура).

В количественном анализе при титровании восстановителя окислителем или наоборот изменяется величина редокс-потенциала. Для вычисления потенциала в процессе титрования используется уравнение Нернста. При этом до эквивалентной точки удобнее вычислять изменение потенциала титруемой системы, а после эквивалентной точки – потенциал пары титрант – продукт восстановления. В эквивалентной точке потенциал рассчитывают по уравнению:

$$\varphi_{\text{экв}} = \frac{m\varphi_1^0 + n\varphi_2^0}{m+n}$$

Где m и n - стехиометрические коэффициенты; $\varphi_{1,2}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

Комплексные соединения широко применяются в аналитической химии. Они используются для обнаружения ионов, разделения и маскировки и т.д. Сущность количественного метода комплексообразования основана на проведении реакции образования простых комплексов и внутрикомплексных соединений. Известная реакция по обнаружению ионов никеля с помощью диметилглиоксима сопровождается образованием внутрикомплексного соединения никеля. В химическом анализе нужно уметь создавать условия, способствующие образованию и разрушению комплексных соединений.

В комплексных соединениях ионы комплексообразующих элементов прочно связаны в комплекс. Однако, хотя и в незначительной степени, комплексный ион все же диссоциирует. По константе нестойкости можно рассчитать содержание иона-комплексообразователя в растворе.

Большое значение имеют в анализе органические реагенты. Многие органические реагенты дают высокочувствительные реакции при взаимодействии с неорганическими ионами с образованием внутрикомплексных соединений. Изучите реакции с органическими реагентами на примерах действия диметилглиоксима, 8-оксихинолина, ализарина, дитизона и др. Органические реагенты в анализе применяются для обнаружения и разделения ионов, а также для их количественного определения.

Вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте сущность окислительно-восстановительного процесса.
2. Перечислите реактивы, применяемые в аналитической лаборатории в качестве окислителей, и реактивы – восстановители.
3. Объясните окислительно-восстановительные свойства атомов и ионов в зависимости от их электронной конфигурации.

4. Что такое стандартный окислительно-восстановительный потенциал? Как определить направление окислительно-восстановительного процесса.

5. От каких факторов зависит значение окислительно-восстановительного потенциала? Напишите уравнение Нернста.

6. Приведите общую характеристику комплексных соединений. Чем они отличаются от двойных солей.

7. Объясните влияние комплексообразования на окислительно-восстановительный потенциал систем.

8. В каких случаях в анализе неорганических веществ применяют органические реагенты?

Тема 5. Основы качественного анализа

Цель изучения основ качественного анализа: закрепить знания теоретических основ аналитической химии; изучить качественные реакции катионов и анионов, выявить сходство и различие их химико-аналитических свойств; изучить методы анализа смесей катионов и анионов, методы разделения и обнаружения отдельных ионов. Качественный анализ неорганических веществ включает анализ катионов и анионов.

Сходные по химико-аналитическим свойствам ионы составляют аналитическую группу. Сходство химико-аналитических свойств характеризуется главным образом общими реакциями, а различие – частными реакциями.

Ознакомьтесь с положением элементов, образующих катионы каждой аналитической группы, в периодической системе Д.И. Менделеева.

По классификации, предложенной Н.А. Меншуткиным, все катионы делятся на пять аналитических групп согласно их отношению к сульфид-ионам.

К катионам первой аналитической группы относятся: NH_4^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, **к катионам второй аналитической группы** Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}. Первая аналитическая группа катионов не имеет группового реагента.

Сульфиды, гидроксиды, карбонаты и хлориды катионов первой аналитической группы растворимы в воде. Поэтому при осаждении катионов второй – пятой групп в виде малорастворимых осадков катионы первой группы остаются в растворе.

Катионы K^+, Na^+ и Mg^{2+} имеют законченные восьми или двухэлектронные оболочки. Катион Mg^{2+} находится во второй группе периодической системы и является переходным между катионами первой и второй аналитических групп, поэтому он может быть отнесен как к той, так и к другой. Со второй группой катионов ионы Mg^{2+} объединяет способность

давать малорастворимый в воде основной карбонат $(MgOH)_2CO_3$. Но он растворяется в солях аммония, а так как осаждение катионов второй группы карбонатом аммония ведется в присутствии NH_4Cl, в ходе анализа ионы Mg^{2+} не выпадают в осадок, а остаются в растворе с катионами первой группы. Поэтому его удобнее изучать вместе с катионами первой группы.

Групповым реагентом для осаждения катионов второй аналитической группы является карбонат аммония в слабощелочной среде, т.е. в присутствии аммонийного буферного раствора. Кроме того катионы второй группы имеют ряд общих реактивов. Они образуют малорастворимые сульфаты, фосфаты, оксалаты и карбонаты. Сульфиды второй группы катионов растворимы в воде. На этом основано отделение их от катионов третьей – пятой групп. Все металлы, образующие катионы второй аналитической группы, принадлежат ко второй группе периодической системы Д.И. Менделеева, располагаясь в первой половине больших периодов, т.е. в четных рядах. Химическая активность их возрастает от кальция к барию. В этом же направлении изменяется и ряд других свойств, например, растворимость солей, основные свойства гидроксидов и др.

К третьей аналитической группе относятся следующие катионы: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}. В состав катионов третьей группы входят d- элементы с незаконченными переходными от 8- к 18-электронными внешними слоями.

При взаимодействии их с легко деформируемым ионом S^{2-} происходит взаимная поляризация, так как катионы третьей группы являются хорошими поляризаторами. Образовавшиеся сульфиды имеют сильную деформацию внешних электронных оболочек. Химическая связь указанных сульфидов значительно приближается к ковалентной, а отсюда сульфиды отличаются небольшой растворимостью в воде.

Сульфиды третьей группы растворяются в 1н. растворе HCl, кроме NiS и CoS, которые растворяются в азотной кислоте или в смеси пероксида водорода с кислотами. При растворении сульфида железа (III) ионы Fe^{3+} восстанавливаются до Fe^{2+} и выделяется сера.

Сульфиды первой и второй аналитических групп хорошо растворимы в воде.

Обратите внимание, что фосфаты и некоторые другие малорастворимые соединения катионов третьей группы растворяются в кислотах и щелочах (амфотерные соединения) и в водном растворе аммиака.

К четвертой аналитической группе катионов относятся подгруппа меди (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}) и подгруппа мышьяка (As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{2+}, Sn^{IV}).

Катионы четвертой аналитической группы образованы p- и d-элементами и имеют во внешнем электронном слое 18 или 18+2 электрона. Они являются сильными поляризаторами и легко поляризуются. С сульфид-ионом образуют менее растворимые соединения, чем катионы третьей группы, и легко осаждаются в сильнокислой среде.

Групповым реактивом четвертой аналитической группы является H_2S в кислой среде (HCl) при pH≈0,5. Катионы третьей группы не осаждаются в этих условиях. Катионы четвертой группы осаждаются H_2S также в нейтральной и щелочной средах. Обратите внимание, что элементы подгруппы мышьяка обладают переменной валентностью и рядом свойств, присущих неметаллам.

В отличие от сульфидов катионов подгруппы меди сернистые соединения ионов группы мышьяка (кроме SnS) проявляют себя как тиоангидриды и растворяются в $(NH_4)_2S_2$, $(NH_4)_2S$, NaOH, Na_2S.

Сульфиды катионов четвертой аналитической группы можно осадить в дробном последовательном порядке.

К пятой аналитической группе относятся следующие катионы: Ag^+, Pb^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$. Серебро, свинец и ртуть являются d- и p-элементами и на внешнем электронном слое имеют 18 или 18+2 электрона. Они являются сильными поляризаторами и легко поляризуются сами, поэтому образуют малорастворимые сульфиды.

Групповым реагентом на катионы пятой аналитической группы является хлороводородная кислота. Все катионы осаждаются в виде белых осадков и отделяются от катионов остальных аналитических групп.

Анионы. Различные авторы подразделяют анионы на разное число групп. Таким образом, строго установленной классификации для анионов нет. Считается, что анионы подразделяются на две группы. К первой группе относятся анионы, образующие с ионами Ba^{2+} растворимые в воде соли: Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, NO_2^-, NO_3^-. Ко второй аналитической группе относятся анионы, образующие с ионами Ba^{2+}малорастворимые в воде соединения: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}.Следовательно, классификация анионов основана на растворимости их солей бария.

При изучении реакции на анионы обратите внимание на следующие моменты. С $KMnO_4$ реагируют ионы S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, I^-, Br^-, Cl^- и NO_2^-, а с I_2 – только S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_2 и NO_2^-. Ионы NO_2^- и NO_3^- имеют однотипные реакции, потому ионы NO_3^- обнаруживают после полного удаления ионов NO_2^-.

Ионы SO_3^{2-} следует отделять от $S_2O_3^{2-}$ действием $SrCl_2$, так как они имеют общие реакции. После этого можно обнаруживать их в отдельности.

Гидролиз силиката натрия усиливается в присутствии хлорида аммония с образованием осадка кремниевой кислоты.

Катионы тяжелых металлов мешают обнаружению большинства анионов, так как дают с ними осадки. Поэтому катионы тяжелых металлов необходимо предварительно удалять из раствора.

