

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ
РАБОТЫ И ВЫПОЛНЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ**
по дисциплине базовой части математического и
естественнонаучного цикла «Аналитическая химия и физико-
химические методы анализа»

для обучающихся по специальности 18.05.01 «Химическая технология
энергонасыщенных материалов и изделий», по направлению 18.03.01
«Химическая технология», профиль подготовки «Технология тугоплавких
неметаллических и силикатных материалов»
всех форм обучения



Донецк
ДОННТУ
2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
КАФЕДРА ОБЩЕЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ
РАБОТЫ И ВЫПОЛНЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
по дисциплине базовой части математического и
естественнонаучного цикла «Аналитическая химия и физико-
химические методы анализа»**

для обучающихся по специальности 18.05.01 «Химическая технология
энергонасыщенных материалов и изделий», по направлению 18.03.01
«Химическая технология», профиль подготовки «Технология тугоплавких
неметаллических и силикатных материалов»
всех форм обучения

РАССМОТРЕНО:
на заседании кафедры
общей, физической и органической химии
протокол № 7 от 10 февраля 2020 г.

УТВЕРЖДЕНО:
на заседании
Учебно-издательского
совета ДОННТУ
протокол № 3 от 27 апреля 2020 г.

Донецк
ДОННТУ
2020

УДК 541.1 (071)

ББК 24.4

М54

Рецензент:

Чудаева Галина Владимировна - кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет»

Составители:

Зубцова Татьяна Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет»;

Высоцкий Юрий Борисович - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей, физической и органической химии ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет»

М54 Методические рекомендации для самостоятельной работы и выполнения индивидуальных заданий по дисциплине базовой части математического и естественно-научного цикла «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» [Электронный ресурс]: для обучающихся по специальности 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», по направлению 18.03.01 «Химическая технология», профиль подготовки «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» всех форм обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», Каф. общей, физич. и органич. химии; сост.: Т.И.Зубцова, Ю.Б.Высоцкий. - Электрон. дан. (1 файл: 548 Кб).- Донецк: ДОННТУ, 2020.- Систем. Требования: ZIP-архиватор.

Методические рекомендации содержат краткое изложение основных теоретических положений и указаний по изучению дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», примеры решения задач по главным разделам курса и контрольные задания. Представленный материал способствует формированию устойчивых знаний и навыков по дисциплине. Пособие рекомендуется использовать для самостоятельной работы при выполнении индивидуальных заданий обучающимися очной формы обучения и для выполнения контрольных работ обучающимися заочной формы обучения.

УДК 541.1 (071)

ББК 24.4

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ	6
2. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ИХ ОЦЕНКА.....	7
3. ОБЩАЯ СХЕМА АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.....	9
4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	11
4.1 Общая характеристика гравиметрического анализа	11
4.2. Примеры расчетов в гравиметрии	14
4.3 Общая характеристика титриметрического анализа	16
4.3.1 Методы кислотно-основного титрования.....	18
4.3.2 Методы окислительно-восстановительного титрования	20
4.3.3 Методы комплексонометрического титрования.....	22
4.4 Примеры расчета результатов анализа в титриметрии.....	23
5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	27
5.1. Общая характеристика электрохимических методов анализа	27
5.2. Общая характеристика спектроскопических методов анализа	29
5.2.1 Методы эмиссионной спектроскопии.....	29
5.2.2 Методы абсорбционной спектроскопии.....	30
5.3 Примеры расчетов в физико-химических методах анализа	32
6. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ.....	33
7. ОСНОВНЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА.....	34
8. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ.....	35
РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА	41

ПРЕДИСЛОВИЕ

Правовой основой реформы в области образования является Закон Донецкой Народной Республики "Об образовании". Эта реформа направлена, прежде всего, на отказ от единообразия, унифицированного образования, на переход к вариативному, лично-ориентированному образованию и на повышение качества подготовки специалистов.

В современной высшей школе, и в ДонНТУ, в частности, происходит частичная переориентация процесса обучения с лекционно-информативной формы в индивидуально-дифференцированную, что, по мнению специалистов, будет усиливать стремление студента к самообразованию. Студент должен уметь учиться самостоятельно, творчески, получать и постепенно углублять свои знания.

Данное пособие, предназначенное для самостоятельной работы студентов по изучению курса аналитической химии, освещает теоретические основы методов количественного анализа и варианты их практического использования, содержит примеры решения типовых задач и комплект контрольных заданий по данной дисциплине.

Предлагаемые методические рекомендации помогут студентам лучше освоить необходимый уровень знаний по каждому разделу курса, лучше ориентироваться в возможностях основных методов анализа и областях их использования.

Высокий уровень знаний по аналитической химии способствует лучшему усвоению последующих дисциплин профессионального направления, обеспечивает будущему специалисту возможность квалифицированно решать вопросы, связанные с потребностями современных технологий химических производств.

Процесс изучения дисциплины "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа", способствует формированию основных компетенций: 1) готовность к саморазвитию, повышению своей квалификации и мастерства 2) способность приобретать новые знания в области техники и технологии 3) способность и готовность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности.

Компетентный специалист химик-технолог должен уметь самостоятельно повышать собственную квалификацию в требуемой области.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Аналитическая химия - это наука о методах определения состава вещества. Без количественного анализа нельзя правильно реализовать технологический процесс, обеспечить высокое качество продукции, решить вопрос комплексного использования и утилизации отходов производства.

Цель дисциплины - ознакомление студентов с основными химическими и физико-химическими методами анализа, применяемыми при производстве и стандартизации продукции промышленных предприятий; формирование комплекса теоретических знаний и практических навыков в области аналитического контроля различных производств и объектов окружающей среды.

В результате освоения дисциплины студенты должны знать: теоретические основы наиболее распространенных методов анализа, области их применения, достоинства и недостатки. Студенты должны уметь выявлять взаимосвязь аналитического сигнала с количеством вещества; анализировать возможность применения того или иного метода анализа; правильно выбирать рациональный метод анализа объекта; рассчитывать и обрабатывать результаты анализа.

Общие методические указания:

Программа курса "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа" опирается на традиционные формы обучения и состоит из лекций, лабораторных работ, индивидуальных заданий, а студентами заочного факультета выполняется контрольная работа по данной дисциплине.

Методические рекомендации для самостоятельной работы по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» состоят из 7 разделов, охватывающих основные темы количественного анализа.

В них изложены теоретические основы гравиметрических, титриметрических, электрохимических и спектроскопических методов анализа. В пособии приведены методики практического использования данных методов, примеры расчетов результатов анализов, методы разделения и концентрирования, метрологические характеристики методов анализа.

После изучения теоретического материала следует приступить к выполнению заданий. Выбор номеров контрольных заданий проводится по последней цифре шифра зачетной книжки. Например, если шифр вашей зачетной книжки 204162, то выполняйте задания 2, 12, 22, 32 ... 92.

2. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ИХ ОЦЕНКА

Аналитическая химия делится на качественный и количественный анализ. Качественный анализ позволяет установить из каких элементов состоит вещество, а количественный анализ дает возможность установить их количество. Основные количественные методы анализа:

Химические методы: основаны на химических реакциях определяемых компонентов с органическими и неорганическими реагентами. При использовании реакций осаждения образующееся с определяемым элементом малорастворимое соединение взвешивается. При использовании реакций нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования измеряется объем реагента, затраченный на титрование определяемого вещества. К химическим методам анализа относятся **гравиметрические и титриметрические** методы.

Физико-химические (инструментальные) методы: основаны на измерении с помощью приборов аналитического сигнала, обусловленного определенными физико-химическими свойствами вещества. К инструментальным методам анализа относятся **электрохимические** (аналитический сигнал: потенциал, ток, электропроводность и т.п.) и **спектроскопические** (аналитический сигнал: интенсивность поглощенного света). Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии обычно называют фотометрическими.

Физические методы: основаны на испускании или поглощении света веществами при высокой температуре. Сюда относят **спектральные** методы, **масспектроскопические** и **радиоаналитические** (ядерно-магнитный резонанс — ЯМР)

Биологические методы: основаны на применении индикаторных организмов, например, изменение двигательной активности, частоты дыхания и сердцебиения дафний, изменение скорости фотосинтеза и др.

Классификация методов анализа по массе вещества:

- макрометоды (для анализа требуется 0,1 г и больше);
- полумикрометоды (0,01 - 0,1 г);
- микрометоды (0,001 - 0,01г);
- ультрамикрометоды (10^{-6} г);
- субмикрометоды (10^{-9} г).

Общая характеристика методов анализа

Показатель	Методы анализа		
	Химические	Физико-химические	Физические
Минимальная определяемая С (без концентрирования), мг/л	0,1-1	0,005-0,05	0,001-0,01
Точность анализа, отн., %	0,01-0,5	1-10	2-20
Селективность	хорошая	высокая	очень высокая
Длительность анализа (без подготовки пробы), мин	30-200	15-60	10-30
Стоимость изм. аппаратуры, отн. ед.	1	20-100	100-500
Возможность быстрого выполнения массовых анализов	низкая	средняя	очень высокая
Необходимость обслуживающего персонала	не требуется	желательно	обязательно
Возможность автоматизации	низкая	средняя	высокая

Приведенные данные очень условны, возможности измерения аналитических сигналов часто зависят от химического состава объекта анализа.

Из приведенной таблицы видно, что наиболее точными и дешевыми являются химические методы анализа, но они длительны и малопродуктивны, не поддаются автоматизации.

Наиболее чувствительными являются физические методы анализа, но они требуют дорогой и более сложной в эксплуатации аппаратуры.

Наибольший удельный вес при контроле производства и объектов окружающей среды имеют физико-химические методы анализа, позволяющие относительно быстро и точно определить очень малые количества очень большого числа элементов.

3. ОБЩАЯ СХЕМА АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Любое аналитическое определение проходит следующие стадии:

1. Отбор и усреднение проб.
2. Растворение или разложение проб.
3. Разделение смеси или концентрирование.
4. Получение соединения, аналитический сигнал которого будет измеряться.
5. Непосредственно измерение аналитического сигнала.
6. Расчет результатов анализа.

1. Отбор и усреднение проб.

