

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО**

Навчально-науковий інститут природничих наук
Кафедра хімії та наноматеріалознавства

В. О Мінаєва, Ю. А. Шафорост

**Лабораторний практикум з аналітичної хімії.
Кількісний аналіз**

Напрямок підготовки 6.040101 – Хімія

Студента II курсу

Прізвище, ім'я, по-батькові

ВАРІАНТ № _____

Черкаси 2016 р.

ББК 24.4 я 73 – 1

УДК 543 (073)

В. О. Мінаєва, Ю. А. Шафорост. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз: Навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Черкаси : Вид. відділ ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2016. – 166 с.

У навчально-методичний посібник включено програму теоретичного курсу, зміст самостійної роботи з курсу “Аналітична хімія. Кількісний аналіз”, плани лабораторних занять, методики аналізу речовин, методичні вказівки до виконання лабораторних робіт і основні правила безпеки роботи в лабораторії.

Наведені довідникові таблиці найважливіших констант, які використовуються в аналітичній хімії, необхідні при розв’язуванні задач та вправ.

Рекомендовано для студентів напряму підготовки 6.040101 –Хімія.

Рецензенти:

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології неорганічних речовин Черкаського державного технологічного університету *Т. В. Солодовник*;

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького *В. І. Бойко*.

УДК 543 (073)

ББК 24.4 я 73 – 1

Рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 6 від 25 квітня 2016 р.)

© ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2016

© В. О. Мінаєва

© Ю. А. Шафорост

ЗМІСТ

Програма курсу „Аналітична хімія”	5
Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт	15
Гравіметричні методи аналізу	16
Лабораторне заняття №1. Гравіметричний аналіз. Визначення вмісту (%) сульфат-іонів у динатрій сульфаті. Одержання форми осадження	36
Лабораторне заняття №2. Гравіметричний аналіз. Визначення вмісту (%) сульфат-іонів у динатрій сульфаті. Одержання гравіметричної форми. Модульна контрольна робота №1. .	39
Титриметричні методи аналізу	44
Лабораторне заняття №3. Загальна характеристика титриметричного аналізу.	60
Кисотно-основне титрування	61
Лабораторне заняття №4. Приготування робочих розчинів кислотно-основного титрування. Контроль знань з тем: „Загальна характеристика титриметричного аналізу”. „Приготування робочих розчинів кислотно-основного титрування”.	68
Лабораторне заняття №5. Методи кислотно-основного титрування. Тестовий контроль знань з тем: „Криві кислотно-основного титрування”, „Теорії індикаторів кислотно-основного титрування”.	71
Лабораторне заняття №6. Стандартизація робочих розчинів кислотно-основного титрування.	76
Лабораторне заняття №7. Титрування складних кислотно-основних систем. Застосування методів кислотно-основного титрування. Тестовий контроль знань з теми „Титрування складних кислотно-основних систем”.	80
Лабораторне заняття №8. Застосування методів кислотно-основного титрування. Виконання контрольної експериментальної роботи. Модульна контрольна робота з теми „Кисотно-основне титрування”.	82
Методи окисно-відновного титрування	105
Лабораторне заняття №9. Методи окисно-відновного титрування. Тестовий контроль знань з тем „Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування”, „Теоретичні основи окисно-відновного титрування”.	107
Лабораторне заняття №10. Перманганатометрія. Тестовий контроль знань з теми: „Перманганатометрія”.	109
Лабораторне заняття №11. Йодометрія. Тестовий контроль знань з теми: „Йодометрія”.	117
Лабораторне заняття №12. Дихроматометрія. Контрольна робота з теми „Методи окисно-відновного титрування”.	124
Методи осаджувального титрування	128
Лабораторне заняття №13. Методи осаджувального титрування. Аргентометрія. Тіоціанатометрія.	131

Комплексометричне титрування. Комплексонометрія	138
Лабораторне заняття №14. Методи комплексометричного титрування. Комплексонометрія. Контрольна робота з теми „Методи осаджувального і комплексометричного титрування”	141
Лабораторне заняття №15. Виконання контрольної експериментальної роботи з теми „Застосування методів окисно-відновного, осаджувального і комплексометричного титрування”.	148
Лабораторне заняття №16. Модульна контрольна робота з теми: „Титриметричний аналіз”.	148
Додаток 1. Константи йонізації найважливіших кислот і основ.	150
Додаток 2. Стандартні електродні потенціали деяких систем у водних розчинах.	151
Додаток 3. Молярні маси речовин та молярні маси речовин еквівалента.	155
Додаток 4. Допустимі відхилення від номінальної ємності градуйованого посуду технічного класу при 20 С.	158
Додаток 5. Значення загальних констант нестійкості комплексних йонів.	160
Додаток 6. Відомості про шкідливість та безпеку при роботі з деякими хімічними реактивами.	161
Додаток 7. Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії.	163
Додаток 8. Правила роботи з небезпечними, токсичними і вогнебезпечними речовинами.	163
Додаток 9. Перша допомога при нещасних випадках.	164
Література	165

ПРОГРАМА

курсу „Аналітична хімія”

Пояснювальна записка

Розвиток аналітичної хімії сприяв створенню різноманітних методів аналізу та варіантів їх комбінування. Можливість використання цих методів аналізу базується на вивченні їх фізико-хімічної сутності, загальних хімічних і фізичних закономірностей. Таким чином, для розуміння всіх розділів аналітичної хімії необхідні фундаментальні теоретичні знання з дисципліни. Мета курсу „Аналітична хімія” – ознайомити студентів з теоретичними основами сучасної аналітичної хімії, особливостями хімічних реакцій, методами визначення і розділення речовин, показати їх можливості й обмеження.

При вивченні аналітичної хімії необхідно сформулювати у студентів чіткі уявлення про предмет і особливості цієї науки як області наукового пізнання, зв'язки з іншими науками і практичну значимість. Крім цього, необхідно підкреслити провідну роль вимірювань в аналітичній хімії.

Головним завданням студентів при вивченні аналітичної хімії є набуття не тільки навичок лабораторного експерименту, але й умінь робити теоретичні висновки на основі проведених досліджень.

Програмою передбачено самостійне опрацювання значної частини навчального матеріалу, ознайомлення студентів із літературою з аналітичної хімії й обов'язкове виконання студентами курсової роботи.