Вопросы для самопроверки

1. На чем основана аналитическая классификация катионов по группам?
2. Объясните свойства катионов аналитических групп в связи с положением элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.
3. Рассмотрите растворимость в воде и другие свойства химических соединений катионов второй и третьей групп в связи с электронной конфигурацией, зарядом и радиусом образующих атомов.
4. Что такое групповой реактив?
5. Перечислите методы разложения и удаления солей аммония. На чем они основаны?
6. В чем основное отличие катионов третьей аналитической группы от катионов первой и второй групп?
7. По каким свойствам подразделяется четвертая аналитическая группа на подгруппы меди и мышьяка?
8. Дайте теоретическое обоснование условий осаждения сульфидов и сернистых соединений.

Часть II

Количественный анализ

Тема 1. Основы количественного анализа

Задачей количественного анализа является определение количественного содержания элементов. Ионов или химических соединений, входящих в состав исследуемых веществ и материалов. Количественный анализ имеет большое значение для науки и производства. Химик должен знать качественный и количественный состав перерабатываемых материалов на любой стадии научного или производственного процесса.

Количественное определение веществ состоит из следующих основных операций:

1. Отбор средней пробы и подготовка вещества к количественному определению, т.е. взятие навески и переведение ее в раствор.

2. Разделение исследуемого объекта на составные части, концентрирование их.

3. Определение количественного содержания отдельных компонентов одним из более удобных методов для данного анализа

4. Вычисления по результатам анализа.

Ошибки, встречающиеся при количественном определении, бывают систематические и случайные. Рассмотрите методы устранения систематических ошибок и влияние их на конечный результат определения. По конечному результату количественных определений рассчитывают абсолютные и относительные ошибки.

Результаты анализа должны отличаться большой воспроизводимостью. Ознакомьтесь с понятиями точность и воспроизводимость анализа и с математической обработкой результатов измерений.

Систематическую обработку экспериментальных данных следует проводить в соответствии с правилами международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

Вопросы для самопроверки

1. Каковы задачи количественного анализа? Укажите основные операции количественного определения вещества.

2. Какие методы количественного анализа вы знаете? Чем отличаются химические методы от физических и физико-химических методов анализа?

3. Приведите классификацию методов количественного химического анализа. Дайте сравнительную характеристику титриметрического и гравиметрического методов, укажите их достоинства и недостатки.

4. Какие требования предъявляются к реакциям, применяемым в количественном анализе?

5. С какой точностью ведутся вычисления в титриметрическом анализе?

Тема 2. Титриметрический (объемный) анализ

Сформулируйте сущность титриметрического анализа. Количество исследуемого вещества измеряется определенным объемом титрованного раствора, т.е. раствора с точно известной концентрацией, который вступает в реакцию с этим веществом. Ознакомьтесь с требованиями, предъявляемыми к реакциям, используемым в титриметрическом анализе. *Титрованием* называют процесс приливания титрованного (стандартного) раствора к раствору определяемого вещества (или наоборот). Стандартный раствор приливают до полного завершения реакции, т.е. до точки эквивалентности.

Ознакомьтесь с техникой титриметрического анализа, приготовлением стандартных (титрованных) растворов, определением точки эквивалентности. Научитесь точно измерять объемы растворов, работать с мерной посудой и калибровать ее.

В основе классификации титриметрических методов лежит характер реакции, используемой для определения; кислотно-основное титрование (нейтрализация), оксидиметрия (редоксиметрия), комплексообразование и осаждение. Способы титрования подразделяютя на: прямое, обратное и титрование заместителя. При прямом титровании раствор исследуемого вещества непосредственно титруют стандартным раствором. При обратном титровании (титрование по остатку) приливают к раствору исследуемого вещества заведомый избыток стандартного раствора. Затем избыток оттитровывают вторым стандартным раствором. При титровании заместителя (метод замещения) к определяемому веществу прибавляют реагент, который, взаимодействуя с ним, выделяет эквивалентное количество нового вещества, которое оттитровывают стандартным раствором. Например, для определения окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др.) йодометрическим методом к их раствору приливают йодид калия в кислой среде. При реакции взаимодействия его с окислителем выделяется эквивалентное количество йода, которое оттитровывают стандартным раствором тиосульфата:

$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Титрование ведут до точки эквивалентности, т.е. до момента, когда количество стандартного раствора становится эквивалентным количеству определяемого вещества. Точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов, инструментальных методов или ведут безиндикаторное титрование.

При изучении каждого титриметрического метода надо обращать внимание на: а) реакцию лежащую в основе метода; б) приготовление стандартных, установочных и определяемых растворов и их хранение; в) выбор индикатора (кривые титрования) и подсчет индикаторной ошибки.

Большое значение имеет совпадение точности измерений с точностью вычислений. При использовании рекомендуемого способа расчета в каждом случае (будь то разбавление раствора вещества, осаждение, удаление летучих продуктов, нейтрализация, окисление – восстановление, комплексообразование), следует исходные и определяемые количества вещества выражать эквивалентной массой.

Следует помнить, что: а) в процессе растворения вещества или разбавления раствора количество вещества, а следовательно, и число его эквивалентов не изменяется; б) в любой реакции вещества реагируют в эквивалентных количествах, т.е. число эквивалентов одного из прореагировавших веществ равно числу эквивалентов другого прореагировавшего вещества и равно числу эквивалентов каждого из получившихся в результате реакции веществ.

Решение расчетной задачи следует проводить в несколько этапов: а) уяснить характер процесса и написать уравнения реакций; б) определить число каждого из реагирующих веществ числом грамм-эквивалентов; подставить числовые значения и произвести вычисления.

В титриметрическом анализе при вычислениях приняты следующие обозначения: М – молярная масса; Э – эквивалентная масса, А – атомная масса, N – нормальность раствора, экв/л; $C_м$ – молярность раствора, моль/л; $C_{\%}$ - концентрация вещества, %; Т – титр раствора, г/см^3; $T_{A/B}$ – титр определяемого вещества А по веществу В, г/см^3; К – поправочный коэффициент; ρ – плотность раствора, г/см^3; V- объем раствора, дм^3 или л,см^3 или мл; d - навеска определяемого вещества, г; m(g) - количественное содержание вещества, г.

Эквивалентную массу вещества можно выразить формулой:

$$N = \frac{m}{Э} = \frac{TV}{Э}$$

Вопросы для самопроверки

1. Изложите сущность титриметрического анализа.
2. По какому принципу классифицируют методы титриметрического анализа? Какие способы титриметрических определений вы знаете?
3. Какая посуда используется в объемном анализе и какие требования предъявляются к ней?
4. Что такое «холостой опыт» и раствор-свидетель, как они помогают повышению точности определения?
5. Как влияют на точность титрования температура и концентрация раствора, концентрация титранта?
6. Что называют характеристиками стандартного раствора? Приведите расчетные формулы для нормальности и поправочного коэффициента. Что называют титром стандартного раствора по определяемому веществу?

7. Как подбирают индикатор при титровании кислотами и щелочами? Что такое точка эквивалентности?

8. Чему равна эквивалентная масса дихромата калия в реакциях взаимодействия: а) с хлоридом бария; б) с йодидом калия в кислой среде.

Тема 3. Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование)

Сущность метода заключается в количественном определении, основанном на реакции нейтрализации:

$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2H_2O$

Этим методом можно решать задачи количественного определения кислот, оснований, карбонатов, гидрокарбонатов, смесей Na_2CO_3 + NaOH, Na_2CO_3 + $NaHCO_3$, солей аммония, азота в органических соединениях и минеральных удобрениях, жесткости воды, концентрации солей щелочных и щелочноземельных металлов после предварительного пропускания анализируемого раствора через катионит в Н-форме.

Изучите теоретические основы кислотно-основного титрования. Точность определений зависит от установления точки эквивалентности. Для этого применяют инструментальные методы и кислотно-основные индикаторы. Индикаторы метода нейтрализации являются слабыми кислотами или основаниями и характеризуются константой диссоциации, интервалом перехода окраски и показателем титрования (pT), т.е. величиной pH, при которой происходит изменение окраски индикатора. Изучите теорию кислотно-основных индикаторов (ионную, хромофорную и ионно-хромофорную). Познакомьтесь с наиболее часто применяемыми кислотно-основными индикаторами. Обратите внимание на их области перехода окраски.

Для обеспечения успешного определения методом кислотно-основного титрования необходимо правильно выбрать индикатор. Для подбора индикатора пользуются:

1. Графическим методом;
2. Расчетом значения pH в эквивалентной точке титрования;
3. Подсчетом индикаторной ошибки.

В методе кислотно-основного титрования возможны следующие случаи титрования: а) сильную кислоту титруют сильным основанием и наоборот; б) слабую кислоту титруют сильным основанием; в) слабое основание титруют сильной кислотой. В каждом случае строят кривые титрования, на которых показано изменение значения pH титруемого раствора в процессе титрования. Кривую титрования строят по следующим точкам: а) pH определяемого раствора, находящегося в титровальной колбе; б) pH при

титровании стандартным раствором перед точкой эквивалентности; в) pH в точке эквивалентности; г) pH при титровании сразу после точки эквивалентности.

Кривую титрования строят, откладывая по оси абсцисс объем стандартного раствора (мл), а по оси ординат значение pH титруемого раствора.

Зная состав раствора в титровальной колбе в каждый момент титрования, можно соответственно выбрать расчетные формулы для определения pH (для сильных и слабых кислот и оснований, буферных растворов и гидролизуемых солей в точке эквивалентности).