Отбор проб – это очень важная стадия анализа. Как бы тщательно не был выполнен анализ, если отбор проб проведен неверно, результаты анализа не могут быть достоверными. Отбор проб проводится пробоотборщиками строго по методике, описанной в ГОСТе. Пробу, принесенную в лабораторию, обязательно нужно усреднить. Наиболее распространенный метод усреднения проб – квартование. Точную навеску пробы берут на аналитических весах.

2. Растворение или разложение пробы.

Для растворения веществ используют кислоты HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HF и их смеси. Цветные металлы растворяют в HNO_3 , черные металлы – в H_2SO_4 с добавлением HNO_3 для разрушения карбидов, руды и шлаки – в HCl , для растворения нерастворимых металлов используют смесь кислот «царская водка»: 3 части HCl и 1 часть HNO_3 . Если вещество не растворяется ни в каких кислотах, его сплавляют при температуре приблизительно 1000°C в муфельной печи с различными плавнями.

3. Разделение смеси или концентрирование.

Селективных аналитических реакций очень мало. Поэтому практически перед любым анализом присутствует стадия разделения смеси. Если количество определяемого компонента очень мало, то необходимо проводить его концентрирование. Чаще всего операции разделения и концентрирования совмещаются. Существуют химические методы разделения - это осаждение или соосаждение, физические методы – отгонка, и физико-химические методы – экстракция и хроматография.

4. Получения соединения, аналитический сигнал которого будет измеряться.

Для получения соединения, аналитический сигнал которого будет измеряться, проводят операции окрашивания раствора, осаждения соединения, возбуждения соединения и т.д.

5. Непосредственно измерение аналитического сигнала.

Измерение аналитического сигнала проводится:

- путем взвешивания выделенного соединения (в гравиметрическом анализе)
- путем измерения объема титранта (в титриметрическом анализе)
- путем фиксирования показаний прибора (в инструментальных методах)

6. Расчет результатов анализа.

Расчет результатов анализа проводится с использованием формульной или графической зависимости:

в гравиметрии расчет результата анализа проводится по формуле:

$$m(A) = m_{\text{осад.}} \cdot F,$$

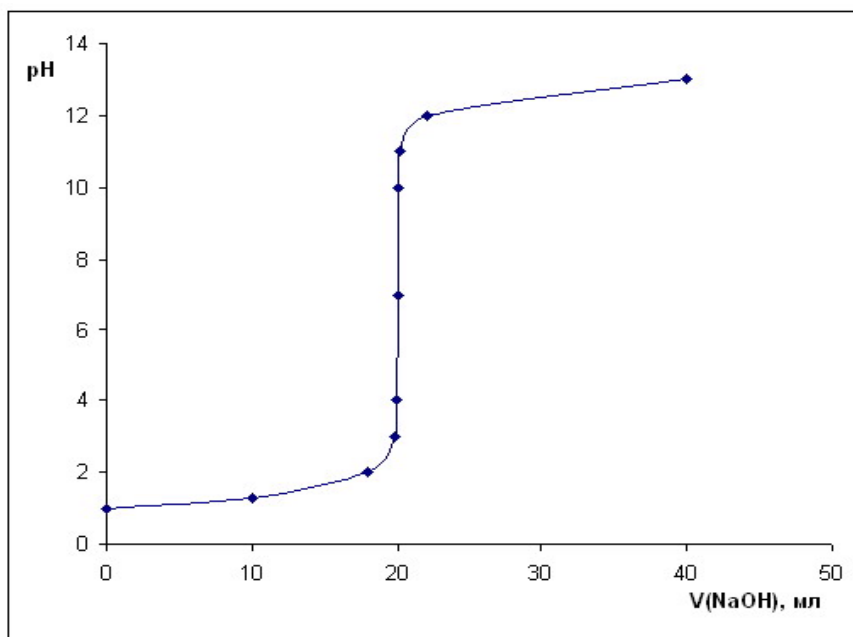
в титриметрии расчет результата анализа проводится по формуле:

$$m(A) = C_R V_R M(A).$$

В инструментальных методах анализа используется графическая зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого вещества.

Чаще всего зависимость аналитического сигнала от концентрации вещества прямопропорциональная и представляет собой прямую линию, которая называется градуировочным графиком. Так выглядит зависимость фототока в методе пламенной фотометрии, зависимость оптической плотности в методах молекулярной абсорбционной спектроскопии и т.д.

Зависимость потенциала индикаторного электрода от концентрации вещества имеет вид кривой титрования с одним или несколькими скачками.



4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1 Общая характеристика гравиметрического анализа

Гравиметрический метод анализа основан на точном определении массы вещества, выделенного в элементном виде или в виде малорастворимого соединения точно известного состава. Ошибка определения составляет 0,1-0,2%. Гравиметрический метод является самым точным методом количественного анализа.

Гравиметрический анализ путем осаждения малорастворимого соединения проходит следующие стадии:

- осаждение малорастворимого соединения;
- фильтрование образовавшегося осадка;
- промывание осадка;
- прокаливание или высушивание осадка;
- взвешивание прокаленного осадка.

Осаждение

Осадки, применяемые в гравиметрии, бывают кристаллические и аморфные. Исходя из механизма образования осадков, сформулированы следующие правила:

Правила осаждение кристаллических осадков:

- осаждение ведут из разбавленных растворов;
- осаждение ведут из горячих растворов
- осадитель прибавляют медленно по каплям, при перемешивании;
- осадку дают настояться с маточным раствором.

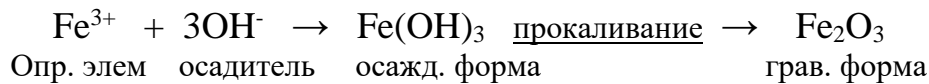
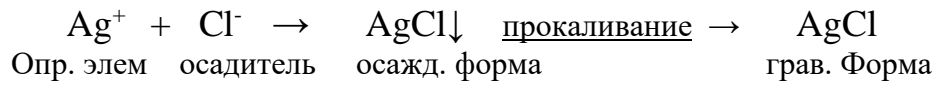
Правила осаждения аморфных осадков:

- осаждение ведут из концентрированных растворов;
- осаждение ведут из горячих растворов;
- осадитель прибавляют быстро, а затем перемешивают;
- осадку не дают настаиваться, фильтруют сразу же, горячим.

Требования к осадителю:

- осадитель должен быть специфическим веществом, т.е. осаждают только определяемый элемент;
- осаждаемое соединение должно быть практически нерастворимым в воде.
- желательно, чтобы осадитель был летучим веществом;
- осадитель прибавляют в полуторакратном избытке т.е. на 50% больше, чем рассчитано.

В гравиметрии существуют понятия осаждаемая и гравиметрическая (весовая) форма. Осаждаемая форма - это соединение, в виде которого определяемый элемент осаждается. Гравиметрическая форма - это соединение, в виде которого определяемый элемент взвешивается.



Фильтрование

Фильтрование выпавшего осадка ведут через беззольные бумажные фильтры (если осадок прокаливается) или через стеклянный фильтр Шотта (если осадок высушивается).

Промывание

Осадки промывают чистой дистиллированной водой или промывной жидкостью (вода с добавлением одноименного с осадком иона). Лучше использовать промывную жидкость, при этом потери осадка будут минимальны. Объем промывной жидкости составляет 100 - 150 мл. Промывную жидкость прибавляют малыми порциями.

Прокаливание

Осадки прокаливают в муфельной печи при 750-800°C в течение часа, используя фарфоровый тигель. Если осадок нужно высушивать (обычно это органические соединения), то его помещают в сушильный шкаф при температуре 105-110°C на один час.

Взвешивание

Взвешивание осадков ведут на аналитических весах с точностью до четвертого знака.

Расчет результатов анализа

Расчет результатов гравиметрического анализа проводят по формуле:

$$m(A) = m_{\text{осад}} \cdot F$$

где, F - фактор пересчета

$$F = \frac{M(\text{определ.в-ва})}{M(\text{грав.ф-мы})}$$

Например, для определения серебра и железа используют формулы:

$$m(\text{Ag}) = m_{\text{AgCl}} \frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{AgCl}}} \quad m(\text{Fe}) = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \frac{m_{\text{Fe}_2}}{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

Практическое применение гравиметрии

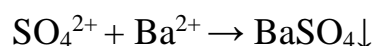
1) Определение влажности сыпучих продуктов.

Пробу анализируемого вещества (приблизительно 1г) точно взвешивают на аналитических весах в металлическом бюксе, высушивают в течение часа в сушильном шкафу при температуре 105 - 110°C, охлаждают в эксикаторе и вновь взвешивают. По разности масс до высушивания и после определяют количество влаги в веществе. Влажность в процентах рассчитывают по формуле:

$$W^a = m_{\text{влаги}} / m_{\text{в-ва}} \cdot 100\%$$

2) Определение сульфат-иона в воде.

В анализируемом растворе ионы SO_4^{2-} осаждают добавлением хлорида бария. Обычно берут 10мл 10% раствора BaCl_2 . Раствор осадителя, предварительно нагретый, приливают к горячему и подкисленному анализируемому раствору по каплям, при постоянном перемешивании. При этом протекает реакция:



Осадку дают настояться с маточным раствором для созревания кристаллов. Выпавший осадок сульфата бария фильтруют через беззольный бумажный фильтр «синяя лента» методом декантации, промывают дистиллированной водой с добавлением нескольких капель раствора хлорида бария, прокаливают в фарфоровом тигле в муфельной печи в течение часа при температуре порядка 850°C и взвешивают на аналитических весах.

Массу сульфат-ионов, содержащихся в данном растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{SO}_4) = m_{\text{BaSO}_4} \cdot F$$

где F- фактор пересчета, $F = M(\text{SO}_4) / M(\text{BaSO}_4)$

Гравиметрический анализ самый точный и надежный метод. Он не требует дорогостоящего оборудования и высококвалифицированных специалистов. Он прост в выполнении и нетоксичен. Главный недостаток метода - длительность.

Гравиметрический метод анализа применяется для определения многих элементов в достаточно широком интервале концентраций. Наиболее применим он для определения больших количеств вещества.

4.2. Примеры расчетов в гравиметрии

Образование осадков происходит лишь при условии, что произведение концентраций (точнее активностей) соответствующих ионов превышает величину ПР осаждаемого соединения при данной температуре. При увеличении концентрации осадителя растворимость осадка уменьшается. Это используется для снижения потерь осадка при промывании вследствие частичной растворимости его в воде.