1. Вступ

Аналітична хімія як наука, функції аналітичної хімії. Класифікації аналітичної хімії: 1) за функціями; 2) за видами аналізу (якісний і кількісний аналіз; ізотопний, елементний, структурний, функціональний, молекулярний, фазовий аналіз; локальний і валовий аналіз; деструктивний і недеструктивний аналіз; контактний і дистанційний аналіз; макро-, напівмікро-, мікро-, ультрамікроаналіз; маркувальний, швидкісний, арбітражний аналіз; 3) за об'єктом аналізу.

Загальна характеристика методів аналізу, їх класифікація: методи ідентифікації, розділення, визначення, гібридні методи; хімічні, фізико-хімічні, фізичні і біологічні методи аналізу.

Історія розвитку аналітичної хімії. Сучасний стан аналітичної хімії, основні аналітичні проблеми (зниження границі виявлення; підвищення точності, забезпечення експресності, аналіз мікрооб'єктів, аналіз без руйнування, локальний і дистанційний аналіз), тенденції розвитку аналітичної хімії. Засоби, які використовуються аналітичною хімією для вирішення цих проблем (математизація, автоматизація, інструменталізація, збільшення частки фізичних методів, перехід до багатокомпонентного аналізу).

Методологічні аспекти аналітичної хімії: індивідуальність аналітичної хімії, її місце в системі наук.

Об'єкти аналізу. Значення аналітичної хімії в розвитку природознавства, техніки і народного господарства. Служба аналітичного контролю. Державні стандарти, галузеві стандарти, технічні умови, тимчасові технічні умови.

2. Основні принципи якісного аналізу

Класифікація методів якісного аналізу: за агрегатним станом досліджуваного об'єкта (методи сухої хімії (пірохімічний, забарвлення полум'я, одержання перлів, розклад) і метод мокрої хімії); за технікою виконання аналізу (пробірковий та безпробірковий, краплинний, мікрокристалоскопічний, безстружковий).

Аналітичні реакції, їх класифікація: а) за характером хімічної взаємодії; б) за застосуванням. Аналітичні реагенти, ступені їх чистоти. Селективні і специфічні аналітичні реакції та реагенти.

Оптимальні умови виконання аналітичних реакцій. Чутливість аналітичних реакцій та способи її вираження (відкриваний мінімум, гранична концентрація або граничне розведення, мінімальний об'єм гранично розведеного розчину). Взаємозв'язок показників чутливості, методика обчислення показників чутливості реакції. Способи підвищення чутливості аналітичної реакції: збільшення концентрації реактиву, збільшення концентрації речовини, яку аналізують, випаровування розчину, екстракція, співосадження з колектором, зменшення розчинності осаду шляхом додавання органічних речовин, зменшення дисоціації комплексної сполуки.

Систематичний і дробний хід аналізу. Маскування. Системи якісного аналізу катіонів, які базуються на осадженні: сульфідна, кислотно-лужна, амоніачно-фосфатна. Аналітичні групи катіонів кислотно-лужної системи та періодична система Д.І. Менделєєва. Загальна характеристика аналітичної групи катіонів (валентність, ступінь окиснення, заряд йонів; електронна конфігурація йонів; поляризуюча дія йонів; тип хімічного зв'язку в сполуках; хімічний характер гідроксидів; розчинність солей; використання здатності йонів утворювати нерозчинні і забарвлені сполуки в якісному аналізі; гідроліз солей; окисно-відновні властивості йонів та їх використання в якісному аналізі; здатність до комплексоутворення і її використання в якісному аналізі, груповий реагент).

Періодичний закон Д. І. Менделєєва – основа для вивчення хіміко-аналітичних властивостей йонів та їх сполук.

Якісний аналіз аніонів. Особливості якісного аналізу аніонів у порівнянні з якісним аналізом катіонів. Класифікація аніонів за розчинністю солей Барію й Аргентуму та за окисно-відновними властивостями. Окремі реакції аніонів. Аналіз суміші аніонів. Попередні дослідження при аналізі суміші аніонів. Проби на аніони-окисники та аніони-відновники.

3. Теоретичні основи аналітичної хімії

3.1. Закон дії мас

Закон дії мас – теоретична основа аналітичної хімії. Застосування закону дії мас до оборотних реакцій. Константа рівноваги.

3.2. Теорії кислот і основ

Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса, її обмеження і недоліки. Кислоти та основи з позиції теорії Арреніуса. Теорія кислот і основ Льюїса. Протолітична теорія кислот і основ Бренстеда-Лоурі. Основні положення теорії Бренстеда-Лоурі. Класифікації розчинників: за їх здатністю взаємодіяти з протонами; за їх здатністю диференціювати і нівелювати силу кислот і основ. Автопротоліз амфіпротонних розчинників. Константа автопротолізу. Шкала кислотності та рН нейтрального середовища для різних розчинників. Кислоти і основи в амфіпротонних розчинниках. Рівновага в системі кислота–спряжена основа і розчинник. Константа кислотності та константа основності в розчиннику HSO_4^- . Вплив природи розчинника на силу кислоти та основи. Переваги протолітичної теорії у порівнянні з класичною теорією Арреніуса.

3.3. Стан сильних електролітів у розчинах

Основні положення теорії сильних електролітів. Дійсний і позірний ступінь дисоціації. Кількісний опис процесів у розчинах сильних електролітів. Активність і коефіцієнт активності йонів. Йонна сила розчинів. Закон йонної сили. Зв'язок між йонною силою розчину і коефіцієнтом активності.

3.4. Використання закону дії мас при дослідженні слабких електролітів

Застосування закону дії мас до процесу йонізації слабких кислот і основ. Термодинамічна і концентраційна константа йонізації. Взаємозв'язок між ступенем та константою йонізації. Закон розведення В. Оствальда. Йонний добуток води та рН розчинів. Зміщення йонних рівноваг. Дія одноіменного йону. Розрахунки з використанням закону дії мас.

Рівновага в багатокомпонентних системах. Буферні розчини та їх властивості. Типи буферних систем. Сутність буферної дії. Розрахунки рН буферних розчинів. Значення буферних розчинів у аналізі.

3.5. Рівновага в гетерогенній системі

осад–насичений розчин

Застосування закону дії мас до рівноваги в гетерогенній системі осад–насичений розчин. Добуток розчинності. Визначення добутку розчинності речовини за даними розчинності і навпаки. Умови утворення та розчинення осаду.