Необходимо точно рассчитать pH для точки эквивалентности (ТЭ) и конечной точки титрования (КТТ).

При расчете кривой титрования выделите наиболее важный участок, который находится вблизи точки эквивалентности. Этот участок, когда определяемый раствор недотитрован или перетитрован стандартным раствором на 0,10 мл. На этом участке происходит резкое изменение pH раствора, так называемый скачок титрования. Средняя точка скачка pH определяет эквивавалентную точку. Она может иметь значение pH=7, pH > 7, pH < 7. Если титруем сильную кислоту сильным основанием и наоборот, то в точке эквивалентности pH ≈ 7, если сила кислоты меньше силы основания, pH > 7, если сила кислоты больше силы основания, pH < 7.

Значение pH, до которого титруют раствор с данным индикатором называют *показателем титрования* этого индикатора, pT. При выборе индикатора необходимо, чтобы его показатель титрования совпадал со значением pH раствора в титровальной колбе в точке эквивалентности и интервал перехода окраски индикатора лежал внутри скачка титрования. Для более точного подбора индикатора применяйте расчет индикаторных ошибок.

Кроме воды в качестве растворителя широко применяются другие органические и неорганические растворители. Изучите динамическое равновесие в неводных растворах электролитов, применение закона действия масс к растворам электролитов в неводных средах.

Кислотно-основное титрование в неводных растворах применяют для количественного определения в растворителях: в безводных кислотах, в жидком аммиаке и его жидких производных, в спиртах и их смесях с

инертными растворителями. К этой группе можно отнести и ряд апротонных диполярных растворителей (ацетон, ацетонитрил, метилэтилкетон и др.), инертные, смешанные, специальные и стандартные растворители.

Вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте сущность кислотно-основного титрования. Какая реакция является основной?
2. На какие четыре этапа делят процесс титрования? Как рассчитывать значения pH для сильных и слабых кислот и оснований, буферных растворов и растворов гидролизирующихся солей?
3. Как выбирают индикатор для различных случаев титрования.
4. Какое практическое значение имеют кривые титрования и расчет индикаторной ошибки? Перечислите способы определения точки эквивалентности.
5. Что такое скачок титрования? От каких факторов зависит величина скачка титрования?
6. Изложите теорию индикаторов кислотно-основного метода титрования.
7. Что такое показатель титрования индикатора? Какие факторы на него влияют.
8. Какими особенностями обладают неводные растворы?

Тема 4. Методы окисления – восстановления (оксидиметрия)

Общая характеристика методов окисления – восстановления. Влияние различных факторов на реакции окисления – восстановления. Примеры окислительно-восстановительного титрования. Сопряженные реакции окисления – восстановления. Изменение окислительно-восстановительного потенциала раствора в процессе титрования. Кривые окислительно-восстановительного титрования. Окислительно-восстановительные индикаторы. Интервал перехода окраски окислительно-восстановительного (редокс) индикатора. Классификация методов окисления – восстановления. Титранты применяемые в методах окисления – восстановления. Определение окислителей, восстановителей и веществ, не являющихся окислителями и восстановителями.

Перманганатометрия. Характеристика метода. Приготовление стандартного раствора перманганата калия. Установочные вещества, применяемые для определения концентрации перманганата. Условия хранения стандартного раствора перманганата калия. Преимущества и недостатки метода.

Йодометрия. Характеристика метода. Приготовление стандартных растворов йода и тиосульфата. Условия их хранения. Индикаторы. Йодометрическое определение окислителей, восстановителей и кислот. Влияние среды на йодометрические определения. Источники ошибок и меры их устранения.

В методе оксидиметрии используется реакция окисления – восстановления при титровании определяемого вещества стандартным раствором. Интенсивность окислительно-восстановительных процессов измеряется окислительно-восстановительными потенциалами.

В ходе титрования изменяются окислительно-восстановительные потенциалы двух реагирующих систем. На скорость окислительно-восстановительных реакций влияют различные факторы (pH, температура, катализатор и др.). Окислительно-восстановительные потенциалы зависят от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм и концентрации водородных ионов. Эта зависимость выражается уравнением:

$$\varphi = \varphi^0_{\text{ок/восст}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ок}] \cdot [H^+]^m}{[\text{восст}]}$$

Которое для температуры 298 К принимает вид

$$\varphi = \varphi^0_{\text{ок/восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}] \cdot [H^+]^m}{[\text{восст}]}$$

Где n – число электронов (отданных или принятых). При добавлении в редокс-систему реагентов, которые образуют с ионами окисленной или восстановленной формы комплексное соединение, уменьшается концентрация ионов окислителя или восстановителя. Соответственно уменьшается и редокс-потенциал системы. Наоборот, с повышением концентрации окисленной или восстановленной форм системы увеличивается ее редокс-потенциал.

Большое влияние на величину редокс-потенциала системы оказывает концентрация водородных ионов, участвующих в реакции:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\varphi = \varphi^0_{\text{ок/восст}} + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Если в редокс-процессе образуется вода, или одно из реагирующих веществ выпадает в осадок, или выделяется малорастворимый газ, т.е. образуется соединение, практически не принимающее участие в редокс-реакции, то для таких систем можно написать уравнение:

$$MnO_4^- + 3e + 2H_2O \leftrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

$$\varphi = \varphi^0_{ок/восст} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[OH^-]^4}$$

Твердое вещество, вода и газ являются постоянными величинами и в уравнение не вписываются.

Следовательно, редокс-потенциал зависит от соотношения концентраций ионов окисленной и восстановленной форм, а также от среды, в которой протекает реакция.

Равновесие реакции наступает при равенстве потенциала двух окислительно-восстановительных пар, например:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Например, при взаимодействии йода и тиосульфат-ионов их концентрация уменьшается, а концентрация тетратионат- и йодид-ионов увеличивается. В результате соответственно уменьшается потенциал пары $S_4O_6^{2-}$/ $2S_2O_3^{2-}$. Разность потенциалов уменьшается и наступает равновесие, при котором они будут равны. Это состояние динамического равновесия характеризуется константой:

$$K(I_2/S_2O_3^{2-}) = \frac{[S_4O_6^{2-}] \cdot [I^-]^2}{[I_2] \cdot [S_2O_3^{2-}]^2}$$

Константа равновесия является количественной характеристикой редокс-реакции. Чем больше константа, тем полнее протекает реакция. Скорость химической реакции резко изменяется при возникновении индуцированных (сопряженных) реакций. Сущность сопряженных реакций состоит в том, что некоторые редокс-реакции не протекают или протекают медленно. Их можно индуцировать с помощью другого вещества. Например, перманганат реагирует с хлоридом в присутствии восстановителя – иона Fe^{2+}. Поэтому перманганат-ион называют актором, ион Cl^- - акцептором и ион Fe^{2+} - индуктором.

Рассмотрите примеры окислительно-восстановительного титрования. Для этого ознакомьтесь с классификацией методов оксидиметрии. Каждый оксидиметрический метод основан на определенной редокс-реакции. Название метода соответствует применяемому стандартному раствору. Например, перманганатометрия основана на реакции:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

где стандартным раствором является перманганат, хроматометрия основана на реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

где стандартным раствором служит дихромат калия и др.

Ознакомьтесь со свойствами веществ, употребляемых в оксидиметрии в качестве стандартных и установочных растворов, и с реакциями, на которых основаны различные методы оксидиметрии.

Под влиянием различных факторов многие растворы, например перманганат, тиосульфат, йод и др., изменяют свою концентрацию и состав, т.е. они являются нестабильными. С течением времени их титр изменяется. Так, при хранении раствора $KMnO_4$ он может частично восстанавливаться до MnO_2:

$$4KMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2 + 4KOH + 3O_2$$

тиосульфат взаимодействует с CO_2 и кислородом воздуха:

$$Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaHSO_3 + S$$
$$2Na_2S_2O_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 2S \text{ и т.д.}$$

Поэтому необходимо иметь представление о правилах хранения растворов, применяемых в оксидиметрии.

В процессе оксидиметрического титрования в соответствии с изменением концентрации реагирующих веществ изменяется окислительно-восстановительный потенциал. Около точки эквивалентности потенциал редокс-системы изменяется резко, т.е. мы имеем скачок титрования. Изменение редокс- потенциалов в процессе титрования описывается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0_{\text{ок/восст}} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{восст}]}$$

при этом до эквивалентной точки удобнее вычислять изменение потенциала титруемой системы, а после эквивалентной точки рассчитывают потенциал пары титрант/продукт восстановления.

Графическое изображение изменения редокс-потенциала системы в процессе титрования в координатах количество прибавленного раствора (на оси абсцисс) – потенциал системы (на оси ординат) называется кривой оксидиметрии. Наиболее важным участком для выбора индикатора является скачок титрования, который зависит от величин стандартных потенциалов. Точка эквивалентности в оксидиметрии определяется безындикаторными, индикаторными и потенциометрическими методами.