Пример 1

Рассчитайте произведение растворимости хлорида серебра при данной температуре, если известно, что в 100 мл воды растворяется $1.43 \cdot 10^{-4}$ г соли.

Решение:

Рассчитывают молярную концентрацию раствора:

$$C(\text{AgCl}) = \frac{m(\text{AgCl}) * 1000}{M(\text{AgCl}) * V(\text{AgCl})} = \frac{1.43 * 10^{-4} * 1000}{143.34 * 100} = 1 * 10^{-5} \text{ моль/л}$$

где - $m(\text{AgCl})$ - масса AgCl , г

$M(\text{AgCl})$ - молярная масса AgCl , г / моль;

$V(\text{AgCl})$ - объем раствора, мл.

Из уравнения реакции диссоциации осадка определяют равновесные концентрации ионов: $[\text{Ag}^+] = C(\text{AgCl}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{Cl}^-] = C(\text{AgCl}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

Вычисляют ПР: $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-10}$

Пример 2

Какое количество хромата серебра Ag_2CrO_4 в граммах будет потеряно при промывке его 100 мл воды? Во сколько раз уменьшатся эти потери, если осадок Ag_2CrO_4 промыть НЕ чистой водой, а тем же объемом 0.1н раствора K_2CrO_4 ($\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9 \cdot 10^{-12}$).

Решение:

Потери осадка при промывании связаны с частичной растворимостью его в промывной жидкости, то есть для решения задачи необходимо рассчитать растворимость Ag_2CrO_4 как в чистой воде, так и в 0.1М растворе K_2CrO_4 .

1) Рассчитывают растворимость Ag_2CrO_4 в чистой воде, обозначив ее через S (моль/л):

Из уравнения диссоциации Ag_2CrO_4 имеем: $[\text{Ag}^+] = 2S$; $[\text{CrO}_4^{2-}] = S$;

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3;$$

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/4} = \sqrt[3]{9 \cdot 10^{-12}/4} = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Рассчитывают потери Ag_2CrO_4 в граммах, которые имеют место при промывании осадка 100мл воды:

$$m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \cdot M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \cdot V}{1000} = \frac{1.3 \cdot 10^{-4} \cdot 333.8 \cdot 100}{1000} = 4.31 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

где V - объем промывной жидкости, мл.

2) Рассчитывают растворимость Ag_2CrO_4 в 0,1М растворе K_2CrO_4 , обозначив ее через S_1 (моль/л): тогда $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot S_1$; $[\text{CrO}_4^{2-}] = S_1 + 0.1$, учитывая, что 0,1 моль/л – это добавленная S (CrO_4^{2-}) = S (K_2CrO_4).

Так как S_1 значительно меньше 0,1, можно принять, что $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.1$ моль/л.

Отсюда $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2 \cdot S_1)^2 \cdot 0.1$

$$S_1 = \sqrt{\frac{\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{0.4}} = 4.7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Определяют, во сколько раз уменьшатся потери при промывании осадка 0,1 М раствором K_2CrO_4 :

$$\frac{1.3 \cdot 10^{-4}}{4.7 \cdot 10^{-6}} \approx 28 \text{ раз.}$$

Пример 3

При каком минимальном значении рН начнется выпадение осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из раствора MgCl_2 , концентрация которого равна 0,01 моль /л?

Решение:

Образование осадка возможно в том случае, если ионное произведение $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ станет равным или будет больше $\text{PP Mg}(\text{OH})_2$, то есть в том случае, если раствор станет насыщенным по отношению к $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Находят концентрацию ионов $[\text{OH}^-]$ для насыщенного раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$\begin{aligned} \text{PP}(\text{Mg}(\text{OH})_2) &= [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-12}; \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-12} / 0.01} = 10^{-5} \text{ моль/л;} \\ [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] &= 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9} \text{ моль/л;} \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 9. \end{aligned}$$

Пример 4.

Для определения общего содержания серы методом Эшка взята навеска вещества массой 0,9850г. После соответствующей обработки получено 0,1906г BaSO_4 . Аналитическая влага составляет 1,2%. Рассчитать содержание серы в исходном образце и в сухой пробе.

Решение:

Рассчитывают, сколько граммов серы содержится в осадке (столько же содержится и в навеске угля):

$$m(S) = m(\text{BaSO}_4) \cdot F,$$

где F - фактор пересчета, который в данном случае вычисляется по формуле:

$$F = \frac{M(S)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{32}{233.4} = 0.1374$$

$$m(S) = 0.1906 \cdot 0.1374 = 0.0262 \text{ г.}$$

Рассчитывают процентное содержание серы в исходном образце:

$$S^a = \frac{0.0262}{0.9850} \cdot 100\% = 2.26\%$$

Рассчитывают процентное содержание серы в сухой пробе:

в (100 – 1.20) граммов сухой пробы содержится 2,66 г серы,

в 100 г сухой пробы содержится X г серы:

$$X = S^c = \frac{2.62 \cdot 100}{100 - 1.20} = 2.69\%$$

4.3 Общая характеристика титриметрического анализа

Метод основан на точном измерении объема стандартного раствора реагента, пошедшего на титрование определяемого вещества.

Титрованием называют процесс прибавления стандартного (рабочего) раствора к исследуемому до наступления момента эквивалентности, то есть такого момента, когда количества добавленного титранта и определяемого вещества становятся химически эквивалентными.

Для определения точки эквивалентности используют безиндикаторное титрование (оно возможно в том случае, когда одно из веществ, участвующих в реакции, определяемое или реагент, окрашено); титрование в присутствии индикатора; титрование, которое сопровождается изменением любого физического свойства вещества.

Объем стандартного раствора, затраченного на титрование до наступления момента эквивалентности, используют для расчета количества определяемого вещества.

Стандартные растворы и способы их приготовления.

Стандартный раствор – это раствор, концентрация которого известна с точностью до четвертого знака (0,0002г). Стандартные растворы бывают приготовленные и установленные.

Приготовить стандартный раствор можно по точной навеске, растворяя ее в точном объеме воды, но при этом вещество должно отвечать следующим требованиям: быть химически чистым, быть устойчивым на воздухе, точно отвечать химической формуле.

Если нельзя приготовить стандартный раствор по точной навеске, готовят раствор приблизительной концентрации, а точную концентрацию устанавливают путем титрования другим стандартным раствором. Такие растворы называются установленные. Точную концентрацию этого раствора рассчитывают, исходя из закона эквивалентов:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Основные приемы титрования:

- прямое титрование: к исследуемому раствору добавляют индикатор и титруют стандартным раствором реагента до изменения окраски;

- обратное титрование или титрование по остатку: к исследуемому раствору прибавляют избыток одного стандартного раствора, а затем титруют этот избыток другим стандартным раствором;

- заместительное титрование или титрование по замещению:

к исследуемому раствору прибавляют реагент, вступающий с ним в реакцию, а затем титруют продукт реакции.

Прямое титрование - наиболее распространенный метод, В основе расчета результата анализа лежит уравнение:

$$n(f_x X) = n(f_a A),$$

где X - определяемое вещество; A - реагент.

Обратное титрование используют в тех случаях, когда прямое титрование невозможно. При этом используют два стандартных раствора, первый добавляют в избытке, и избыток его оттитровывают вторым стандартным раствором. Если стандартными растворами являются A и B, то в основе расчетов лежит уравнение:

$$n(f_x X) = n(f_a A) - n(f_b B)$$

Заместительное титрование применяют тогда, когда нет индикатора для прямого титрования. В этом случае используют какую-либо реакцию, в которой определяемое вещество X заменяется на химически эквивалентное количество вещества Y, которое затем титруют стандартным раствором реагента. В основе расчета результатов анализа лежит уравнение:

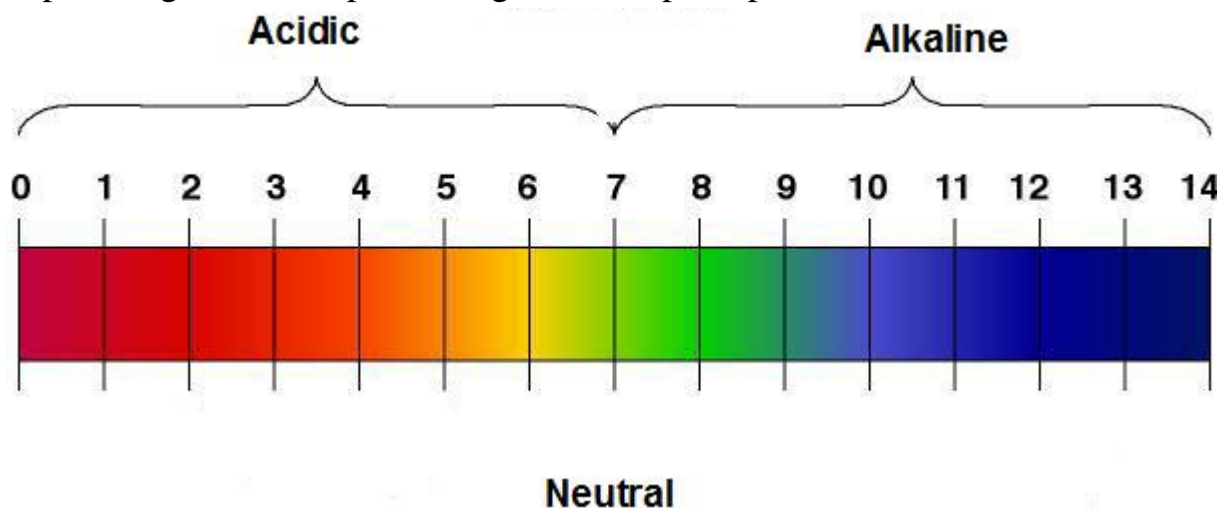
$$n(f_x X) = n(f_y Y) = n(f_a A)$$

4.3.1 Методы кислотно-основного титрования

Метод нейтрализации является титриметрическим методом анализа, основанным на реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. В ходе титрования меняется кислотность среды, которая характеризуется значением рН.

В любом водном растворе: $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = k_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$, в нейтральной среде: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, в кислой среде: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в щелочной среде: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$



Расчет рН среды – одна из наиболее распространенных расчетных операций. Расчет рН проводят для определения условий осаждения, условий проведения реакций, правильного выбора индикатора и др.