Вплив сторонніх йонів на розчинність малорозчинних електролітів. Сольовий ефект. Осадження. Фактори, які впливають на повноту осадження: розчинність речовини, яку осаджують, кількість осаджувача, йонна сила та рН розчину, комплексоутворення. Дробне осадження.

Розчинність осадів. Різні випадки розчинення осадів. Перетворення одних малорозчинних речовин в інші.

3.6. Гідроліз солей. Амфотерність гідроксидів

Гідроліз солей. Сутність гідролізу. Застосування закону дії мас до оборотного процесу гідролізу, константа гідролізу. Ступінь гідролізу. Виведення робочих формул для обчислення константи, ступеня гідролізу та рН у розчинах солей, які гідролізують. Гідроліз солей, утворених багатокислотними основами і багатоосновними кислотами. Практичні прийоми посилення та послаблення гідролізу.

Амфотерність гідроксидів. Рівноваги в розчині амфотерного гідроксиду та їх зміщення. Використання амфотерності в якісному аналізі.

3.7. Окисно-відновні процеси в аналітичній хімії

Окисно-відновний потенціал (електродний потенціал). Рівняння Нернста. Вплив концентрації окисненої і відновленої форм, концентрації гідроген-іонів, температури, комплексоутворення, йонної сили на величину окисно-відновного потенціалу. Стандартний окисно-відновний потенціал. Таблиця стандартних окисно-відновних потенціалів і її практичне значення. Обчислення окисно-відновних потенціалів.

Окисно-відновні реакції (визначення), ступінь окиснення. Складання рівнянь реакцій окиснення-відновлення йонно-електронним методом. Використання реакцій окиснення-відновлення в якісному аналізі (для виявлення катіонів і аніонів, для відокремлення йонів, для розчинення речовин).

Найважливіші окисники і відновники, які використовують в аналізі. Підбір найбільш ефективних окисників (відновників) для конкретних випадків аналізу. Кількісні характеристики реакцій окиснення-відновлення (швидкість, константа рівноваги). Константа рівноваги редокс-реакцій, зв'язок її зі стандартними потенціалами окисно-відновних пар. Обчислення констант рівноваги окисно-відновних реакцій. Напрямок реакцій окиснення-відновлення. Фактори, які впливають на напрям окисно-відновних реакцій.

3.8. Утворення та руйнування комплексних сполук

Дисоціація комплексних сполук. Застосування закону дії мас до оборотних процесів дисоціації комплексних йонів. Ступінчасті та загальні константи нестійкості комплексних сполук. Розрахунки концентрації йонів комплексоутворювача і лігандів за константою нестійкості.

Зміщення рівноваги в розчинах комплексних сполук. Типи комплексних сполук, які використовуються в аналітичній хімії. Властивості комплексних сполук, які мають аналітичне значення: стійкість, розчинність, забарвлення. Використання комплексоутворення для відкриття, розділення, маскуванню йонів, розчинення малорозчинних сполук, зміни окисно-відновного потенціалу системи.

Органічні реагенти в аналітичній хімії, їх переваги перед неорганічними (висока чутливість; вибірковість дії; утворення стійких комплексних сполук; інтенсивне забарвлення; здатність розчинятися в органічних розчинниках). Основні напрями використання органічних реагентів у хімічному аналізі (для відкриття, кількісного визначення, маскуванню йонів). Основні типи сполук, які утворюються за участю органічних реагентів. Хелати, внутрішньокомплексні сполуки.

Фактори, які обумовлюють стійкість хелатів: природа донорних атомів, дентатність ліганда, розмір цикла, число циклів, характер зв'язку метал-ліганд.

Основні органічні реагенти, які застосовують в аналізі: α -нітрозоз- β -нафтол (реактив Ільїнського М.А.), диметилглюксим (реактив Чугаєва Д.О.), 8-оксихінолін, дитизон. Комплексоутворення. Основні напрями використання динатрій етилендіамінтетраацетату в якісному аналізі.

4. Етапи аналітичного дослідження

Основні етапи аналітичного дослідження: відбір показової (представницької) проби досліджуваного об'єкту та підготовка проби до аналізу; попередні дослідження; вибір необхідних методів якісного і кількісного аналізу; обробка проби з урахуванням перетворення її в необхідну для визначення форму; якісний аналіз; кількісний аналіз.

Проба, представлення проби. Відбір проб твердих, рідких та газоподібних речовин і одержання середньої проби. Первинна проба, лабораторна проба, аналітична проба.

Основні способи переведення проби у форму, необхідну для аналізу: розчинення в різних середовищах; спікання; сплавлення. Лужні, лужні окисні, кислі розплави. Підбір матеріалу тигля для різноманітних випадків сплавлення.

Якісний аналіз суміші сухих солей, мінеральних добрив, сплавів.

5. Вступ до кількісного аналізу

Предмет кількісного аналізу. Розвиток та вдосконалення методів кількісного аналізу. Класифікація методів кількісного аналізу: хімічні, фізико-хімічні, фізичні.

Аналітичні терези, їх будова. Чутливість терезів і її математичний запис. Фактори, які впливають на відтворюваність і правильність зважування. Техніка зважування. Способи зважування для усунення нерівноплечості терезів (спосіб подвійного зважування, спосіб Д.І. Менделєєва, спосіб заміщення).

6. Метрологічні основи хімічного аналізу

Класифікації похибок аналізу: абсолютна та відносна похибка; систематичні, випадкові похибки, промахи.

Основні характеристики методу аналізу: правильність і відтворюваність аналізу, коефіцієнт чутливості, межа виявлення.

Статистична обробка результатів вимірювань (аналізу). Випадкова величина. Закон нормального розподілу випадкових похибок. Середнє значення, стандартне відхилення, дисперсія. Довірчий інтервал, довірча ймовірність, інтервальне значення вимірювальної величини. Критерії оцінки промахів (3σ -критерій, Q-критерій). Оцінка правильності аналізу. Стандартні зразки, їх виготовлення, атестація і використання.

Використання методу найменших квадратів для побудови градувального графіка.

7. Хімічні методи кількісного аналізу

7.1. Гравіметричні методи аналізу

Суть гравіметричного аналізу, області застосування. Класифікація методів гравіметричного аналізу (методи відгонки (прямі й непрямі); осадження; виділення).