Индикаторы оксидиметрии являются слабыми органическими окислителями и восстановителями. Их окраска изменяется при определенном

редокс-потенциале. Изучите основы теории редокс-индикаторов. Рассмотрите практические рекомендации по определению окислителей, восстановителей и веществ, не являющихся редокс-соединениями. В оксидиметрии можно определять вещества, которые предварительно подвергают окислению или восстановлению, а затем титруют стандартным раствором.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое редокс-потенциал? Как зависит его величина от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм и от температуры?
2. В чем сущность методов перманганатометрии, йодометрии, хроматометрии, броматометрии? Напишите уравнения основных реакций.
3. Перечислите правила хранения стандартного раствора перманганата.
4. Укажите способы определения точки эквивалентности в редокс-методах? Какие группы индикаторов применяются в этих методах.
5. Какие стандартные растворы и вспомогательные растворы применяются в йодометрии? Правила хранения этих растворов.
6. В каких случаях йодометрии имеет значение pH? Как действуют едкие щелочи и сода на раствор йода?
7. Как йодометрически определяют окислители?
8. Какие достоинства и недостатки имеет хроматометрический метод? Как определяют точку эквивалентности?

Тема 5. Методы осаждения и комплексообразования

Изучите теорию осаждения и комплексных соединений. Повторите правило произведения растворимости. Обратите особое внимание на свойства осадков, связанные с особенностями их поверхности. Повторите материал по устойчивости комплексов. Обратите внимание на равновесное состояние ионизации комплексов и влияние различных факторов на смещение этого равновесия.

Методы осаждения. Познакомьтесь с классификацией методов осаждения. В каждом методе, кроме меркуриметрии, где образуется малодиссоциированное соединение сулемы, в процессе титрования в титруемом растворе изменяется концентрация осаждаемого иона. В основу расчета кривых титрования берется правило произведения растворимости, по которому можно рассчитать концентрацию ионов в любой момент титрования. Величина скачка титрования зависит от концентрации титруемых растворов, растворимости осадков и температуры.

Разберитесь в примерах аргентометрического и роданометрического определения галогенидов и их смесей. Для замены аргентометрического метода можно рекомендовать меркурометрический метод.

Титрование солью ртути (II) называется *меркуриметрией*,а метод титрования солью ртути (I) называется *меркурометрией.* Меркурометрия (метод Ветрова А.С.) с адсорбционным индикатором дифенилкарбазоном заключается в следующем. Ион ртути (I), меркуро-ион дает с дифенилкарбазоном синий осадок, который нерастворим в 4 – 5 н. растворе азотной кислоты.

При титровании нитратом ртути (I) ион хлорида дает белый осадок каломели Hg_2Cl_2, которая в точке конца титрования внезапно окрашивается в синий или сине-фиолетовый цвет благодаря дифенилкарбазону. Для заметного резкого перехода индикатор не следует вносить в начале титрования, а ближе к концу. Титрование лучше всего вести в кислой среде, в растворе азотной кислоты.

Методы комплексообразования. В основе этих методов лежит образование малодиссоциирующих комплексных соединений. Широко применяется метод комплексонометрии, в котором в качестве титранта используются *комплексоны* – производные полиаминополикарбоновых кислот. Комплексоны образуют прочные комплексные соединения с катионами, что объясняется наличием в них карбоксильных групп и аминогрупп. Анионы определяют косвенным методом. Для этого анион осаждают избытком осадителя в виде малорастворимого соединения. Катион избытка осадителя оттитровывают стандартным раствором комплексона и производят соответствующий расчет для определения концентрации аниона. При расчетах по комплексонометрическому методу эквивалентные массы многовалентных катионов численно равны М/2 (где М – молекулярная масса). При взаимодействии многовалентных катионов с комплексонами образуется внутрикомплексное соединение, в котором участвует один катион и одна молекула комплексона, эквивалентная масса которой равна М/2.

Кривые титрования по методу комплексообразования выражают зависимость pMe от концентрации реагента.

Разберитесь в расчете концентрации ионов металла при различных условиях. Предположим, титруем соль Me^{m+}, то до эквивалентной точки концентрация ионов металла будет равна концентрации неоттитрованной соли с учетом разбавления раствора. В эквивалентной точке равновесная концентрация Me^{m+} вычисляется по уравнению:

$$[Me^{m+}] = \sqrt[n+1]{\frac{KMeL_n \cdot C_m \cdot V_0}{n^n \cdot V}}$$

Где C_m – начальная концентрация металла Me^{m+};

V_0, V - объемы раствора в начале и в конце титрования;

$KMeL_n$ - константа нестойкости комплекса, рассчитывается по уравнению

$M^{m+} + nL \leftrightarrow MeL_n$, где MeL_n - комплекс; L – лиганд. В большинстве случаев n не превышает 2.

Константа равновесия данной реакции ($К_{равн}$) равна:

$$К_{равн} = \frac{MeL_n}{[Me^{m+}] \cdot [L]^n} = \frac{1}{KMeL_n}$$

После эквивалентной точки, когда введен избыток лиганда, равный C_L, концентрация Me^{m+} рассчитывается по уравнению:

$$[Me^{m+}] = \frac{KMeL_n \cdot C_m \cdot V_0}{V[L]^n}$$

Где [L] – равновесная концентрация лиганда, при соответствующих условиях может быть принятой C_L.

Вопросы для самопроверки.

1. Дайте характеристику методов осаждения и применяемых для этого химических реакций.
2. Как приготовить титрованные растворы аргентометрических методов. Каковы их свойства.
3. На чем основано применение хромата калия в качестве индикатора при титровании хлоридов раствором нитрата серебра?
4. Дайте обоснование применению безындикаторного способа определения эквивалентной точки в аргентометрии.
5. Укажите условия применения метода Мора и метода Фаянса. Объясните механизм действия адсорбционных индикаторов в аргентометрии.
6. Какие реакции положены в основу роданидометрического метода определения соединений серебра и галогенидов.
7. Какие реакции положены в основу меркурометрического метода. Стандартные растворы метода и индикаторы.
8. Расскажите о сущности комплексонометрии. Какие вещества можно определять этим методом.

Тема 6. Гравиметрический (весовой) анализ

Гравиметрический анализ является одним из важнейших методов количественного анализа. Сущность метода основана на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений (точно известного постоянного состава). Для этого анализируемое вещество переводят в раствор, прибавляют соответствующие реагенты (осадитель и др.), который выделяет малорастворимое соединение – практически нерастворимый осадок. Выделившийся осадок отфильтровывают или центрифугируют, промывают, высушивают или прокаливают до постоянной массы, взвешивают на аналитических весах и производят соответствующий расчет.

Рассмотрите классификацию методов гравиметрического анализа: выделения, осаждения и отгонки, отметьте их достоинства и недостатки.

При осаждении определяемого вещества образуется осаждаемая форма осадка, после прокаливания его имеем весовую форму осадка. Ознакомьтесь с требованиями, предъявляемыми к осаждаемой, весовой формам и к использованному осадителю.

Повторите правило произведения растворимости и теорию растворения – осаждения. Вспомните факторы, влияющие на нарушение динамического равновесия системы: осадок – насыщенный раствор (влияние одноименных ионов, солевой эффект, изменение температуры, значение pH и др.)

Разберитесь в механизме осаждения кристаллических и аморфных осадков, формы и структуры осадка. Разберитесь в методах повышения точности определений (понижение растворимости осаждаемого соединения, повышение специфичности реакций, выбор осаждающего реактива и т.д.).

Большое значение имеют условия осаждения, определяющие его полноту, размер и форму частиц осадка и его чистоту. Свежеосажденное вещество состоит из частиц различных размеров. По мере прибавления осадителя число частиц твердой фазы увеличивается, а при выдержке осадка происходит укрупнение частиц, т.е. созревание осадка. Созревший осадок уже хорошо фильтруется и промывается. Разберитесь в теории выбора оптимальных условий для гравиметрического определения данного компонента и основах анализа смесей, содержащих несколько компонентов. Ознакомьтесь с явлением соосаждения, т.е. с различными причинами загрязнения осадков (адсорбция, окклюзия, изоморфное соосаждение). Для получения более чистых осадков применяют различные способы их получения и очистки. Рассмотрите способы переосаждения осадков. В

некоторых случаях используется явление осаждения в анализе для обнаружения различных компонентов.

Рассмотрите возможные меры, препятствующие образованию коллоидного раствора при осаждении, а при промывании осадков – препятствующие их пептизации. При промывании осадков в состав промывной жидкости вводят электролит, имеющий общий ион с ионами осадка, и тем самым препятствующий растворению его и коллоидообразованию.

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается сущность гравиметрического анализа?
2. Что такое насыщенный раствор? Условия образования осадка с точки зрения произведения растворимости.
3. Мотивируйте разницу в приемах осаждения кристаллических и аморфных осадков в гравиметрическом анализе
4. Как следует проводить осаждение? Фильтрование? Промывание? Что такое декантация? Как производится высушивание осадка?
5. Почему необходимо сжигание фильтра и как может оно повлиять на осадок? Что значит прокалить до постоянной массы?
6. От каких факторов зависит чувствительность весов?
7. Что называется «осаждаемой формой»? Перечислите основные требования, предъявляемые к осаждаемой форме? Что понимают под практически полным осаждением?
8. Что называют соосаждением? Чем оно обусловлено? Укажите типы соосаждения. Чем соосаждение отличается от химического совместного осаждения ионов?

Тема 7. Методы разделения, выделения и концентрирования

Основы методов разделения и концентрирования элементов. Осаждение и соосаждение как методы разделения и концентрирования. Органические и неорганические соосадители. Электрохимическое осаждение. Экстракция как метод разделения и концентрирования. Механизм экстракции. Константа распределения. Хроматографические методы разделения и концентрирования. Хроматографические методы в количественном анализе.