Графическая зависимость рН растворов от степени оттитрованности или объема титранта называется кривой титрования. Важный участок кривой – скачок рН. Точка эквивалентности – это середина скачка на кривой титрования. Знать скачок нужно для того, чтобы правильно выбрать индикатор. Индикатор выбирают таким образом, чтобы интервал перехода окраски индикатора совпадал со скачком на кривой титрования.

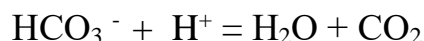
Основные индикаторы метода кислотно-основного титрования: метиловый оранжевый (интервал перехода окраски при рН = 3,1 – 4,5) и фенолфталеин. (интервал перехода окраски при рН = 8,0 – 10,0). Сильные кислоты можно титровать с любым из этих индикаторов, слабые кислоты титруют с фенолфталеином.

Метод кислотно-основного титрования применяется для количественного определения кислот, оснований и некоторых солей. Рабочими растворами методов являются растворы кислот (HCl , H_2SO_4) и оснований (NaOH , KOH). Стандартные растворы этих веществ нельзя приготовить по точной навеске, их готовят приблизительной концентрации, а точную концентрацию устанавливают путем титрования другими стандартными растворами.

Практическое применение метода нейтрализации

1) Определение общей щелочности питьевой воды

Щелочность питьевой воды обусловлена наличием гидрокарбонат - ионов (HCO_3^-). Щелочность питьевой воды называют также карбонатной или временной жесткостью. Для ее количественного определения точный объем воды титруют стандартным раствором хлороводородной кислоты (HCl) с индикатором метиловым оранжевым. При этом протекает реакция:



Общую щелочность или временную жесткость выражают в ммоль/л и рассчитывают по формуле:

$$\text{Ж} = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000 / V_{\text{воды}}$$

Временную жесткость удаляют путем кипячения, при этом протекает реакция:

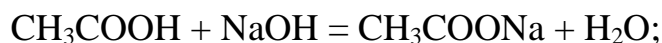


2) Определение массовой доли уксусной кислоты

Уксусная кислота является слабой кислотой, ее титруют стандартным раствором щелочи с индикатором фенолфталеином.

Приготовление исследуемого раствора уксусной кислоты состоит в следующем: во взвешенный на аналитических весах стеклянный бюкс наливают приблизительно 1мл кислоты и вновь взвешивают.

Навеску кислоты количественно переносят в мерную колбу (V_k), разбавляя дистиллированной водой до метки. Затем отбирают пипеткой аликвотную часть ($V_{ал.}$), разбавляют дистиллированной водой и титруют стандартным раствором NaOH до появления слабо розовой окраски, предварительно добавив пару капель фенолфталеина. При этом протекает реакция:



По закону эквивалентов количества реагирующих веществ в конечной точке титрования одинаковы:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \text{CH}_3\text{COOH} = n(\text{NaOH}) \cdot \text{NaOH}$$

Процентное содержание уксусной кислоты рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_k \cdot 100\% / 1000 \cdot V_{ал.}$$

4.3.2 Методы окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительные методы анализа дают возможность количественно определить восстановители путем титрования растворами окислителей, и наоборот.

Основные методы окислительно-восстановительного титрования: перманганатометрия, дихроматометрия и йодометрия.

Перманганатометрия: наиболее распространенный метод, т.к. перманганат калия обладает более высоким потенциалом и не требует индикатора. KMnO_4 – сильный окислитель, однако он имеет ряд недостатков: стандартный раствор KMnO_4 необходимо готовить за 7-10 дней до титрования, точную концентрацию его устанавливают путем титрования стандартного раствора щавелевой кислоты, титровать в солянокислой среде можно только в присутствии защитной смеси. Перманганатометрически определяют восстановители прямым титрованием, окислители – обратным титрованием и некоторые вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами – заместительным титрованием.

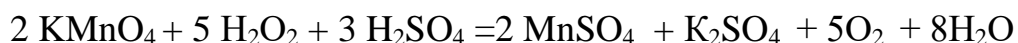
Дихроматометрия: титрование стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Дихромат калия – более слабый окислитель, чем перманганат, но он имеет свои преимущества: стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ можно приготовить по точной навеске и титровать им можно в солянокислом растворе. Титрование ведут в кислой среде и использованием окислительно-восстановительных индикаторов (дифениламин или фенилантрахилоновая кислота). Наиболее часто этот метод используется для определения железа, ванадия, олова, молибдена, вольфрама, титана, ниобия и др.

Йодометрия: в качестве титранта используют раствор иода или титруют йод, выделившийся при взаимодействии окислителя с йодистым калием, стандартным раствором тиосульфата натрия. Стандартный раствор тиосульфата натрия нельзя приготовить по точной навеске. Точную концентрацию его устанавливают, используя стандартный раствор дихромата калия, к которому добавляют KI и H_2SO_4 , и выделившийся йод титруют рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Условия йодометрического титрования: титрование ведут на холоду и при значительном избытке KI , к титрованию приступают через несколько минут после добавления окислителя, смесь выдерживают в темном месте, индикатор крахмал добавляют в конце титрования. Следует помнить, что йодометрические титрования нельзя проводить в щелочном растворе. Йодометрическим титрованием определяют медь, железо, перекись, растворимого кислорода в воде и др.

Практическое применение метода окислительно-восстановительного титрования

1) Перманганатометрическое определение перекиси водорода

Точную навеску перекиси водорода переносят в мерную колбу, разбавляют дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть приготовленного раствора, подкисляют серной кислотой и титруют стандартным раствором перманганата калия до появления слабозимой окраски. При этом протекает реакция:



Массовую долю H_2O_2 рассчитывают по формуле:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{O}_2)$$

2) Бихроматометрическое определение железа

Анализируемый раствор, содержащий ионы железа, необходимо подготовить перед тем, как титровать его стандартным раствором бихромата калия. Подготовка заключается в том, что все железо необходимо перевести в двухвалентное состояние. Для этого к анализируемому раствору прибавляют несколько капель раствора двухвалентного олова, который восстанавливает ионы железа. Титрование ведут в присутствии окислительно-восстановительного индикатора, например, 0,1% раствора дифениламинсульфоната натрия. При титровании протекает реакция:

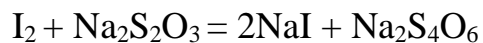


Содержание железа рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Fe}) = C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe})$$

3) Йодометрическое определение меди

Йодометрическое определение меди выполняется методом заместительного титрования. При добавлении к анализируемому раствору 5мл 15% раствора йодида калия выделяется йод в количестве, эквивалентном количеству присутствующей меди. Выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования раствор крахмала. Титруют до исчезновения синей окраски. При этом протекает реакция:



Содержание меди рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Cu}) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu})$$

4.3.3 Методы комплексонометрического титрования

В основе метода лежит титрование катионов металлов стандартными растворами комплексонов. Комплексоны – это группа полиаминополикарбоновых кислот, которые образуют с катионами металлов прочные растворимые комплексные соединения - хелаты. Число комплексонов составляет не одну сотню, но наибольшее практическое применение получил комплексон III (трилон Б, ЭДТА).- динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Все металлы независимо от степени окисления реагируют с комплексоном III в соотношении 1:1. Наиболее важным условием титрования является поддержание нужной величины рН раствора, что осуществляется с помощью буферных растворов. Буферным действием обладают смеси слабых кислот или оснований с их солями.

В качестве индикаторов в комплексонометрии применяют так называемые металлоиндикаторы, которые представляют собой органические красители, образующие комплексные связи с ионами металла (менее устойчивые, чем с трилоном Б), и отличающиеся от свободного красителя окраской. Наиболее распространенные металлоиндикаторы: эриохром черный Т и мурексид. Методом прямого титрования комплексоном можно определить Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Методом обратного титрования - Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др.

Практическое применение метода комплексонометрии

1) Определение общей жесткости воды

Жесткость воды обусловлена наличием в ней растворимых солей кальция и магния. В основе метода лежит реакция взаимодействия катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с комплексоном. Для определения общего содержания этих ионов точный объем анализируемой воды титруют стандартным раствором комплексона при рН = 9,24 (создается добавлением аамиачного буфера) в присутствии индикатора эриохром черного Т. Жесткость выражают количеством ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в ммоль/л и рассчитывают по формуле:

$$\text{Ж} = \text{C (компл)} \cdot \text{V(компл)} \cdot 1000 / \text{V}_{\text{воды}}$$

2) определение содержания кальция в питьевой воде

Для определения кальция точный объем воды титруют стандартным раствором комплексона при рН = 12 (создается добавлением 2мл 2н NaOH) в присутствии индикатора мурексида. Формула расчета результата анализа :

$$\text{п (Ca)} = \text{C (компл)} \cdot \text{V(компл)} \cdot 1000 / \text{V}_{\text{воды}}$$

4.4 Примеры расчета результатов анализа в титриметрии

Логика расчетов в химии строится на рассмотрении числа элементарных объектов. В титриметрических методах в качестве элементарных объектов используют эквивалент. Эквивалентом называют такую формульную единицу (часть атома, молекулы, иона), которая по химическому воздействию равноценна одному атому водорода в реакциях нейтрализации или одному электрону в реакциях окисления-восстановления. В общем виде для вещества А формулу эквивалента можно записать так: $(f_a A)$. Здесь $f_a = 1/z_a$ - фактор эквивалентности; z_a - число эквивалентности.

Пример 1.

Возможные формулы эквивалентов для реакций:

1. $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$; $(\frac{1}{2} H_2SO_4)$; $(\frac{1}{2} SO_4^{2-})$
2. $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$; (H_3PO_4) ; (P) ; $(\frac{1}{2} P_2O_5)$
3. $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$; $(\frac{1}{2} H_3PO_4)$; $(\frac{1}{2} P)$ $(\frac{1}{4} P_2O_5)$
4. $K_2Cr_2O_7 + 6FeCl_2 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 6FeCl_3 + 7H_2O$;
 $(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7)$; $(\frac{1}{3} Cr)$ $(FeCl_2)$; (Fe)
5. $I_2 + Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$; $(Na_2S_2O_3)$; $(\frac{1}{2} I_2)$.