Гравіметричний метод аналізу, заснований на осадженні. Загальна схема аналізу. Поняття про наважку речовини та її розрахунок. Вимоги до осаджувача (специфічність, леткість, здатність утворювати осад із найменшим значенням добутку розчинності). Найважливіші неорганічні й органічні осаджувачі. Кількість осаджувача. Осаджувана та гравіметрична форми; вимоги до них. Дозрівання осаду. Промивання осаду; підбір промивної рідини. Зміна складу осаду при висушуванні і прожарюванні. Побічні явища при прожарюванні осаду (термічна дисоціація осаду, відновлення осаду, леткість осаду).

Похибки у гравіметричному аналізі. Співосадження: адсорбція, оклюзія, ізоморфне співосадження. Способи усунення співосадження.

Розрахунки у гравіметричному аналізі.

Приклади практичного застосування гравіметричного методу аналізу. Визначення вмісту кристалізаційної води у кристалогідратах методом відгонки. Визначення вмісту Сульфуру методом осадження. Визначення Феруму, Кальцію, Магнію. Застосування органічного реагенту 8-оксихіноліну для визначення Магнію і Алюмінію та диметилгліоксиму для визначення Нікелю.

7.2. Титриметричні методи аналізу

7.2.1. Загальна характеристика титриметричного аналізу

Суть титриметричного аналізу. Титрування, титрант. Точка еквівалентності і кінцева точка титрування. Основні операції титриметричного аналізу (приготування розчинів, титрування, обчислення). Вимоги до реакцій у титриметричному аналізі (велика швидкість, необоротність, стехіометричність, наявність способу виявлення точки еквівалентності).

Класифікації методів титриметричного аналізу: за характером реакції, яка лежить в основі визначення (кисотно-основне титрування або протолітометрія, окисно-відновне титрування або оксередметрія, осаджувальне титрування, комплексометричне титрування); за способом титрування (пряме титрування, титрування залишку, титрування замісника); за способом виконання операцій (метод піпеткування, метод окремих наважок).

Кількісний склад розчинів у титриметричному аналізі (молярна концентрація речовини еквівалента, титр робочого розчину, титр робочого розчину за аналізованою речовиною). Залежність величини еквівалента і фактора еквівалентності від характеру реакції.

Стандартні розчини. Поділ стандартних розчинів за способом приготування: первинні стандартні розчини (розчини з приготовленим титром), вторинні стандартні розчини (стандартизовані, розчини зі встановленим титром). Первинні стандартні речовини та вимоги до них. Поділ розчинів за призначенням (установчі, робочі). Поняття про стандарт-титри (фіксанали). Обчислення в титриметричному аналізі. Порівняння титриметричного і гравіметричного методів аналізу. Вимірювальний аналітичний посуд, перевірка ємності мірного посуду.

7.2.2. Кисотно-основне титрування

Сутність кислотно-основного титрування. Основна реакція методу. Види кислотно-основного титрування (ацидиметрія, алкаліметрія). Робочі розчини в кислотно-основному титруванні; стандартні речовини.

Криві титрування. Розрахунки та побудова теоретичних кривих кислотно-основного титрування (титрування сильної кислоти сильною основою або навпаки; титрування слабкої кислоти сильною основою або навпаки; титрування слабкої основи сильною кислотою). Стрибок титрування. Залежність стрибка титрування від концентрації кислот і основ, температури, константи дисоціації слабкої кислоти (основи).

Індикатори в кислотно-основному титруванні.

Йонна, хромофорна, йонно-хромофорна теорії індикаторів. Інтервал переходу індикатора, показник титрування (рТ). Вибір індикаторів для конкретних випадків титрування. Індикаторні похибки титрування.

Титрування багатоосновних кислот (на прикладі сульфатної, фосфатної і тартратної кислот) та суміші кислот (на прикладі хлоридної і ацетатної кислот). Титрування солей. Застосування кислотно-основного титрування в хімічному аналізі. Аналіз кислот (хлоридної, сульфатної, фосфатної, ацетатної, тартратної, карбонатної), аналіз основ. Аналіз суміші натрій карбонату та натрій гідрогенкарбонату; суміші натрій карбонату та натрій гідроксиду. Визначення твердості води. Визначення Нітрогену за методом К'ельдаля і солей амонію методом зворотного титрування та титруванням замісника.

Титрування в неводних середовищах.

7.2.3. Окисно-відновне титрування (редоксметрія, оксидометрія)

Сутність і класифікація методів окисно-відновного титрування. Особливості реакцій окиснення-відновлення, які заважають їх використанню в аналізі. Константа рівноваги редокс-реакцій, її значення; зв'язок константи рівноваги зі стандартними окисно-відновними потенціалами. Фактори, які впливають на швидкість реакцій окиснення-відновлення. Спряжені окисно-відновні реакції.

Криві окисно-відновного титрування. Фактори, які впливають на характер кривих титрування: концентрація гідроген-йонів, концентрація окисненої і відновленої форм, комплексоутворення, йонна сила розчину.

Безіндикаторні та індикаторні способи фіксування точки еквівалентності в редоксметрії. Специфічні й редоксіндикатори. Характеристика важливих редоксіндикаторів (дифеніламін, фенілантранілова кислота, фероїн).

Способи попереднього окиснення або відновлення речовин, які визначають.

Перманганатометрія. Загальна характеристика методу. Робочі розчини. Стандартні речовини. Способи фіксування точки еквівалентності. Способи титрування (пряме, зворотне (обернене), реверсивне титрування).

Застосування перманганатометрії. Перманганатометричне визначення окисників, відновників і речовин, які не мають окисно-відновних властивостей. Визначення ферум(II)-, манган(II)-, нітрат(III)-, оксалат-йонів, дигідроген пероксиду, кальцій-йонів.

Недоліки використання калій перманганату при титруванні.

Дихроматометрія. Загальна характеристика методу. Робочий розчин. Фіксування точки еквівалентності. Застосування методу. Титрування ферум(II)-йонів. Переваги і недоліки методу в порівнянні з перманганатометрією.

Йодометрія. Загальна характеристика методу. Система йод-йодид як окисник або відновник. Робочі розчини в йодометрії, їх приготування, та стандартизація. Способи фіксування точки еквівалентності в йодометрії. Йодометричне визначення окисників, відновників. Визначення арсенат(III)-, арсенат(V)-, сульфат(IV)-, ферум(III)-, купрум(II)-іонів, визначення активного хлору у хлорному вапні, дигідроген пероксиду. Йодометричне визначення сильних кислот. Недоліки методу.

Поняття про методи ванадатометрії, цериметрії, титанометрії, броматометрії, аскорбінометрії.