Теоретические основы хроматографии. Адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная хроматография.

Особенности газовой, газожидкостной и термогазовой хроматографии и применение ее в промышленности органического синтеза и в анализе пищевых продуктов. Аппаратура и техника выполнения анализа. Сорбенты,

носители и растворы применяемые в хроматографии. Способы получения и анализ хроматограмм в различных видах хроматографии.

Вопросы для самопроверки

1. Для чего применяют жидкостную экстракцию? Какие реагенты применяют для экстракции? Какие вещества применяют в качестве экстрагентов и коплексообразователей?
2. Что такое иониты и на какие два вида они подразделяются?
3. Что такое ионообменные группы? Приведите примеры ионообменных групп у катионитов и анионитов.
4. Применение ионитов в количественном анализе. Какие ионы можно разделить с помощью ионитов?
5. Распределительная хроматография и ее применение в анализе неорганических ионов и аминокислот.
6. Как можно определить концентрация соли хлорида натрия с помощью катионного обмена.
7. Как можно разделить Al^{3+} и Fe^{3+} с помощью катионообменника?

Тема 6. Основные принципы применения физико-химических методов в количественном анализе

Физико-химические методы применяют в количественном анализе для решения двух типов задач.

Определение количества вещества по физико-химическим свойствам раствора. Концентрация вещества в растворе в известных пределах связана с некоторыми физико-химическими свойствами прямой пропорциональной зависимостью. Так, величина угла преломления, оптическая плотность, величина угла вращения плоскости поляризации, величина электрического тока, проходящего через раствор при некотором потенциале, электропроводность – все эти величины изменяются пропорционально концентрации вещества (в определенных границах). В общем виде такая зависимость выражается формулой:

$$\mathbf{C = k \cdot f}$$

где f – физико-химические свойства раствора; k – коэффициент пропорциональности; C – концентрация вещества в растворе. Эта закономерность широко используется при количественном определении концентрации вещества методами, позволяющими измерять соответствующие физико-химические свойства раствора, - рефрактометрией,

фотометрией, поляриметрией, кондуктометрией, потенциометрией, полярографией. Эти методы называют методами непосредственного или прямого физико-химического анализа.

Определение точки эквивалентности объемных методов анализа по изменению физико-химических свойств раствора. В ряде случаев определение точки эквивалентности при титровании затруднено – анализируются темноокрашенные растворы, исключающие применение индикаторов, нет подходящих индикаторов и др. В таких ситуациях можно при титровании определять физико-химические свойства титруемого раствора с помощью специальных приборов. При титровании изменяется концентрация анализируемого вещества, происходит ее уменьшение, что ведет к уменьшению величины соответствующего физико-химического показателя - электропроводности, оптической плотности, величины электродного потенциала, величины электрического тока при определенном потенциале и т.д. В точке эквивалентности происходит обычно резкое изменение физико-химических свойств раствора. При построении кривых типа «объем титранта – свойство раствора» получают кривые титрования, по которым легко определить точку эквивалентности.

Вопросы для самопроверки

1. Классификация физико-химических методов анализа.
2. Сущность оптических методов анализа.
3. Аппаратура и растворы применяемые в фотометрии.
4. Основные зависимости в оптических методах анализа.
5. Закон светопоглощения. Что такое молярный коэффициент светопоглощения?
6. Электрохимические методы анализа, сущность методов потенциометрии и кондуктометрии.
7. Аппаратура и электроды применяемые в электрохимических методах анализа.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА.

Вариант №1

1. Какой индикатор следует взять для титрования 0,18 н.раствора NH_4OH, 0,18 н. раствором хлороводородной кислоты? Постройте соответствующую кривую титрования. Определите пределы скачка титрования и pH среды в точке эквивалентности. Рассчитайте индикаторную ошибку титрования для выбранного индикатора.

2. Константы ионизации трехосновной кислоты H_3An $K_1=1\cdot10^{-2}$, $K_2=1\cdot10^{-6}$, $K_3=1\cdot10^{-12}$, вычислите значение pH в первой и второй точках эквивалентности при титровании этой кислоты раствором щелочи (NaOH). С каким индикатором она титруется до однозамещенной и с каким до двузамещенной соли? Возможно, ли прямое титрование до средней соли? Каково значение pH в третьей точке эквивалентности (при $C_{соли}$=0,1M)?

3. Технический карбонат натрия содержит около 90% Na_2CO_3 и инертные примеси. Какую навеску его следует взять, чтобы на титрование ее с индикатором фенолфтаеином пошло не более 25 $см^3$ раствора HCl T (HCl/ Na_2CO_3) =0,01025?

4. Можно ли: а) действием бертолетовой соли в кислой среде окислить иодид - ионы до свободного иода ; б) хлорид – ионы до свободного хлора в) действием дихромата калия в кислой среде окислить арсенит – ион в арсенат – ион? Почему при титровании щавелевой кислоты (или оксалата) первые капли раствора перманганата обесцвечиваются медленно, тогда как в дальнейшем это обесцвечивание происходит практически мгновенно? Что можно сделать для того, чтобы также мгновенно обесцвечивались и первые капли $KMnO_4$?

5. В мерной колбе вместимостью 250$см^3$ приготовлен раствор 0,7112 г оксалата аммония. Какой объем 0,045 н перманганата калия пойдет на титрование 25 $см^3$ полученного раствора оксалата аммония?

6. В чем заключается сущность иодометрии? Почему в перманганатометрии и хроматометрии используются лишь окисленные, а не восстановленные формы соответствующих пар? Почему в отличие от этого в иодометрии используются обе указанные формы? Какую навеску дихромата калия следует взять, чтобы на титрование иода, выделившегося после добавления к ней раствора иодида калия, пошло 20 $см^3$ 0,05 н раствора тиосульфата натрия? Напишите уравнения реакций.

7. Для определения свинца в руду взята навеска руды 5,000 г. После растворения ее в кислоте ион Pb^{+2} осажден в виде $PbCrO_4$, осадок отфильтрован, промыт и растворен в смеси HCl и KI (уравнение реакций). Выделенный, при этой реакции иод оттитрован 0,5000 н раствором $Na_2S_2O_3$ и его израсходовано 42,00 $см^3$. Сколько процентов свинца содержит руда?

8. Какое значение имеет $[H^+]$ при комплексонометрических определениях? Разберите на примере определения цинка (уравнение реакций, pH раствора, буферные смеси). Опишите механизм действия металл-индикатора.

9. Как роданиметрически определяют хлориды? (уравнения основных химических реакций, титрованные растворы, установочные

вещества, индикаторы метода). Преимущества роданиметрического метода определения хлоридов по сравнению с методом Мора.

10. Сколько хлора содержится в карналлите, если навеска его равна 4,2560 г? После растворения ее раствор перенесен в мерную колбу и разбавлен до 250 $см^3$ на титрование 20 $см^3$ полученного раствора затрачивается 37,8 $см^3$ нитрата серебра с титром по хлору 0,003602.

11. Предложите ход гравиметрического анализа нитрата свинца на содержание свинца. Рассчитайте навеску соли, объем растворителя, объем 6%-ной серной кислоты, массу ожидаемой весовой формы.

Вариант №2

1. Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабого основания (константа диссоциации К= $1,79 \cdot 10^{-5}$); концентрация основания $C_н$ = 0,1 н. раствором соляной кислотой той же концентрации. Укажите пределы скачка титрования и pH среды в точке эквивалентности. Обоснуйте выбор индикатора.

2. Охарактеризуйте карбонат натрия как установочное вещество для кислот. Напишите уравнения реакций карбоната натрия с хлороводородной кислотой, рассчитайте pH в точках эквивалентности, обоснуйте выбор индикаторов.

3. Навеска 1,6160 г технического $(NH_4)_2SO_4$ для определения содержания в нем аммиака растворена в мерной колбе вместимостью 250 $см^3$. При кипячении 25,00$см^3$ полученного раствора с концентрированным раствором NaOH выделяющийся аммиак поглощен титрованным раствором серной кислоты. Избыток серной кислоты оттитрован NaOH. Рассчитайте процентное содержание аммиака в $(NH_4)_2SO_4$ если для поглощения аммиака было взято 40,00 $см^3$ 0,1020 н раствора серной кислоты, а на обратное титрование израсходовано 17,00 $см^3$ 0,09690 н раствора NaOH.

4. Как зависит значение окислительно-восстановительного потенциала от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм? Учитывая значения стандартных редокс-потенциалов пар Fe^{3+}/Fe^{2+} и $I_2/2I^-$ укажите в каком направлении должна идти реакция между ними. Пригодна ли эта реакция для иодометрического определения ионов Fe^{3+}. Как проводится перманганатометрическое определение окислителей? Опишите это на примере определения $KClO_3$.

5. Какую навеску оксалата натрия требуется взять, чтобы на титрование ее пошло 25,00 мл 0,02 н раствора перманганата калия? Что такое титр вещества? Что такое титр одного вещества по другому веществу? Например, что такое титр тиосульфата по иоду?

6. Сколько граммов HCl содержится в 250 $см^3$ раствора хлороводородной кислоты, если на титрование иода, выделенного из 250$см^3$ раствора смеси KIO_3 и KI, затрачено 24,00 $см^3$ 0,02100 н раствора тиосульфата?