Молярную массу эквивалента определяют произведением массы на фактор эквивалентности. Растворы с молярной концентрацией эквивалентов называют нормальными. Используют следующие формы записи:

$$C(\frac{1}{2} H_2SO_4) = 0,1 \text{ моль/л или } 1 \text{ н. } H_2SO_4.$$

Пример 2.

Если 49г безводной H_2SO_4 растворили в мерной колбе вместимостью 500 мл, то получили раствор, нормальная концентрация которого составляет.

$$C(\frac{1}{2} H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(\frac{1}{2} H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4)} = \frac{49 \cdot 1000}{1/2 \cdot (98 \cdot 500)} = 0.5 \text{ моль/л,}$$

где $C(\frac{1}{2} H_2SO_4)$ - нормальная концентрация раствора H_2SO_4 , моль/л;

$M(\frac{1}{2} H_2SO_4)$ - молярная масса эквивалента H_2SO_4 , г/моль;

$V(\frac{1}{2} H_2SO_4)$ - объем раствора H_2SO_4 , мл;

$m(H_2SO_4)$ - масса H_2SO_4 , г.

Число эквивалентов веществ, вступающих в реакцию одинаковое:

$$n(f_a A) = n(f_x X).$$

Массу вещества X по результатам титрования рассчитывают по формуле:

$$m(X) = n(f_x X) \cdot M(f_x X) = n(f_a A) \cdot M(f_x X) = C(f_a A) \cdot V(A) \cdot M(f_x X) \cdot 1000,$$

где $V(A)$ - объем стандартного раствора вещества А, мл.

Концентрация стандартного раствора может быть выражена титром.

Титр раствора показывает, сколько граммов вещества находится в 1 мл раствора. Титр рассчитывают, исходя из массы вещества и объема раствора:

$$T(A) = m(A)/V(A)$$

Титр рабочего раствора вещества А по определяемому веществу X:

$T(A/X)$ - это отношение массы $m(X)$ определяемого вещества к эквивалентному объёму $v(A)$ рабочего раствора:

$$T(A/X) = m(X) / V(A). \text{ выражают в г / мл.}$$

Иными словами, титр по определяемому веществу показывает, какая масса этого вещества реагирует с 1 мл стандартного раствора вещества А..

Зная $T(A/X)$ и $V(A)$, массу определяемого вещества (г) рассчитывают по формуле:

$$m(X) = T(A/X) * V(A).$$

Пример 3

Рассчитайте нормальную концентрацию, титр и титр по NaOH для раствора, приготовленного растворением 3,1220г $H_2C_2O_4 * 2H_2O$ в мерной колбе вместимостью 250 мл.

Решение:

$$C(\frac{1}{2}H_2C_2O_4) = \frac{3.122 * 1000}{250 * 63} = 0.1982 \text{ моль/л;}$$

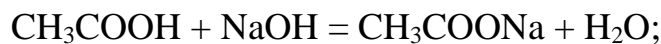
$$T(\frac{1}{2}H_2C_2O_4) = \frac{3.122}{250} = 0.012488 \text{ г/мл;}$$

$$T(H_2C_2O_4/NaOH) = 0.1982 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 0.00797 \text{ г/мл.}$$

Пример 4

Рассчитайте массовую долю CH_3COOH в техническом продукте, если известно, что навеску анализируемого вещества в 2г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Для анализа брали аликвотную часть в 10 мл. На титрование затратили 12 мл раствора NaOH с $T(NaOH) = 0,0040$ г /мл.

Решение:



$$n(f(CH_3COOH) \cdot CH_3COOH) = n(f(NaOH) \cdot NaOH).$$

Для нахождения $n(f(NaOH) \cdot NaOH)$ рассчитывают $C(NaOH)$

$$C(NaOH) = 0,0040 \cdot 1000 / 40 = 0,1000 \text{ моль/л.}$$

Находят $n(NaOH)$, затраченные на титрование:

$$n(NaOH) = 0,1000 \cdot 12 / 1000 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моля.}$$

Принимая во внимание величину навески и разбавление, рассчитывают массовую долю уксусной кислоты:

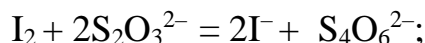
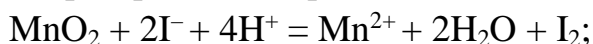
$$\omega(CH_3COOH) = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \cdot 100 \cdot 100 / 10 \cdot 2 = 36,0\%.$$

Пример 5

Рассчитайте массовую долю MnO_2 в навеске 0,7410г руды, если на титрование йода, выделившегося при взаимодействии MnO_2 с раствором KI , пошло 24,41мл стандартного 0,2217М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Решение:

Содержание MnO_2 определяют титрованием заместителя, а именно йода, который выделился при протекании реакции:



$$n(1/2\text{MnO}_2) = (1/2 \text{I}_2) = (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$n(1/2\text{MnO}_2) = 0,2217 \cdot 24,41/1000 = 5,41 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$\omega(\text{MnO}_2) = 5,41 \cdot 10^{-3} \cdot 43,47 \cdot 100/0,4710 = 49,8\%.$$

Пример 6

Рассчитайте значение pH для 0,05М раствора HCl .

Решение:

Так как HCl является сильным электролитом и полностью диссоциирует в водном растворе, то равновесную концентрацию ионов H^+ можно принять равной молярной концентрации HCl :

$$[\text{H}^+] = C(\text{HCl}) = 0,05 \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pH} = -\lg 0,05 = 1,3.$$

Пример 7

Рассчитайте pH 0,02М раствора NaOH .

Решение:

NaOH является сильным электролитом и полностью распадается на ионы в водном растворе. Исходя из этого, равновесная концентрация ионов OH^- приблизительно равна молярной концентрации NaOH :

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

Зная, что $\text{pOH} = -\lg \text{OH}^-$, из ионного произведения воды рассчитывают значение pH:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}; \quad \text{pOH} + \text{pH} = 14;$$

$$[\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad \text{pOH} = -\lg (2 \cdot 10^{-2}) = 1,7;$$

$$\text{pH} = 14 - 1,7 = 12,3.$$

Пример 8

Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,1200М водном растворе азотистой кислоты.

Решение:

Азотистая кислота – слабая кислота, в водном растворе диссоциирует согласно уравнению: $\text{HNO}_2 = \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$.

В справочнике находят, что:

$$K(\text{HNO}_2) = \frac{[\text{H}^+] * [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 5,1 * 10^{-4}$$

Принимая во внимание, что $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-]$ и $[\text{HNO}_2] = C(\text{HNO}_2) - [\text{H}^+]$,

$$K(\text{HNO}_2) = \frac{[\text{H}^+]^2}{C(\text{HNO}_2) - [\text{H}^+]} = 5,1 * 10^{-4}$$

Т.к. $[\text{H}^+]$ гораздо меньше исходной концентрации HNO_2 (0,1200 моль /л) , можно использовать формулу:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\tilde{N}(\text{HNO}_2)K(\text{HNO}_2)} = \sqrt{0,12 * 5,1 * 10^{-4}} = 7,8 * 10^{-3} \text{ моль/л};$$

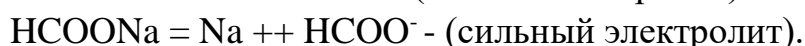
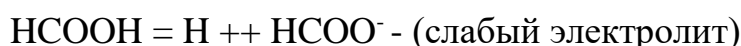
$$\text{pH} = -\lg(7,8 \cdot 10^{-3}) = 2,1.$$

Пример 9

Чему равна концентрация ионов водорода в растворе, содержащем 0,4000 моля муравьиной кислоты и 1,0000 моля формиата натрия в 1 л?

Решение:

Раствор, содержащий слабую кислоту и ее соль, называют буферным. При этом концентрация ионов водорода в растворе находится из следующих равновесий:



Константа диссоциации НСООН имеет вид:

$$K(\text{НСООН}) = \frac{[\text{H}^+] * [\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} = 1,77 * 10^{-4}.$$

В буферных растворах диссоциация слабых электролитов в значительной степени подавлена, равновесную концентрацию ионов НСОО^- находят по концентрации сильного электролита НСООНa .

$$[\text{НСОО}^-] = C(\text{НСООНa}) = 1,0000 \text{ моль/л.}$$

Равновесная концентрация недиссоциированных молекул кислоты практически совпадает с общей концентрацией кислоты

В данном случае: $[\text{НСОО}^-] = 1,0000 \text{ моль/л}$:

$$[\text{НСООН}] = 0,4000 \text{ моль/л};$$

$$1,77 \cdot 10^{-4} = [\text{H}^+] \cdot 1/0,4 \quad [\text{H}^+] = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = -\lg(7,08 \cdot 10^{-5}) = 4,15.$$

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

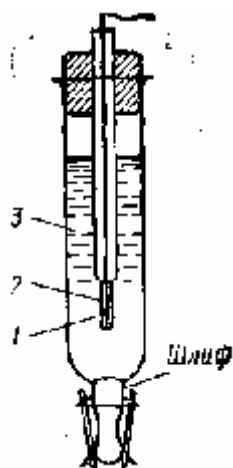
5.1. Общая характеристика электрохимических методов анализа

Электрохимические методы анализа основаны на зависимости какого-либо электрического свойства (ток, напряжение, сопротивление, электропроводность, потенциал и т.д.) от концентрации вещества.

Измеряемое электрическое свойство называется аналитическим сигналом. В зависимости от аналитического сигнала различают следующие методы электрохимического анализа:

- потенциометрия – измеряется потенциал индикаторного электрода;
- вольтамперометрия – измеряют зависимость тока от налагаемого внешнего напряжения;
- кондуктометрия – измеряют электропроводность растворов.
- кулонометрия – измеряют количество электричества, прошедшего через раствор.

Любая электрохимическая установка состоит из измерительной аппаратуры и электрохимической ячейки, которая представляет собой стакан с анализируемым раствором, в который погружены два электрода. Один



1. Серебряная проволока
2. Слой хлористого серебра
3. Насыщенный раствор KCl

электрод – индикаторный, потенциал которого реагирует на концентрацию определяемого вещества, а второй – вспомогательный, который имеет постоянный потенциал, не реагирует на состав раствора и служит только для замыкания цепи.