7.2.4. Осаджувальне титрування

Сутність методу. Вимоги до реакцій осаджувального титрування. Класифікація методів осаджувального титрування в залежності від природи титранта.

Криві осаджувального титрування. Фактори, які впливають на стрибок титрування (концентрація робочого розчину, добуток розчинності осаду, температура).

Аргентометрія. Безіндикаторні та індикаторні способи фіксування точки еквівалентності. Метод Мора, метод Фаянса. Тіоціанатометрія (метод Фольгарда). Застосування, переваги та недоліки методів. Меркурометрія.

7.2.5. Комплексометричне титрування

Сутність комплексометричного титрування. Вимоги до реакцій у комплексометричному титруванні. Найважливіші неорганічні й органічні титранти.

Меркурометрія. Робочі розчини, стандартні речовини, індикатори, використання методу.

Комплексонометрія. Етилендіамінтетраацетатна кислота та її динатрієва сіль (ЕДТА) як титранти в комплексонометрії. Способи комплексометричного титрування (пряме, зворотне титрування, титрування замісника). Металохромні індикатори та принцип їх дії.

Застосування комплексонометрії. Визначення загальної твердості води. Визначення вмісту кальцій- та магній-іонів при спільній їх присутності.

8. Фізико-хімічні методи аналізу

8.1. Загальний огляд фізико-хімічних методів аналізу

Вступ. Роль та місце фізико-хімічних методів аналізу (ФХМА) у хімічній науці та практиці. Недоліки хімічних методів аналізу та переваги ФХМА. Сфери застосування ФХМА.

Одержання аналітичного сигналу (АС). Одно-, дво- та трипараметрові сигнали. Одно- та двовимірні методи. Обробка АС. Параметри, що впливають на АС (контрольовані та неконтрольовані фактори). АС та його складові: корисна інформація, завади, шум. Градування (калібрування). Методи градуювального графіка (ГГ), добавок та стандартів. Відносні та абсолютні методи.

Класифікація ФХМА за природою АС та їх загальна характеристика. Групи ФХМА: Оптичні методи (атомно-абсорбційна, атомно-емісійна та молекулярно-абсорбційна спектроскопія, люмінесцентний, рентгенівські методи, рефрактометричний, поляриметричний). Електрохімічні методи: електрогравіметрія, кондуктометрія, діелькометрія, вольтамперометрія, потенціометрія, кулонометрія. Хроматографічні методи: (газова і газорідинна хроматографія, рідинна розподільна, тонкошарова, йонообмінна та інші види). Методи аналізу, в основі яких лежить дослідження інших властивостей: (мас-спектрометричний, термічний, радіохімічний аналіз). Гібридні і комбіновані методи аналізу. Кінетичні методи.

Вибір методу аналізу із врахуванням вмісту компонента, а також таких параметрів методів і методик як чутливість, вибірковість, універсальність, точність, експресність,

вартість та інших вимог до методів аналізу. Поняття: межа виявлення, матриця, специфічність, селективність, коефіцієнт селективності, правильність, повторюваність, збіжність, відтворюваність.

8.2. Електрохімічні методи аналізу

Загальний огляд електрохімічних методів аналізу (ЕХМА), їх переваги та області застосування.

Кулонометрія. Закони Фарадея, стала Фарадея, вихід за струмом. Потенціостатична та амперостатична кулонометрія. Кулонометр – його будова і призначення. Пряма та непряма кулонометрія (кулонометричне титрування). Схема установки для кулонометричного титрування. Застосування кулонометрії.

Кондуктометрія. Провідники I та II роду. Йонна провідність, питома, мольна та еквівалентна електропровідності. Гранична еквівалентна електропровідність. Пряма та непряма кондуктометрія (кондуктометричне титрування). Криві титрування індивідуальних речовин та багатокомпонентних сумішей. Застосування кондуктометрії.

Потенціометрія. Схема запису електрохімічних комірок. Рівняння Нернста та Нікольського. Пряма потенціометрія для визначення рН. Потенціометричне титрування, методи визначення точки еквівалентності: інтегральна та диференціальна крива потенціометричного титрування, метод другої похідної та метод Грана. Будова скляного, аргентум-хлоридного та мембранних йон-селективних електродів. Прилади в потенціометрії (рН- та йнометри).

Вольтамперометрія (ВА). Деполяризатор. Вольтамперограма, її форма у класичному вигляді. Рівняння Гейровського-Ільковича. ВА з лінійною розгорткою потенціалу. Інверсійна ВА. Амперометричне титрування, типи кривих амперометричного титрування.

Полярографія. Рівняння Ільковича та його застосування. Принципова схема полярографічної установки. Потенціал напівхвилі та висота хвилі як аналітичний сигнал у полярографії. Застосування ВА методів.

8.3. Основи спектроскопії

Характеристика і діапазони електромагнітного випромінювання (ЕМВ). Фізична природа ЕМВ. Характеристичні величини випромінювання: частота, довжина хвилі, хвильове число, енергія випромінювання. Рівняння Планка. Електромагнітний спектр.

Класифікація спектроскопічних методів. Загальна характеристика абсорбційних оптичних методів. Види спектрів: суцільні (безперервні), смугасті та лінійчасті. Взаємодія зі світлом тіл і речовин різних кольорів. Моно- та поліхроматичне випромінювання.

Основний закон світлопоглинання. Фізичний зміст понять: оптична густина, молярний коефіцієнт світлопоглинання, світлопропускання та взаємозв'язок між ними. Закон адитивності оптичних густин. Відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера.

8.4. Рентгенівські методи

Історія відкриття та природа рентгенівських променів. Отримання рентгенівських променів. Будова та принцип роботи рентгенівської трубки. Гальмівне та характеристичне випромінювання. Лінійний коефіцієнт поглинання.

Виникнення серій рентгенівських ліній. Скачки поглинання. Закон Мозлі. Рентгеноструктурний аналіз та його основні принципи. Схема установки для рентгеноструктурного аналізу.

Методи рентгенівської зйомки кристалів (метод Лауе, метод порошку, метод обертання та метод гойдання). Рентгенівський порошковий метод (метод дебаєграм), його переваги. Отримання дифракційних даних та їх первинна обробка. Застосування та обмеження рентгенівських методів.

8.5. Атомна спектроскопія

Історія відкриття та створення методів атомної спектроскопії (АС). Походження атомних спектрів. Спектральні серії. Правило зміщення Косселя–Зоммерфельда.