7. Для определения свинца в руду взята навеска руды 5,000 г. После растворения ее в кислоте ион Pb^{+2} осажден в виде $PbCrO_4$, осадок отфильтрован, промыт и растворен в смеси HCl и KI (уравнение реакций). Выделенный, при этой реакции иод оттитрован 0,5000 н раствором $Na_2S_2O_3$ и его израсходовано 42,00 $см^3$. Сколько процентов свинца содержит руда?

8. Как определить кальций комплексонометрическим методом (уравнение реакций, индикатор, pH среды)? Как влияет pH раствора на равновесие реакции ионов Ca^{+2} с комплексоном III? Что такое комплексоны I, II и III?

9. В чем заключается броматометрический метод титриметрического анализа? На чем основано действие применяемых индикаторов? Почему эти индикаторы нельзя рассматривать как окислительно-восстановительные?

10. Из навески 0,700 г хлорида приготовили 250 $см^3$ раствора. К 25,00 $см^3$ этого раствора прилили 25,00 $см^3$ нитрата серебра с T=0,01700 г/$см^3$. На обратное титрование пошло 20,00 $см^3$ 0,05н раствора роданида аммония. Сколько хлора (в %) содержал образец?

11. Навеску 0,4437 г железного купороса растворили и окислили азотной кислотой. Сколько надо взять 3%-ного раствора NH_4OH для количественного осаждения гидрооксида железа (сверх нейтрализации свободной кислоты)? При каких условиях и почему следует вести осаждение? Дать объяснение механизму действия каждого из факторов.

Вариант №3

1. Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабого основания (константа диссоциации $K=1,4\cdot10^{-9}$); концентрация основания $C_н$= 0,05 н. раствором соляной кислотой той же концентрации. Укажите пределы скачка титрования и pH среды в точке эквивалентности. Обоснуйте выбор индикатора.

2. Объясните с точки зрения ионно-хромофорной теории изменение окраски индикаторов с изменением pH раствора. Напишите структурные формулы таутомерных форм индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина. Укажите, в каких случаях их применяют.

3. В прибор для определения аммонийных солей методом отгонки прилили 25 $см^3$ раствора хлорида аммония и обработали концентрированным

раствором гидрооксида натрия. Аммиак отогнали в 50 $см^3$ раствора HCl (T=0,003646 г/$см^3$). Затем избыток HCl оттитровали 23,05 $см^3$ раствора щелочи с T=0,0040015 г/$см^3$. Сколько граммов хлорида аммония содержится во взятой пробе?

4. Учитывая величины стандартных потенциалов пар MnO_2/Mn^{2+} $Cl_2/2Cl^-$, укажите, в каком направлении должна идти реакция между ними. Объясните тот факт, что в лабораториях получают действием концентрированной HCl на MnO_2?

5. Сколько железа (II) в (%) содержит железная проволока, если по растворении 0,1400 г ее в серной кислоте без доступа воздуха на титрование полученного раствора сульфата железа (II) пошло 24,85 $см^3$ 0,1 н раствора перманганата калия?

6. а) Какие титрованные и вспомогательные растворы применяются в иодометрии? Какие причины обуславливают неустойчивость раствора иода и тиосульфата? Как нужно готовить и хранить эти растворы?

б) Для установки титра тиосульфата натрия была взята навеска 0,1125 г х.ч. меди, которая при растворении обработана иодидом калия, как при иодометрическом определении меди. Выделенный иод оттитрован исследуемым раствором тиосульфата, которого пошло 18,99 $см^3$. Вычислить: а) титр этого раствора; б) титр его по иоду; в) титр по меди.

7. Какую навеску $K_2Cr_2O_7$ нужно взять для установки титра 0,1 н раствора $Na_2S_2O_3$ если располагают мерной колбой вместимостью 10 $см^3$ и стремятся к тому, чтобы при титровании выделенного иода расходовалось 25 $см^3$ раствора тиосульфата?

8. Какие имеются способы фиксирования точки эквивалентности при комплексонометрическом титровании? На чем основано применение эриохрома черного Т в качестве индикатора при комплексонометрическом определении? Опишите схему определения цинка комплексонометрическим методом.

9. а) Как изменяется заряд частиц хлорида серебра при титровании раствора хлорида раствором нитрата серебра? При обратном титровании? Что такое изоэлектрическая точка?

б) В чем сущность меркурометрического и меркуриметрического определения хлоридов?

10. Сколько граммов KCl содержиться в 250 $см^3$ раствора, если на титрование 25,00 $см^3$ 34,00 $см^3$ 0,1050 н. раствора $AgNO_3$?

11. Предложите ход гравиметрического метода анализа хромовых квасцов на содержание в них хрома (III) вычислите массу навески этой соли, объем растворителя и осадителя, массу ожидаемой весовой формы.

Вариант №4

1. Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабой кислоты (константа диссоциации $K=4,55\cdot10^{-5}$); концентрация кислоты $C_н$= 0,2 н. раствором щелочи той же концентрации. Укажите пределы скачка титрования и pH среды в точке эквивалентности. Обоснуйте выбор индикатора.

2. Какие установочные вещества для кислот известны, и какие требования к ним предъявляются? Охарактеризуйте подробно достоинства и недостатки тетробората натрия как установочного вещества; напишите уравненение реакций с соляной кислотой, обоснуйте путем расчета выбор индикатора.

3. В 20см^3 раствора хлороводородной кислоты, титр которого равен 0,007 г/ см^3 было пропущено некоторое количество газообразного аммиака. Избыток хлороводородной кислоы оттитровали 6,30 см^3 раствора гидроксида натрия, 1 см^3 которого эквивалентен 1,025 см^3 раствора хлороводородной кислоты. Определите количество аммиака поглощенного раствором кислоты.

4. Рассчитайте величину окислительно-восстановительного потенциала пары IO_3^-/I^- при $[IO_3^-] = [I^-]$ и $[H^+]$ =0,1моль/дм^3, а также при $[H^+] = 10^{-7}$ моль/дм^3. Как проводится дихроматометрическое определение железа? Какой индикатор применяется в этом методе? Зачем прибавляют смесь кислот перед титрованием?

5. Навеску 0,4425 г нитрита натрия растворили в мерной колбе емкостью 250 см^3. На титрование 25 см^3 раствора с T=0,01520 г/см^3 пошло 20см^3 раствора $NaNO_2$ Сколько процентов $NaNO_2$ содержал образец?

6. а) Как определяется эквивалент тиосульфата натрия и иода? Как следует приготовлять и хранить эти растворы? Под действием, каких факторов, и по каким уравнениям идет разложение тиосульфата натрия? б) Навеску 0,784 сульфита натрия растворили в мерной колбе емкостью 250см^3. К 25 см^3 этого раствора прибавили 50см^3 0,045 н раствора иода. На титрование полученной смеси пошло 25,00 см^3 0,05 н раствора тиосульфата. Сколько % сульфита натрия содержал образец?

7. Навеску 0,2000 г руды, содержащей MnO_2, обработали избытком концентрированной HCl. Образовавшийся при реакции хлор отогнали и поглотили KI. На титрование выделившегося иода пошло 42,050 см^3 0,05200 н раствора тиосульфата. Сколько MnO_2 (в %) содержит руда?

8. Как определяются анионы комплексонометрическим методом? Опишите схему определения сульфат- и хромат – ионов. Приведите основные химические реакции. Укажите способы определения конечной точки титрования в комплексонометрии. Опишите механизм действия металл-индикатора.

9. В чем сущность роданометрического метода? На чем основано применение железоаммонийных квасцов в качестве индикатора? Опишите роданометрический метод определения серебра (уравнения реакций, титрованные растворы, установочные вещества, индикатор, pH среды)

10. Сколько граммов хлора содержит исследуемый раствор NH_4Cl , если на титрование его затрачено 30,00 см^3 раствора $AgNO_3$, титр которого по хлору равен 0,003512 г/см^3?

11. Опишите гравиметрический метод анализа ионов магния из его соли в виде $MgNH_4PO_4$. Почему следует избегать большого количества хлорида аммония в растворе перед осаждением? Почему вреден слишком большой избыток Na_2HPO_4? Напишите уравнения реакций. Приведите примерный расчет результатов анализа.

Вариант №5

1. Постройте кривую титрования и выберите индикатор для титрования 0,2 н. раствора уксусной кислоты 0,2 н. раствором гидроксида натрия. Вычислите индикаторную ошибку титрования для выбранного индикатора. Для расчета кривой титрования определите $[H^+]$ и pH для точек, когда прилито раствора NaOH: 0; 99; 99,9; 100; 100,1% от эквивалентного количества.

2. Опишите способы определения аммонийных солей методом нейтрализации. Дайте им сравнительную характеристику. Обоснуйте выбор индикатора.

3. Образец оксида магния в количестве 0,1535 г растворили в 40 см^3 раствора хлороводородной кислоты (T_{HCl} = 0,003646 см^3). Избыток кислоты оттитровали 5,50 см^3 раствора щелочи с T =0,004040 г/см^3. Какое процентное содержание MgO было в образце?

4. Можно ли: а) действием азотной кислоты окислить бромид - ионы в свободный бром; б) ионы Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} в) действием бертолетовой соли в кислой среде окислить иодид – ионы в свободный иод. Почему?