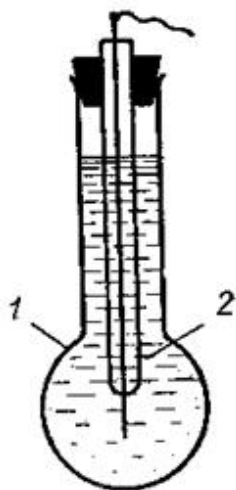
Наиболее распространенный вспомогательный электрод: хлоридсеребряный, который представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем AgCl, и омываемую насыщенным раствором KCl. Контакт осуществляется через микротоверстие, закрытое асбестовым волокном.

Индикаторные электроды:

1) Стекланный электрод.

Представляет собой стеклянную трубку с шаровидным расширением на нижнем конце. Шарик выполнен из стекла определенного сорта очень малой толщины, который служит мембраной, через которую осуществляется обмен ионов водорода (H^+). Внутри стеклянного шарика находится серебряная проволока, погруженная в раствор 0,1н HCl ($pH = 1$).

Стекланный электрод применяется для измерения кислотности среды (pH Растворов) или, когда проводят кислотно-основное титрование.



Стеклянный электрод:
1 - тонкостенный стеклянный шарик;
2 - раствор с известным значением pH

2) Платиновый электрод.

Представляет собой платиновую проволоку, которая служит для переноса электронов между окислителем и восстановителем. Платина не вступает ни в какие химические реакции. Потенциал, возникающий на платиновом электроде, зависит от соотношения окисленной и восстановленной форм вещества в растворе. Платиновый электрод применяется только тогда, когда при титровании используют ОВР.

3) Серебряный электрод.

Представляет собой серебряную проволоку, которая реагирует на изменение концентрации ионов Ag^+ . Серебряный электрод применяется в тех случаях, когда при титровании изменяется концентрация ионов серебра или хлора (при титровании раствором азотнокислого серебра)..

4) Ионоселективный (ионообменный) электрод.

Представляет собой мембрану, на межфазной границе которой протекает ионообменная реакция. В зависимости от типа мембраны электроды бывают с твердой, жидкой, пленочной и другими мембранами. Ионообменный электрод реагирует на концентрацию только одного определенного иона. Разработаны электроды на многие элементы и ионы (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Cl^- , F^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , S^{2-} и другие.)

Потенциометрический анализ

Потенциометрический метод анализа основан на измерении потенциала индикаторного электрода, погруженного в анализируемый раствор.

В основе метода лежит уравнение Нернста:

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

где E – реальный потенциал редокспары;

E^0 – стандартный потенциал редокспары;

n – число электронов, участвующих в реакции;

$[ox]$ и $[red]$ – молярные концентрации окисленной и восстановленной форм.

Потенциометрический анализ выполняется в двух вариантах: прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование

Пример *прямой потенциометрии* – pH-метрия.

Для измерения pH используются pH-метры и ионометры. В качестве индикаторного используют стеклянный электрод, а в качестве

вспомогательного - хлорсеребряный. Перед измерением рН прибор нужно настроить по стандартным буферным растворам. После этого измеряют рН раствора трижды и берут среднее значение.

Потенциометрическое титрование применяют для нахождения конечной точки титрования или точки эквивалентности, используя зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода или рН раствора от концентрации вещества.

Потенциометрическое титрование заключается в следующем: в исследуемый раствор погружают индикаторный и вспомогательный электроды и добавляют раствор титранта из бюретки порциями 0,2 – 0,3 мл, записывая показания прибора после каждого прибавления. По полученным данным строят кривую титрования: зависимость рН или Е от объема титранта. Массу определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$m(A) = C_{\text{ст.р.}} \cdot V_{\text{ст.р.}} \cdot M(A)$$

Потенциометрическое титрование гораздо точнее, чем титрование с индикатором, так как исключена субъективная ошибка. Достоинством потенциометрического титрования является и то, что титровать можно мутные и окрашенные растворы. Кроме того, потенциометрическое титрование легко автоматизировать.

5.2. Общая характеристика спектроскопических методов анализа

5.2.1 Методы эмиссионной спектроскопии

Спектроскопические методы анализа основаны на изучении явлений и эффектов, возникающих при взаимодействии вещества со светом. Наибольшее практическое значение имеют явления испускания и поглощения света. Методы анализа, изучающие испускание света, называют эмиссионными, а методы, изучающие поглощение света - абсорбционными.

В зависимости от типа реагирующих частиц различают атомно-эмиссионные, атомно-абсорбционные и молекулярно-абсорбционные методы. Атомно-эмиссионный анализ основан на способности атомов испускать свет в возбужденном состоянии. Источники возбуждения: а) пламя б) вольтова дуга в) искровой разряд. Наиболее простым источником возбуждения является пламя.

Метод пламенной фотометрии

Метод основан на измерении интенсивности света определенной длины волны, испускаемого атомами, возбужденными температурой пламени. Метод применим только для определения щелочных и щелочно-земельных элементов.

Для выполнения анализа используют пламенный фотометр, в котором находится газовая форсунка; светофильтры, пропускающие свет только определенной длины волны; фотоэлементы, поглощающие излучение, преобразующие его в электрический сигнал – величину фототока.

С помощью струи сжатого воздуха анализируемый раствор подается в пламя горелки. В пламени испаряется растворитель, вещество распадается на атомы, атомы возбуждаются, т. е. электроны переходят на более высокий энергетический уровень и, возвращаясь в исходное состояние, испускают свет. Свет проходит светофильтр и улавливается фотоэлементами, преобразующими световую энергию в электрический сигнал. Прибор показывает величину фототока, который прямо пропорционален концентрации вещества.

Зависимость фототока от концентрации – прямая линия, называемая градуировочным графиком. По величине фототока анализируемого раствора, используя градуировочный график, находят содержание натрия или калия в воде.

5.2.2 Методы абсорбционной спектроскопии

Атомно-абсорбционный анализ (ААА)

ААА - основан на способности свободных, невозбужденных атомов, находящихся в газовой фазе, поглощать свет. Поглощение света атомами подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера: $A = KIC$

где, A - оптическая плотность;

K - атомный коэффициент поглощения;

I - толщина поглощающего слоя, см;

C - концентрация раствора, моль/л

Атомы способны поглощать свет только той частоты или длины волны, которую они испускают в возбужденном состоянии.

Приборы ААА состоят из 3-х основных узлов: источник излучения, атомизатор, приемник света.

Источники излучения: лампа с полым катодом, газонаполненная или газоразрядная лампа. Для каждого элемента необходимо иметь свою лампу.

Лампы с полым катодом созданы приблизительно для 70 элементов.

При определении легколетучих и легкоплавких металлов и неметаллов (As, Se, Te, Bi, Ga, Sb, Pb, Na, K и др.) используют безэлектродные лампы высокочастотного разряда.

В качестве атомизаторов используют пламя (ацетилен, закись азота и др.) или электротермический атомизатор (графитовая кювета, нагреваемая электрическим током, в которую подается анализируемый раствор).

Через атомный пар пропускают свет, который улавливается фотоэлементами, связанными с регистрирующим устройством. Прибор показывает величину светопоглощения или оптическую плотность (A).

Графическая зависимость оптической плотности от концентрации прямо пропорциональная.

ААА – отличается высокой специфичностью (отсутствием спектральных помех) за счет использования индивидуальных ламп. высокой чувствительностью и низким пределом обнаружения. Метод ААА позволяет определить тяжелые металлы в самых различных объектах на уровне ПДК (предельно допустимая концентрация). Недостатки метода: дорогое оборудование, сложность в эксплуатации, необходимость наличия большого количества ламп и газового баллона.

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии

Метод основан на способности молекул поглощать электромагнитное излучение. В основе метода лежит закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \epsilon l C$$

где A – оптическая плотность;

ϵ – молярный коэффициент поглощения;

l – толщина поглощающего слоя, см;

C – концентрация, моль/л;

Оптическая плотность (количество поглощенного света) прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя.

Молярный коэффициент поглощения зависит от природы вещества, от температуры, от длины волны. Зависимость ϵ от длины волны называется спектром поглощения. Главное в спектре поглощения λ_{\max} . Через раствор пропускают тот свет, который соответствует максимальному поглощению.

Приборы метода фотометрии: фотоэлектроколориметр (ФЭК), концентрационный фотоколориметр (КФК), спектрофотометр (СФ).

Любой прибор молекулярной спектроскопии состоит из трех основных узлов: источника света, монохроматора или светофильтра и приемника света.

Свет от источника излучения проходит светофильтр (это устройство, пропускающее свет только определенной длины волны), попадает на кювету с раствором, где он поглощается веществом. Затем свет попадает на

фотоэлемент. Прибор показывает величину оптической плотности, которая прямо пропорциональна концентрации вещества.

Источником излучения может служить лампа накаливания (для видимой области спектра) и водородная лампа (для ультрафиолетовой области).

Для работы в видимой области спектра используются стеклянные кюветы. Для работы в ультрафиолетовой области – кварцевые кюветы.

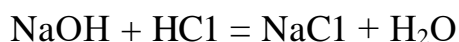
Одну кювету заполняют анализируемым раствором, вторую – раствором сравнения. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду или холостую пробу, содержащую все компоненты, кроме определяемого вещества.

Фотометрический метод анализа - самый распространенный метод определения очень большого числа элементов в широкой области концентраций от сотых долей процента до десятков процентов. Метод прост в исполнении и относительно недорогой.

5.3 Примеры расчетов в физико-химических методах анализа

Пример 1

Какой индикаторный электрод следует взять для потенциометрического титрования с использованием данной реакции:



Напишите формулу расчета массы вещества, записаного первым, если известна концентрация титранта, записаного вторым.

Решение

В ходе данной реакции изменяется концентрация ионов водорода, следовательно, следует использовать стеклянный электрод.

$$m(\text{NaOH}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaOH})$$

Пример 2

Для определения примеси натрия в образце методом эмиссионной фотометрии пламени навеску образца в 1,0024г растворили в воде и довели объем до 100,00мл. Измерив величину фототока, по градуировочному графику нашли, что ей соответствует 11,4мкг\мл натрия. Рассчитать массовую долю натрия в образце в (%).

Решение

Рассчитываем содержание натрия в колбе, где была растворена навеска пробы и, в которой проводилось измерение (100мл):

В 1мл содержится 11,4мкг или $11,4 \cdot 10^{-6}$ г, тогда в 100мл будет в 100 раз больше, т.е. $11,4 \cdot 10^{-6} \cdot 100 = 11,4 \cdot 10^{-4}$ г.