Будова приладів атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Способи атомізації речовини в ААС. Якісний та кількісний аналіз методами АС.

Атомно-емісійна спектроскопія (АЕС). Джерела атомізації і збудження (атомізатори на основі дугового і іскрового розряду, плазмові – з індуктивним та ємкісним зв'язком). Переваги, недоліки і застосування методів ААС та АЕС.

8.6. Молекулярна спектроскопія

Походження молекулярних спектрів. Поняття "хромофор" та "ауксохром", хромофорні та ауксохромні групи. Фотометричні реакції, головні вимоги до них та до забарвлених речовин, що застосовуються у спектрофотометрії.

Умови фотометрування: вибір довжини хвилі світла або світлофільтра, розміру кювети та розчину порівняння. Способи визначення концентрації в методах молекулярної спектроскопії (ММС): метод градуувального графіка, метод добавок, розрахунок концентрації за молярним коефіцієнтом світлопоглинання та за прямопропорційною залежністю між оптичною густиною і молярною концентрацією.

Правило адитивності оптичних густин. Диференційна фотометрія. Методи визначення концентрації аналіту у візуальній колориметрії (розбавлення, зміни товщини шару поглинання, діафрагмування, колориметричного візуального титрування та метод стандартних серій).

Прилади ММС (джерела випромінювання, регулятори інтенсивності світлового потоку, монохроматори, кювети, детектори та реєстратори). Одно- і двопробні фотометри. Застосування ММС.

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт

Виконання лабораторних занять потребує якісних знань теоретичного матеріалу і методики їх виконання. Перш ніж розпочати вивчення методики виконання, необхідно самостійно опанувати теоретичний матеріал, що знаходиться на відповідних сторінках вказаних літературних джерел. Після цього, використовуючи методрозробки до лабораторних робіт та відповідні практикуми, на які є посилання у планах лабораторних робіт, необхідно вивчити методику виконання робіт, звертаючи особливу увагу на техніку безпеки. До виконання лабораторних занять студенти допускаються за умови виконання вище вказаних вимог. Після виконання роботи студент готує звіт і захищає роботу перед викладачем. Викладач перевіряє знання з теорії, методики виконання та практичне значення проведеної роботи.

Після позитивної відповіді, правильного оформлення роботи та перевірки достовірності отриманих результатів, студенту виставляється залік. Якщо ці вимоги не виконуються і студент за таку роботу не отримує заліку, то він ще може повторно звітуватися в дні додаткових занять чи під час консультацій викладачів.

До значної частини робіт студенти повинні розв'язати індивідуально відповідну кількість задач і теж прозвітуватись про їх виконання викладачу. Номери задач і літературні джерела вказані в цій методичній розробці після плану кожного лабораторного заняття. Контрольні заходи будуть здійснюватись у відповідності з часом планування вивчення цього курсу в кожному семестрі.

ГРАВІМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Ключові слова і терміни: *гравіметричний аналіз; метод гравіметричного аналізу, заснований на хімічному осадженні; електрогравіметрія; методи відгонки (прямої і непрямой); осаджувальна форма (осаджена форма; форма осадження); гравіметрична форма; індукційний період; первинні центри кристалізації; кристалічний осад; дозрівання осаду; декантація; аморфний осад; пептизація; коагуляція; електроліт-коагулянт; колоїдний розчин; співосадження; адсорбція; оклюзія; ізоморфне співосадження; переосадження; співосадження з колектором; гравіметричний (аналітичний) фактор (F).*

Сутність гравіметричного аналізу

Гравіметричні методи кількісного аналізу засновані на точному вимірюванні маси речовини, яку виділяють у хімічно чистому вигляді, або у вигляді осаду точно відомого складу. Вміст визначуваного компонента у пробі розраховують на основі стехіометричних співвідношень.

В народногосподарській практиці гравіметричними методами частіше всього визначають гігроскопічну і кристалізаційну воду (в рудах, силікатах, вугіллі, деревині, оліях тощо); Сульфур (у рудах, кам'яному і бурому вугіллі, торфі, нафті тощо); Фосфор (у фосфоритах, апатитах, фосфорних добривах); Магній і Кальцій (у карбонатних породах, силікатній сировині тощо); Ферум, Алюміній, Силіцій. Гравіметричні методи використовуються також для визначення вмісту Купруму, Цинку, Кадмію, Меркурію, Аргентуму та інших елементів у різних об'єктах.

Класифікація методів гравіметричного аналізу

Методи гравіметричного аналізу можна розділити на 2 великі групи: методи відгонки і методи осадження.

1. Методи відгонки

- 1.1. Прямі.
- 1.2. Непрямі.

2. Методи осадження

- 2.1. Хімічні.
- 2.2. Електроаналітичні.

В методах відгонки компонент, що визначають, кількісно відганяють у вигляді легкої сполуки шляхом нагрівання або дії відповідних реагентів. Методи відгонки бувають прямими і непрямими. В прямих методах визначають масу легкої сполуки, а в непрямих методах відгонки визначають масу залишку після повного видалення елемента або сполуки, що визначається. Наприклад, вміст води в хімічно чистому зразку NaCl можна знайти шляхом висушування при 110 °C наважки* добре розтертої проби. Зважування проби після висушування показує, наскільки зменшилась її маса, тобто скільки води містилось в пробі.

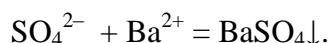
**Наважка аналітична* – частина проби, що використовується для проведення аналітичного визначення.

Прикладом прямого гравіметричного методу відгонки може бути визначення вуглекислого газу (карбон діоксиду) в карбонатних породах шляхом розкладу карбонатів кислотами:



Вуглекислий газ, що виділяється, поглинають спеціальними трубками, що заповнені сумішшю CaO і NaOH. За збільшенням маси апарату, що поглинає, розраховують масу CO₂ в наважці породи, а потім масову частку (%) CO₂.

В хімічних методах гравіметричного аналізу, заснованих на осадженні, компонент, що визначається, наприклад SO₄²⁻-іони, осаджують у вигляді малорозчинної хімічної сполуки BaSO₄:



Осад відфільтровують, промивають, потім висушують або прожарюють і зважують. Знаючи масу і склад осаду, розраховують вміст компонента, що визначають.

Із названих методів гравіметричного аналізу найбільш поширеним є метод гравіметричного аналізу, заснований на хімічному осадженні.