5. Навеску 2 г образца $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ растворили в 300 см^3 воды. На титрование 25 см^3 этого раствора затратили 24,5 см^3 0,1064 н раствора $KMnO_4$ Сколько $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (в%) содержит образец?

6. Как иодометрически можно определить кислоты? Напишите уравнения реакций, составьте схему и расчет результатов анализа. Рассчитайте эквивалент KIO_3 при этом определении.

7. Какой объем раствора пероксида водорода, приготовленного разбавлением 20 $см^3$ 3%-ного раствора (ρ=1 г/$см^3$) до 250 $см^3$, нужно взять, чтобы на титрование (после обработки KI и HCl) пошло 25 $см^3$ 0,045 н раствора тиосульфата

8. Опишите свойства комплексона трилона Б. На чем основано его применение при анализе катионов? Перечислите условия комплексонометрического определения ионов Mg^{2+}. Напишите уравнения реакций.

9. Почему хлориды нельзя титровать с эозином? Какую роль играет pH среды при титровании с эозином? На чем основано действие адсорбционных индикаторов?

10. Навеску 5 г технической поваренной соли растворили в воде, раствор разбавили в мерной колбе до 1000 $см^3$ На титрование 20 $см^3$ полученного раствора затратили 27,88 $см^3$ 0,05 н раствора $AgNO_3$. Сколько NaCl (в%) содержится в образце?

11. Предложите ход гравиметрического анализа соли Мора на содержание железа; вычислите навеску этой соли, объем растворителя и осадителя, а также массу ожидаемой весовой формы.

Вариант №6

1. Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабой кислоты (константа диссоциации $K=1,85\cdot10^{-5}$); концентрация кислоты $C_н$= 0,5 н. раствором гидроксида натрия той же концентрации. Укажите пределы скачка титрования и pH среды в точке эквивалентности. Обоснуйте выбор индикатора.

2. Опишите способы определения карбонатов и гидрокарбонатов в их смесях методом нейтрализации. Какой выберете индикатор? Напишите уравнения реакций.

3. На титрование 0,1060 г х.ч. Na_2CO_3 израсходовано 35 $см^3$ раствора хлороводородной кислоты (индикатор метиловый оранжевый). Рассчитайте нормальность и титр кислоты, а также ее титр по Na_2CO_3 и Na_2O.

4. Найдите значения редокс-потенциала при титровании мышьяковистой кислоты перманганатом калия, если взято 40 $см^3$ раствора, содержащего 0,05 н раствор H_3AsO_3, и добавлен 0,1 н раствор $KMnO_4$. а) 4 $см^3$, б) 10 $см^3$, в) 20 $см^3$, 20,05 $см^3$. Концентрация водородных ионов в растворе равна 1 моль/$дм^3$.

5. Почему при титровании щавелевой кислоты (или оксалата) первые капли перманганата калия обесцвечиваются медленно? Что можно сделать для того, чтобы первые капли перманганата обесцвечивались быстро? Какую навеску Na_2CrO_4 (х.ч.) требуется взять для установления титра 0,1 н раствора $KMnO_4$.если располагать мерной колбой на 250 $см^3$ и пипеткой на 20 $см^3$?

6. Как рассчитать навеску и приготовить раствор тиосульфата натрия? Как определить эквивалент тиосульфата? Как можно определить валентность серы в этом соединении? Почему нельзя приступить к определению нормальности тиосульфата сразу после его приготовления? Как следует хранить растворы тиосульфата?

7. а) Рассчитайте навеску дихромата калия для приготовления 250 $см^3$ 0,15 н раствора; б) к 25 $см^3$ подкисленного раствора $KMnO_4$ с титром Т=0,001836 прибавлен избыток KI, на титрование выделившегося иода затрачено 20,5 $см^3$ раствора тиосульфата натрия. Какова его нормальность?

8. Как определить жесткость воды комплексонометрическим методом? Напишите уравнения реакций, pH среды, назовите применяемый индикатор, титрованные растворы и расчет результатов анализа. Какое влияние оказывает pH среды на равновесие реакции ионов кальция с комплексоном III?

9. В чем сущность меркурометрического метода (уравнение основных химических реакций титрованные растворы, установочные вещества, индикаторы)? Какие преимущества и недостатки имеет меркурометрический метод по сравнению с аргентометрическим?

10. Сколько хлора (в %) содержится в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, если навеску $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0,215 г растворили, раствор оттитровали 17,21 $см^3$ 0,1 раствора $AgNO_3$?

11. Предложите ход гравиметрического анализа на определение кальция и магния при их совместном присутствии. Вычислите навеску смеси этих металлов соли, объем растворителя и осадителя, а также массу ожидаемых весовых форм.

Вариант №7

1. Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабой кислоты (константа диссоциации $K=4,55\cdot10^{-5}$); концентрация кислоты $C_н$= 0,1 н. раствором гидроксида натрия той же концентрации. Укажите пределы скачка титрования и pH среды в точке эквивалентности. Обоснуйте выбор индикатора

2. Как титруются карбонат калия и гидрокарбонат калия с метиловым оранжевым и с фенолфталеином? Как пользуясь этим определить содержание карбонат калия и гидрокарбонат калия при их совместном присутствии?

3. Определите нормальность и титр по P_2O_5 раствора фосфорной кислоты, если на титрование 20 $см^3$ этой кислоты с индикатором фенолфталеином израсходовано 27,50 $см^3$ 0,1 н раствора NaOH ($К_{NaOH}$ =0,9715)

4. Можно ли действием ионов Fe^{2+} восстановить хлор в ионы Cl^-? Иод в ионы I^-? Ионы Sn^{4+} в ионы Sn^{2+}? Ионы MnO_4^- в кислой среде в ионы Mn^{2+}? Ионы $Cr_2O_7^{2-}$ в кислой среде в ионы Cr^{3+}? Почему?

5. Нормальность перманганата равна 0,0200. Чему равны титры его по $H_2C_2O_4$, по Fe и по H_2O_2.

6. а) Какие вещества могут быть определены иодометрически (прямым титрованием, методом замещения, методом обратного титрования).

б) Сколько граммов HCl содержится в 250 $см^3$ раствора хлороводородной кислоты, если на титрование иода, выделенного из смеси иодата калия и иодида калия, на 25,00$см^3$ этого раствора расходуется 24,00 $см^3$ 0,0200 н раствора тиосульфата.

7. Для определения содержания серы в пробе стали, навеску массой 7,12 г обработали хлороводородной кислотой. Выделившийся сероводород был поглощен смешанным раствором ацетатов кадмия и цинка. Раствор с осадком 20 $см^3$ раствора иода и, наконец избыток иода оттитровали 5,1 $см^3$ раствора тиосульфата. Рассчитайте процентное содержание серы в стали, если титр иода по сере равен 0,000802 г/$см^3$ и 1 $см^3$ раствора иода эквивалентен 1,022 $см^3$ тиосульфата.

8. В чем сущность комплексонометрического титрования катионов? Напишите основные реакции метода, стандартные и установочные растворы, схему определения нормальности трилона Б, определение эквивалентной точки. Что такое металл-индикатор? Какие буферные смеси применяются при титровании и почему? pH среды в титровальной колбе?

9. Назовите способы определения момента эквивалентности в аргентометрических методах осаждения? Опишите определение галогенид – ионов аргентометрическими безындикаторными методами (титрование до равного помутнениях до просветления) Объясните сущность явления.

10. Навеску 5 г технической поваренной соли растворили в воде, раствор разбавили в мерной колбе до 1000 $см^3$. На титрование 20 $см^3$

полученного раствора затратили 27,88 см^3 0,05 н раствора $AgNO_3$. Сколько NaCl (в%) содержится в образце?

11. Предложите ход гравиметрического анализа хлорида магния на содержание магния; вычислите навеску этой соли, объем растворителя и осадителя, а также массу ожидаемой весовой формы.

Вариант №8

1. Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабого основания (константа диссоциации К= $4{,}65\cdot10^{-6}$); концентрация основания $C_н$= 0,2 н. раствором соляной кислотой той же концентрации. Укажите пределы скачка титрования и pH среды в точке эквивалентности. Обоснуйте выбор индикатора.

2. Опишите приготовление стандартных растворов кислот и щелочей. Приведите примеры анализов с применением кислоты. Как определить их нормальность?

3. На титрование 20 см^3 раствора, содержащего Na_2CO_3 и KOH по фенолфталеину пошло 25 см^3 раствора серной кислоты с титром Т = 0,004675 г/см^3; при дотитровывании раствора по метиловому оранжевому пошло еще 5 см^3 раствора серной кислоты. Какова нормальность титруемой смеси по Na_2CO_3 и по KOH?

4. а) Можно ли действием ионов Fe^{2+} восстановить хлор в ионы Cl^-? Иод в ионы I^-? Ионы Sn^{4+} в ионы Sn^{2+}? Ионы MnO_4^- в кислой среде в ионыMn^{2+}? Ионы $Cr_2O_7^{2-}$ в кислой среде в ионы Cr^{3+}?

б) Что такое титр вещества? Что такое одного вещества по другому? Например, что такое титр перманганата калия; титр перманганата калия по щавелевой кислоте? Какова разница в определении титров? (Разберите на примере)

5. На титрование 20 см^3 раствора щавелевой кислоты с Т =0,006900 г/см^3 расходуется 25 см^3 раствора перманганата калия. Рассчитайте титр и нормальность раствора перманганата.