В процентах от всей навески (1,0024 г) это составит:

$$11,4 \cdot 10^{-4} \cdot 100\% / 1,0024 = 0,11\%$$

Пример 3

Оптическая плотность раствора, одержащего 2,00 мг/л свинца составила 0,508. Толщина поглощающего слоя – 1 см. Рассчитать молярный коэффициент поглощения данной аналитической формы.

Решение

Исходя из закона Бугера – Ламберта - Бера ($A = \epsilon l C$), записываем формулу для расчета ϵ : $\epsilon = A / l C$.

Принимая во внимание, что C следует выражать в моль /л, рассчитываем концентрацию свинца в растворе по формуле:

$$C = \text{масса Рв} / \text{молярная масса Рв}$$

$$2,00 \text{ мг} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ г} \quad M(\text{Рв}) = 2007,2 \text{ г/моль}$$

$$C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 207,2 = 9,65 \cdot 10^{-6} \text{ моль /л,}$$

l следует подставлять в формулу в см

$$\epsilon = 0,508 / 1 \cdot 9,65 \cdot 10^{-6} = 5,3 \cdot 10^4$$

6. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Селективных или избирательных аналитических реакций очень мало, поэтому перед любым аналитическим определением проводят операции разделения смесей или концентрирования. Стадии разделения и концентрирования чаще всего совмещают.

Существуют физические методы разделения (отгонка), химические (осаждение и соосаждение) и физико-химические методы (экстракция и хроматография).

Осаждение и соосаждение

Для разделения смесей часто используют осаждение катионов металлов в виде гидроксидов, карбонатов, сульфидов и т.д. Соосаждение – это увлечение малых количеств определяемого элемента выпадающим осадком. Этот осадок называется коллектором. В качестве коллектора используют $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaCO_3 , CaS и т.д. или специфические органические реагенты.

Экстракция

Экстракция – это распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Одна жидкость – вода, а вторая – органический растворитель. В качестве растворителя используют бензол, толуол, четыреххлористый углерод, хлороформ. В делительную воронку помещают водный раствор анализируемого вещества. К нему добавляют экстрагент (органический растворитель с определенным реагентом),

делительную воронку встряхивают, дают жидкостям расслоиться и сливают растворы в разные сосуды.

Условия экстрагируемости: главное - нейтрализация заряда (в органическую фазу извлекаются только нейтральные молекулы), извлекаемая молекула должна быть крупной и гидрофобной, с высокой константой устойчивости. Экстракция наиболее простой, быстрый, эффективный, универсальный метод разделения и концентрирования. Главный недостаток метода – токсичность органических растворителей.

Хроматография

Хроматография – это метод разделения и определения элементов, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а вторая движется относительно первой. Хроматографические методы классифицируют: по агрегатному состоянию (газовая и жидкостная) и по аппаратному оформлению (колоночная, тонкослойная, бумажная). Хроматография – простой, доступный, эффективный метод качественного и количественного анализа сложных смесей.

7. ОСНОВНЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

При решении любой аналитической задачи необходимым этапом является оценка метрологических характеристик. Обязательными метрологическими характеристиками являются:

- избирательность или селективность (круг элементов, не мешающих данному определению);
- чувствительность (минимальное количество вещества, которое можно определить данным методом с достаточной достоверностью);
- правильность (близость полученного результата к истинному значению)
- воспроизводимость (близость полученного результата к среднему значению).

Избирательность

Для оценки избирательности определяют, какие вещества и в каком количестве не мешают данному определению. Обычно записывают допустимое массовое соотношение между компонентом пробы и определяемым веществом.

Чувствительность

Для оценки чувствительности определяют ПрО (предел обнаружения) – это наименьшее количество вещества, которое может быть обнаружено

данным методом с вероятностью 95% - 99%. При определении ПрО рассматривают разницу между двумя числами: аналитическим сигналом пробы и аналитическим сигналом холостого опыта и находят условия, когда эта разница считается значимой.

Правильность

Правильность результатов характеризуется значением систематической погрешности. При оценке правильности вычисляются ошибки. Систематические ошибки обусловлены постоянно действующим фактором. Метод анализа дает правильный результат, если он свободен от систематических погрешностей. Контроль правильности результатов обычно проводят воспроизведением аттестованных характеристик стандартных образцов, а при их отсутствии методом добавок.

Воспроизводимость.

Для качественной оценки разбросов результатов анализа рассчитывают величину дисперсии. Воспроизводимость является обязательным, но недостаточным показателем.

8. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1-10. Какое количество осадка (в%) будет потеряно при промывании, если масса его составляет m г, а объем воды, затраченный на промывание - v мл? Во сколько раз уменьшатся эти потери, если осадок промыть НЕ чистой водой, а тем же объемом промывной жидкости, которая содержит анионы, одноименные с анионами осадка, молярная концентрация которых равна C ? Данные для расчета приведены в таблице.

Номер варианта	Осадок	Пр	Масса осадка m , г	Объем промывной жидкости V , мл	Концентрация одноименных ионов в промывной жидкости C , моль/л
1	$MgCO_3$	$1.0 \cdot 10^{-9}$	0.5	100	0.010
2	$Zn CO_3$	$2.7 \cdot 10^{-8}$	0.5	200	0.100
3	$Ba CO_3$	$8.1 \cdot 10^{-9}$	0.2	150	0.200
4	$AgCO_3$	$6.15 \cdot 10^{-12}$	0.6	200	0.150
5	MgC_2O_4	$8.57 \cdot 10^{-5}$	1.0	100	0.800
6	$Ag_2C_2O_4$	$1.1 \cdot 10^{-11}$	0.5	200	0.250
7	PbC_2O_4	$3.2 \cdot 10^{-11}$	0.1	500	0.025
8	$SrSO_4$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	0.2	100	0.050
9	$PbSO_4$	$2.2 \cdot 10^{-8}$	0.4	250	0.010
10	Ag_3PO_4	$1.8 \cdot 10^{-18}$	0.1	200	0.080

11. Воздушно-сухая проба некоторого вещества содержит 7,4% золы и 3,2% влаги. Определите массовую долю золы в сухом веществе.

12. Из навески некоторого вещества массой 1,5462г после соответствующей обработки получили 1,1439г прокаленного осадка диоксида кремния (SiO_2) Рассчитать массовую долю кремния в образце.

13. Для определения внешней влаги взята проба некоторого вещества массой 100г. После доведения пробы до воздушно-сухого состояния ее масса стала равна 89,9г. Для определения аналитической влаги взята навеска воздушно-сухой пробы 1,2500г. После высушивания при 100°C масса ее уменьшилась на 0,1375г. Рассчитать общее содержание влаги в веществе.

14. Для определения серы в органическом веществе методом Ешка взято 1,5560г пробы. После соответствующей обработки получено 1,4436г осадка сульфата бария. Рассчитайте массовую долю серы в воздушно-сухой пробе и в пересчете на сухое вещество, если аналитическая влага составляет 3,65%.

15. Из навески криолита массой 0,4525г получили 0,0809г Al_2O_3 . Вычислите массовую долю алюминия в криолите в процентах.

16. Рассчитайте содержание сульфат-ионов в воде в мг/л, если после соответствующей обработки 200мл воды получили 0,0540г сульфата бария.

17. Рассчитайте массовую долю серебра в образце, если после растворения 1,1040г образца и осаждения ионов Ag^+ получено 0,2040г AgCl .

18. Из навески некоторого вещества массой 0,5040г после растворения и осаждения гидроокиси железа получили осадок Fe_2O_3 массой 0,3520г. Рассчитайте процентное содержание железа в веществе.

19. Сколько граммов Fe_2O_3 можно получить из 20мл раствора, содержащего 100мг/л ионов железа?

20. Сколько граммов AgCl можно получить, если соответствующим образом обработать 100мл сточной воды, содержащей 0,1г/л ионов хлора?

21. Чему равно значение рН раствора аммиака, содержащего 0,1г NH_4OH в 1л воды? Скаким индикатором следует выполнять титрование?

22. Какое значение рН имеет 0,01% раствор гидроокиси калия? Какой индикатор следует использовать при титровании? Ответ обоснуйте.

23. Рассчитайте рН раствора, содержащего 0,1г гидроокиси натрия в 2-х литрах воды. Скаким индикатором следует выполнять титрование?

24. Определите рН буферной смеси, содержащей 0,01 моль CH_3COOH и 0,05моль CH_3COOK ?

25. Рассчитать рН для 0,1% раствора азотистой кислоты. С каким индикатором следует титровать эту кислоту раствором едкого натра?

26. Какое значение рН имеет раствор 0,02% уксусной кислоты? Какой индикатор следует использовать при титровании? Ответ обоснуйте.

27. Рассчитайте рН раствора полученного при титровании, когда к 20 мл 0,1 М раствора CH_3COOH добавили 18 мл 0,1 М раствора NaOH ?

28. К 25 мл 0,2М CH_3COOH добавили 27мл 0,2М раствора NaOH . Чему равен рН полученного раствора?

29. Рассчитайте рН раствора, содержащего 0,28моль NH_4Cl и 0,7моля NH_4OH .

30. Какое значение рН имеет раствор, содержащий 0,02г едкого натра в 400мл воды? Какой индикатор следует использовать при титровании? Ответ обоснуйте.

31. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в растворе, если на нейтрализацию нужно 20 мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH}) = 0,003512$ г / мл.

32. Какое количество граммов CaCO_3 было нейтрализовано 12 мл раствора HCl с титром 0,003512 г / мл.

33. Сколько граммов NaOH содержится в растворе, если на нейтрализацию его требуется 20 мл 0,2210н раствора H_2SO_4 ?

34. Сколько граммов $\text{Ba}(\text{OH})_2$ содержится в растворе, если на нейтрализацию его затратили 20 мл 0,1245н раствора HCl ?

35. На 3,204г концентрированной HCl при титровании нужно 33,05мл 1,0100н раствора NaOH . Какова массовая концентрация HCl в (%)?

36. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в пробе, если на титрование ее израсходовано 15,15мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH} / \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004904$ г / мл?