Гравіметричний аналіз, що заснований на хімічному осадженні, складається з ряду етапів: взяття наважки, розчинення її, отримання осаджувальної форми (форми осадження), фільтрування та промивання осаду, висушування або прожарювання осаду до отримання постійної маси гравіметричної форми, зважування її, розрахунку вмісту компонента. Вміст компонента, що визначають, виражають в відсотках від наважки проби, що аналізують. Для деяких етапів аналізу потрібні також розрахунки. Слід розрахувати величину наважки та кількість осаджувача, втрату осаду при промиванні і об'єм промивної рідини.

Переваги та недоліки гравіметричних методів аналізу

Переваги гравіметричних методів аналізу:

- висока точність визначень – похибка визначення складає 0,1 – 0,2 %;
- відсутність будь-яких стандартизацій або градувань за стандартними зразками;
- простота розрахунку (за молярними масами та стехіометричними співвідношеннями);
- невеликі матеріальні затрати та широкий діапазон застосування.

Недоліки гравіметричних методів аналізу:

- невисока селективність осадження, що вимагає попереднього розділення або виділення компоненту, що аналізують;
- тривалість виконання аналізу.

Методичні рекомендації до вивчення теми «Гравіметричний аналіз»

1. Розгляньте суть, класифікацію, переваги і недоліки гравіметричного аналізу в порівнянні з іншими кількісними методами аналізу.

2. При проведенні розрахунків в гравіметричному аналізі зверніть увагу на розрахунок масової частки речовини, що визначають, з використанням фактору

перерахунку та без нього і на перерахунок результатів аналізу на абсолютно суху речовину.

3. Розрахунки наважки, маси розчинника, необхідного для розчинення наважки, а також маси чи об'єму осаджувача є наближеними, у межах 1–2 значущих цифр, всі інші розрахунки в гравіметричному аналізі проводять з чотирма значущими цифрами.

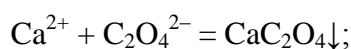
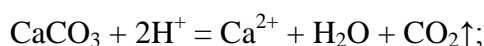
Методичні рекомендації до розв'язування типових задач з теми «Гравіметричний аналіз»

Розрахунок наважки

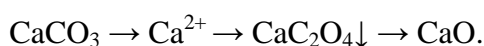
Величина наважки речовини для гравіметричного аналізу залежить від того, який метод гравіметричного визначення використовують. Величина наважки в гравіметричному аналізі, заснованому на хімічному осадженні, залежить від приблизної масової частки визначуваного компонента у досліджуваній пробі, форми осадження (кристалічна або аморфна), чутливості терезів, маси гравіметричної форми.

Для кристалічних осадів рекомендована маса гравіметричної форми визначуваної речовини (г) складає зазвичай 0,3–0,5 г.

Наприклад, для визначення Кальцію в кальцій карбонаті осадженням у вигляді кальцій оксалату $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ наважку речовини, що аналізують, розраховують, виходячи з наступних рівнянь реакцій:



Загальна схема визначення:



$$100,09 \text{ г/моль} \qquad \qquad \qquad 56,08 \text{ г/моль}$$

$$100,09 \text{ г} \qquad \qquad \qquad 56,08 \text{ г}$$

$$x \text{ г} \qquad \qquad \qquad 0,5 \text{ г}$$

$$x = m_{\text{наважки}} = 0,5 \cdot 100,09 / 56,08 = 0,89 \text{ г}.$$

Наважку обчислюють приблизно, а зважують із аналітичною точністю (звичайно 0,0001 г).

Якщо речовина, що аналізують, містить значну кількість сторонніх домішок, то наважка повинна враховувати приблизний вміст (у %) визначуваної речовини в досліджуваному зразку (див. **Приклад 1**).

Для аморфних осадів рекомендована маса гравіметричної форми зазвичай складає 0,1–0,3 г.

Оптимальна маса форми осадження залежить від розмірів лійки для фільтрування і тигля для висушування або прожарювання осаду.

Розглянемо декілька прикладів обчислення наважки при гравіметричному визначенні, заснованому на хімічному осадженні.

Приклад 1.

Обчислити наважку сплаву для визначення в ньому Алюмінію осадженням у формі алюміній тригідроксиду, якщо масова частка алюмінію у сплаві близько 40%.

Дано: сплав алюмінію $w(\%)(Al) = 40$	Дані з довідника: $M(Al_2O_3) = 101,96$ г/моль $M(Al) = 26,98$ г/моль
<hr/>	
$m(\text{сплаву}) - ?$	

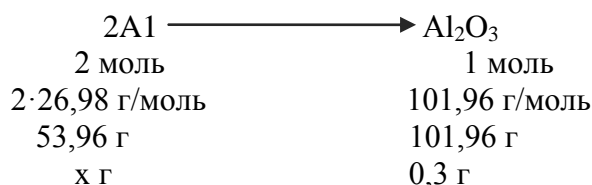
Розв'язування:

1. Схема аналізу:



2. Яка маса чистого алюмінію в 0,3 г гравіметричної форми Al_2O_3 ?

Маса гравіметричної форми для аморфного осаду повинна бути 0,1–0,3 г. Проводимо розрахунок на 0,3 г гравіметричної форми.



$$m(Al) = \frac{0,3 \cdot 53,96}{101,96} = 0,16 \text{ г.}$$

3. Яка наважка сплаву необхідна ?

За пропорцією:

в 100 г сплаву	–	40 г Al
x г	–	0,16 г Al

$$x = m(\text{сплаву}) = \frac{0,16 \cdot 100}{40} = 0,40 \text{ г.}$$

Наважку сплаву можна розраховувати також за формулою, яка слідує із цієї пропорції:

$$x = m(\text{сплаву}) = \frac{m(Al)}{w(\%)(Al)} \cdot 100 = \frac{0,16}{40} \cdot 100 = 0,40 \text{ г.}$$

Відповідь: $m(\text{сплаву}) = 0,40$ г.

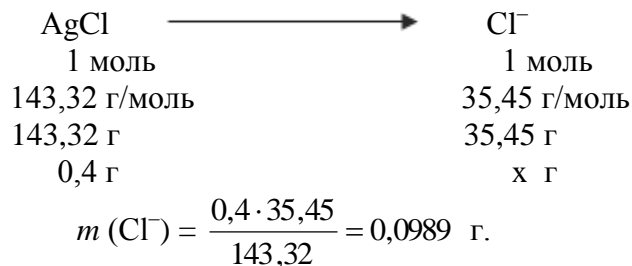
Приклад 2.