6. Определите процентное содержание сульфида натрия в образце. Навеску 2,040 г технического Na_2S растворили в воде в мерной колбе на 500 см^3. К 20 см^3 раствора добавили 50 см^3 0,0569 н. раствора I_2. Избыток иода оттитровали 15 см^3 0,0476 н. раствора $Na_2S_2O_3$. Каково содержание (в %) Na_2S в образце.

7. Для определения содержания серы в стали навеску ее 7,00 г обработали HCl Выделившийся, сероводород был поглощен раствором, содержащим смесь ацетатов кадмия и цинка. Затем раствор вместе с осадком

(CdS +ZnS) обработали 20,00 $см^3$ раствора иода в присутствии HCl. Избыток иода оттитровали 15,27 $см^3$ раствора тиосульфата. Сколько серы (в %) содержит сталь, если T (I_2/S) = 0.0004950 г/$см^3$ и на титрование 10,00 $см^3$ раствора иода пошло 10,20 $см^3$ раствора тиосульфата?

8. Какие органические реактивы получили название комплексонов? Какие свойства, и какие соединения образуют комплексоны с катионами? Как определить ионы Mg^{2+} комплексонометрическим методом? Напишите уравнения реакций, назовите применяемый индикатор.

9. Каким методом следует определять хлориды в кислой среде? Почему при определении хлоридов роданометрическим методом после окончания титрования окраска роданида железа постепенно исчезает?

10. Сколько серебра (в %) содержит сплав, если после растворения навески 0,3000 г его в азотной кислоте на титрование полученного раствора израсходовано 23,80 $см^3$ 0,1000 н раствора роданида аммония?

11. Предложите ход гравиметрического метода анализа хлорида алюминия на содержание алюминия. Рассчитайте массу навески этой соли, объем растворителя и осадителя, массу ожидаемой весовой формы.

Вариант № 9

1. Рассчитайте и постройте кривую титрования и выберите индикатор для титрования 0,15н. раствора муравьиной кислоты 0,15н. раствором едкого кали. Вычислите ошибку титрования с выбранным индикатором.

2. Расскажите об очистке и условиях хранения установочных веществ, об установлении титров растворов щелочей. Какие требования к ним предъявляются? Напишите уравнения реакций.

3. Азот из навески 0,8880 г органического вещества действием концентрированной серной кислоты перевели в $(NH_4)_2SO_4$ при кипячении которого с концентрированной щелочью получен аммиак. Выделившийся NH_3 поглощен 0,1200 н раствором серной кислоты, которого было взято 50,0$см^3$ Сколько % азота содержит органическое вещество, если на титрование избытка серной кислоты израсходовано 12,0 $см^3$ 0,09800 н. раствора гидроксида натрия?

4. а) Можно ли действием ионов Fe^{2+} восстановить хлор в ионы Cl^-? Иод в ионы I^-? Ионы Sn^{4+} в ионы Sn^{2+}? Ионы MnO_4^- в кислой среде в ионыMn^{2+}? Ионы $Cr_2O_7^{2-}$ в кислой среде в ионы Cr^{3+}?

б) Что представляют собой окислительно-восстановительные индикаторы? Какой химический процесс является причиной перемены их окраски?

5. Из навески известняка 0,3864 г выделили кальций в виде CaC_2O_4. Оксалат кальция растворили в серной кислоте и оттитровали 45 см^3 раствора $KMnO_4$ с титром Т $KMnO_4$/ $CaCO_3$ =0,0074 г/см^3. Сколько $CaCO_3$ (%) содержится в известняке?

6. Какую навеску $K_2Cr_2O_7$ нужно взять для установления титра 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ если располагают мерной колбой вместимостью 10 см^3 и стремятся к тому, чтобы при титровании выделенного иода расходовалось 25 см^3 раствора тиосульфата?

7. Для определения H_2S к 25,00 см^3 раствора его прибавили 50,00 см^3 0,01960 н. раствора иода, после чего избыток не вошедшего в реакцию иода оттитровали 0,02040 н. раствором тиосульфата, которого затрачено 11,00 см^3. Сколько граммов H_2S содержится в 1 дм^3 исследуемого раствора?

8. В каких случаях при комплексонометрической титровании катионов используют способ обратного титрования? Опишите комплексонометрическое определение алюминия

9. а) Каким условиям должна отвечать реакция осаждения, чтобы она могла быть использована для количественного определения?

б) на чем основано применение хромата калия в качестве индикатора при титровании хлорида раствором серебра?

10. 2 г кислоты разбавили водой в мерной колбе до 200 см^3. К 20 см^3 этого раствора добавили 20 см^3 раствора $AgNO_3$ титр Т($AgNO_3$/Ag) = 0,005394. Избыток $AgNO_3$ оттитровали 10,50 см^3 0,05 н. раствора NH_4SCN? Какова концентрация кислоты?

11. Предложите ход гравиметрического метода анализа хлорида хрома на содержание хрома; Рассчитайте массу навески этой соли, объем растворителя и осадителя, массу ожидаемой весовой формы.

Вариант №10

1. Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора слабой кислоты (константа диссоциации $K=3{,}96\cdot10^{-7}$); концентрация кислоты $C_н$= 0,1 н. раствором гидроксида натрия той же концентрации. Укажите пределы скачка титрования и pH среды в точке эквивалентности. Обоснуйте выбор индикатора.

2. Найдите нормальность раствора едкого натра, если на титрование 16,78 $см^3$ его затрачено 17,21 раствора хлороводородной кислоты с титром 0,003604. Опишите метод определения нормальности хлороводородной кислоты по тетраборату натрия.

3. 25 $см^3$ раствора $BaCl_2$ обработали 50 $см^3$ 0,15 н раствора Na_2CO_3 Полученную смесь профильтровали, осадок на фильтре промыли водой. Фильтрат и промывные воды объединили, находящийся в них избыток Na_2CO_3 оттитровали по метиловому оранжевому 25 $см^3$ 0,05 н раствора HCl. Определите нормальность и титр раствора $BaCl_2$.

4. Можно ли: а) действием дихромата калия в кислой среде окислить ионы Mn^{2+} в перманганат-ион; б) ионы сульфита в ионы сульфата? Ответ обоснуйте с помощью окислительно-восстановительных потенциалов. Чем отличается течение реакций окисления перманганата в кислой, щелочной, и нейтральной средах и как это различие объясняется? Чему равны эквивалентные массы в каждом из этих случаев? Вычислите окислительный потенциал перманганата при $[MnO_4^-]=[Mn^{2+}]$ и при концентрации ионов водорода равной: а) 1 моль/$дм^3$; б)10^{-5} моль/$дм^3$.

5. Сколько граммов перманганата калия содержится в 2,5 $дм^3$ его 0,02 н. раствора? (Нормальность определена титрованием в кислой среде)

6. Сколько граммов хлора содержит 1 $дм^3$ хлорной воды, если на тирование иода, выделенного 25,00 $см^3$ ее из иодида калия, израсходовано 20,10 $см^3$ 0,1100 н. раствора тиосульфата?

7. Навеску 0,2000 г руды, содержащей MnO_2, обработали избытком концентрированной HCl. Образовавшийся при реакции хлор отогнали и поглотили KI. На титрование выделившегося иода пошло 42,050 $см^3$ 0,05200 н. раствора тиосульфата. Сколько MnO_2 (в %) содержит руда?

8. Какие органические реактивы получили название комплексонов? Какие свойства и какие соединения образуют комплексоны с катионами? Как определить ионы Mg^{2+} комплексонометрическим методом? Напишите уравнения реакций, назовите применяемый индикатор.

9. Назовите условия применимости метода Мора. Почему роданометрическое титрование ведется в кислой среде?

10. 2 г кислоты разбавили водой в мерной колбе до 200 $см^3$. К 20 $см^3$ этого раствора добавили 20 $см^3$ раствора $AgNO_3$ титр Т $AgNO_3/Ag$ = 0,005394 Избыток $AgNO_3$ оттитровали 10,50 $см^3$ 0,05 н. раствора NH_4SCN Какова концентрация кислоты?

11. Предложите ход гравиметрического метода анализа хлорида натрия на содержание хлора; Рассчитайте массу навески этой соли, объем растворителя и осадителя, массу ожидаемой весовой формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия : учеб. пособие / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. - 3-е изд., испр. и доп. - М.: Юрайт : ИД Юрайт, 2012. - 278 с. - Допущено Учебно-методич. объединением вузов по университетскому политехническому образованию

2. Отто, М. Современные методы аналитической химии. 3-е изд. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.

3. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: практикум: учебное пособие. Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. 2012. - 368 с.: ил. ЭБС «Электронная библиотека технического вуза» (Консультант студента)

4. Мельченко Г.Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Количественный химический анализ [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Мельченко Г.Г., Юнникова Н.В.— Электрон. текстовые данные.— Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2005.— 104 с.— Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/14351.— ЭБС «IPRbooks», по паролю

5. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, М.: Дрофа, 2003 т. 1,2. 700 с.

6. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебн. для вузов. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая Школа. 2000 - 351с.

7. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебн. для вузов. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.Н. Фадеева т др. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2000 – 494 с.

8. Аналитическая химия. Химические методы анализа. / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1993 – 400 с.