37. При анализе вещества, содержащего магний, навеску 2,4246г растворили в 100мл воды. На титрование 10мл этого раствора затратили 4,2мл 0,01н комплексона. Рассчитать массовую долю магния в образце (в %).

38. Какую навеску NaCl необходимо взять для приготовления 200 мл 0,1н раствора?

39. Навеска технического образца гидроксида натрия массой 0,4100г растворена в воде и переведена в мерную колбу объемом 100мл. На титрование этого раствора затрачено 10,2 мл стандартного раствора HCl с $C(\text{HCl}) = 0,1000$ моль/л. Рассчитать массовую долю NaOH в образце.

40. На титрование сточной воды с индикатором метилоранж затрачено 9,5мл стандартного раствора HCl с $T(\text{HCl}) = 0,00365$ г /мл. Рассчитать общую щелочность этой воды в (ммоль/л).

41. Сколько граммов йода содержится в растворе, который анализируют, если на титрование его пошло 20 мл 0,1040н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

42. Навеску некоторого вещества массой в 0,2133г растворили в соляной кислоте. Железо, которое входит в состав пробы, восстановили до Fe^{2+} и оттитровали 0,1117н раствором KMnO_4 , которого понадобилось 17,2мл. Найти массовую долю железа в образце.

43. При определении хлора в водопроводной воде 100мл ее обработано раствором KI . При этом выделился йод, на титрование которого пошло 23,2мл 0,0200н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать содержание хлора в воде в (мг/л).

44. На титрование раствора NaCl затрачено 25,4мл стандартного раствора азотнокислого серебра концентрацией $T(AgNO_3/Cl) = 0,0030г/мл$. Рассчитать содержание хлорид-ионов в данном растворе в (граммах).

45. Какова массовая доля железа в анализируемом объекте, если после растворения 0,1400г его в H_2SO_4 без доступа воздуха на титрование полученного раствора израсходовано 24,85мл 0,1 н раствора $K_2Cr_2O_7$?

46. 0,6000г химически чистого сульфата магния ($MgSO_4$) растворили в 100мл воды. На титрование 25,00мл этого раствора затратили 11,5мл раствора комплексона. Рассчитать нормальную концентрацию титранта.

47. Сколько граммов сульфита натрия (Na_2SO_3) содержал анализируемый раствор, если на его титрование затрачено 10,2мл 0,1000н $KMnO_4$.

48. Сколько граммов хлора содержит 1л хлорной воды, если на титрование йода, выделенного из 25 мл раствора при прибавлении избытка KI, затрачено 20,1мл 0,1н раствора тиосульфата натрия.

49. При анализе бромной воды 20мл ее обработали раствором KI. На титрование выделившегося йода было затрачено 7,5мл раствора тиосульфата натрия с $T(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,00725г/мл$?

50. Сколько граммов нитрита натрия содержится в растворе, если на титрование его в кислой среде затратили 10 мл 0,1000н раствора $KMnO_4$?

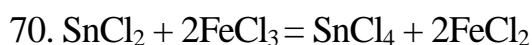
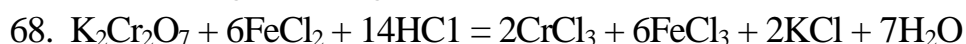
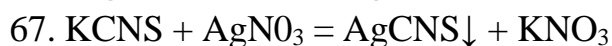
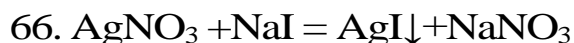
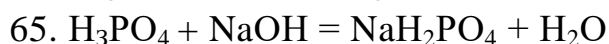
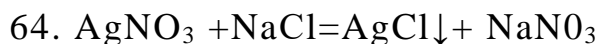
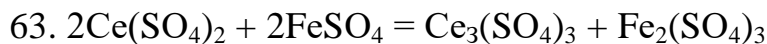
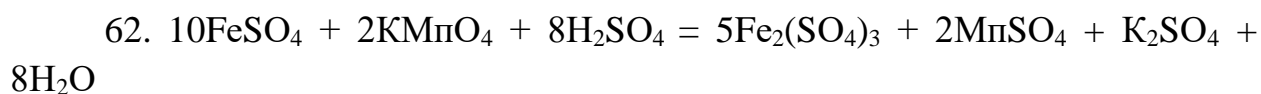
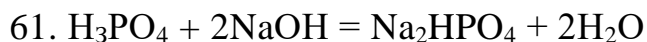
51-60 Анализируемый раствор может содержать Na_2CO_3 ; $NaOH + Na_2CO_3$; $Na_2CO_3 + NaHCO_3$; $NaHCO_3$. При потенциометрическом титровании 0,1н HCl получена кривая, характеристика которой дана в табл.1. Определите, какое вещество или какую смесь веществ содержал анализируемый раствор и в каком количестве.

Таблица1

Номер варианта	Объем HCl, затраченный до начала	
	первого скачка pH	второго скачка pH
51	12	20
52	2	12
53	16	23
54	19	28
55	-	14
56	10	20
57	14	30
58	17	31
59	8	24
60	12	20

61-70 Охарактеризуйте индикаторные электроды. Назовите, какой электрод следует взять для потенциометрического титрования с

использованием реакций, приведенных ниже. Напишите формулу расчета массы вещества, записаного первым, если известна концентрация титранта, записаного вторым.



71-80 Для определения примеси свинца в некотором веществе полярографическим методом построен градуировочный график по стандартному раствору свинца:

$C, 10^{-6}$ г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$h, \text{мм}$	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Приведите графическую зависимость высоты волны ($h, \text{мм}$) от концентрации свинца ($C, 10^{-6}$ г/мл) и определите содержание свинца в анализируемом образце (в %). Данные для расчета приведены в табл.2

Таблица 2

Номер варианта	Навеска, г	Объем мерной колбы, мл	$h, \text{мм}$
71	0,5130	50	8; 9; 10
72	0,5043	100	16; 18; 20
73	0,2000	50	5; 5,5; 6
74	0,5200	100	8; 9; 10
75	0,4121	50	13; 14; 13
76	2,4130	100	20; 21; 20,5
77	2,2110	200	21; 22; 23
78	0,5360	100	12; 14; 12,5
79	0,4900	200	19; 18; 18
80	0,2100	100	19; 17; 19

81-90 Градуировочный график для определения никеля по реакции с диметилглиоксимом в щелочной среде имеет вид:

C_{Ni} , мг/мл	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
A	0,13	0,24	0,45	0,60	0,98

Рассчитайте процентное содержание никеля в образце, принимая во внимание, что объем колб перед измерением оптической плотности составлял 100мл. Данные для расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3

Номер варианта	Навеска, г	Объем мерной колбы, мл	Объем аликвотной части, мл	A
81	0,5030	100	5	0,430
82	0,2543	50	10	0,245
83	0,5000	100	5	0,286
84	0,9886	100	5	0,210
85	0,5921	100	5	0,574
86	0,2130	100	5	0,408
87	0,2118	100	10	0,205
88	0,5060	50	10	0,230
89	0,4980	50	15	0,302
90	0,5100	100	20	0,308

91-100 Рассчитайте молярный коэффициент поглощения аналитической формы, используемой для определения данных элементов. В состав 1 моль окрашенного комплексного соединения входит 1 моль определяемого элемента. Данные для расчета приведены в таблице 4.

Таблица 4

Номер варианта	Элемент	Толщина кюветы, см	Объем мерной колбы, мл	Толщина кюветы, см	A
91	Cu	0,2503	250	0,20	0,140
92	Mn	0,2043	100	0,30	0,345
93	Ni	0,0500	100	0,30	0,296
94	P	0,0098	25	0,20	0,310
95	Si	0,0105	50	0,30	0,129
96	Bi	25,100	10	0,10	0,218
97	Sb	0,0061	20	0,30	0,320
98	Sn	0,0185	50	0,20	0,430
99	Fe	0,0108	100	0,10	0,202
100	Ti	0,0610	100	0,30	0,438

ПОСЛЕСЛОВИЕ

Методические рекомендации к самостоятельной работе по курсу "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа" охватывают все темы, рабочей программы дисциплины.

Приведенные примеры выполнения заданий позволяют студентам полностью овладеть методикой расчетов, применяемых в рассматриваемых методах количественного анализа.

Методы химического и физико-химического анализа становятся более понятными после прочтения методик конкретного практического их использования.

Самостоятельное выполнение каждым студентом представленных заданий позволяет лучше освоить курс количественного анализа и иметь хорошую основу для изучения последующих дисциплин профессиональной подготовки.

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии. В 2-х т. Т.1. : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования/ [Т.А. Большова и др] ; под ред. Ю.А. Золотова.- 5 – е изд, стер.- М., Издательский центр «Академия», 2012.- 384 с.

<http://ed.donntu.org/books/19/cd9203.pdf>

2. Основы аналитической химии. В 2-х т. Т.2. : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования/ [Н.В. Алов и др] ; под ред. Ю.А. Золотова.- 5 – е изд, стер.- М., Издательский центр «Академия», 2012.- 416 с.

<http://ed.donntu.org/books/19/cd9202.pdf>

3. Ткаченко, С.В. Аналитическая химия. Химические методы анализа учебное пособие/ С.В. Ткаченко, С.А. Соколова; ФГБОУ ВПО "Воронеж. гос. аграрн. ун-т им. императора Петра I". - 11 Мб. - Воронеж: ФГОУ ВПО ВГАУ, 2015.4 - 199 с. <http://ed.donntu.org/books/19/cd9354.pdf>

4. Аналитическая химия.: учеб. для студ. учреждений сред. проф. образования/ [М.Ю. Глубоков и др] ; под ред. А.А. Ищенко.- 12 – е изд, стер.- М., Издательский центр «Академия», 2017.- 464 с.

<http://ed.donntu.org/books/19/cd9354.pdf>

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ
РАБОТЫ И ВЫПОЛНЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ
по дисциплине базовой части математического и
естественнонаучного цикла «Аналитическая химия и физико-химические
методы анализа»**

для обучающихся по специальности 18.05.01 «Химическая технология
энергонасыщенных материалов и изделий», по направлению 18.03.01
«Химическая технология», профиль подготовки «Технология тугоплавких
неметаллических и силикатных материалов»
всех форм обучения

Составители: Зубцова Татьяна Ивановна, к.х.н., доцент
Высоцкий Юрий Борисович, д.х.н., профессор