При визначенні хлорид-іонів осадженням їх у вигляді аргентум хлориду бажано, щоб осад мав масу близько 0,4–0,6 г. Яку потрібно взяти наважку речовини, яка містить близько 30% хлорид-іонів?

Дано: $m(AgCl) = 0,4 - 0,6$ г $w(\%)(Cl) = 30$	Дані з довідника: $M(AgCl) = 143,32$ г/моль $M(Cl) = 35,45$ г/моль
<hr/>	
$m(\text{наважки}) - ?$	

Розв'язування:

1. Яка маса хлорид-іонів в 0,4 г гравіметричної форми AgCl?



2. Яку наважку речовини потрібно взяти для визначення в ній хлорид-іонів?

$$m(\text{наважки}) = \frac{m(\text{Cl}^-)}{w(\%)(\text{Cl}^-)} \cdot 100 = \frac{0,0989}{30} \cdot 100 = 0,33 \text{ г.}$$

Відповідь: $m(\text{наважки зразку}) = 0,33 \text{ г.}$

Розрахунок маси речовини осаджувача і об'єму розчину осаджувача

У гравіметричному аналізі прийнято вважати осадження практично повним, якщо кількість речовини, що осаджують, яка залишається в розчині, не перевищує похибку зважування ($1 \cdot 10^{-4}$ г). Для практично повного осадження в розчин вводять надлишок осаджувача в порівнянні з розрахованим за рівнянням реакції.

Надлишок осаджувача визначається розчинністю форми осадження. Зазвичай в методиках гравіметричного аналізу вказується надлишок осаджувача, який необхідний для практично повного осадження йона, що визначають. Якщо осаджувач летючий, то рекомендується використовувати 2–3 кратний надлишок його, якщо ж осаджувач не летючий, то обмежуються введенням 30–50 % -ного надлишку осаджувача.

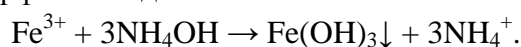
Якщо не вказано на величину надлишку реактива, то знайдений об'єм розчину осаджувача може значно відрізнятись від того, що наведений у відповіді.

Розрахунок маси речовини осаджувача і об'єму розчину осаджувача ведуть із врахуванням:

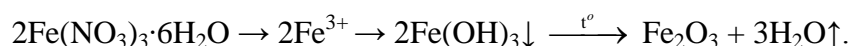
- наважки речовини, яку визначають;
- агрегатного стану осаджувача (суха речовина чи розчин);
- стехіометрії взаємодії з речовиною, яку визначають;
- форми осадження.

Масу речовини осаджувача ($m_{\text{осадж.}}$) розраховують виходячи з маси наважки речовини ($m_{\text{наважки}}$), яку визначають, або з маси рекомендованої гравіметричної форми, яка складає 0,1–0,3 г для аморфних осадів і 0,3–0,5 г для кристалічних осадів.

Наприклад, аналізують кристалогідрат ферум нітрату $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Форма осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – аморфний осад:



Загальна схема аналізу:



$$M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 349,95 \text{ г/моль}; \quad M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \text{ г/моль}.$$

Наважку розраховують, виходячи з пропорції:

$$\begin{array}{ccc} 2 \cdot 349,95 \text{ г/моль } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \text{—————} & 159,69 \text{ г/моль } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ 699,90 \text{ г} & \text{—————} & 159,69 \text{ г} \\ x \text{ г} & \text{—————} & 0,1 \text{ г} \end{array}$$

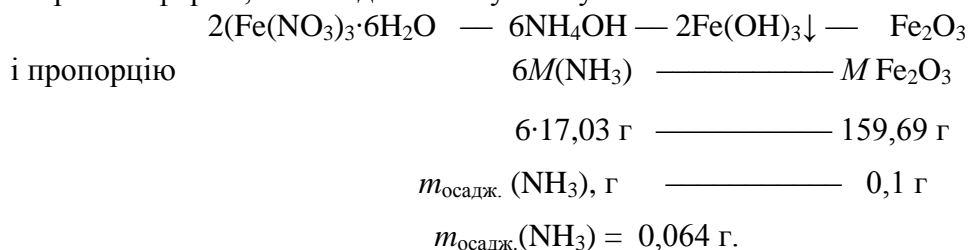
$$x = 699,90 \cdot 0,1 / 159,69 = 0,44 \text{ г},$$

де 0,1 г – рекомендована маса гравіметричної форми визначуваної речовини.

Масу речовини осаджувача ($m_{\text{осадж.}}$) розраховують з пропорції:

$$\begin{array}{ccc} M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) & \text{—————} & 3M(\text{NH}_3) \\ 349,95 \text{ г/моль } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \text{—————} & 3 \cdot 17,03 \text{ г/моль } \text{NH}_3 \\ 349,95 \text{ г } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \text{—————} & 3 \cdot 17,03 \text{ г } \text{NH}_3 \\ m_{\text{наважки}} & \text{—————} & m_{\text{осадж.}} \\ m_{\text{осадж.}}(\text{NH}_3) & & = 0,064 \text{ г}. \end{array}$$

Якщо масу речовини осаджувача $m_{\text{осадж.}}$ розраховувати из маси рекомендованої гравіметричної форми, то складаємо таку схему:



Знаючи масу речовини осаджувача $m_{\text{осадж.}}$ і масову частку речовини осаджувача $w(\%)(\text{осадж.})$ у розчині можна розрахувати масу розчину осаджувача за пропорцією:

$$\begin{array}{ccc} \text{в } 100 \text{ г розчину} & \text{—————} & w(\%)(\text{осадж.}) \\ x \text{ г розчину} & \text{—————} & m_{\text{осадж.}} \\ x = m(\text{розчину}) & = & \frac{m(\text{осадж.})}{w(\%)(\text{осадж.})} \cdot 100, \text{ г}. \end{array}$$

Тепер, знаючи масу розчину осаджувача та густину $\rho(\text{розчину})$, можна знайти об'єм розчину осаджувача $V(\text{розчину. осадж.})$.

$$V(\text{розчину. осадж.}) = m(\text{розчину}) / \rho(\text{розчину}),$$

тобто щоб перейти від одиниць маси розчину до одиниць об'єму використовують знайдену величину маси розчину, яку ділять на густину розчину. Так як всі подібні розрахунки наближені, густину розведених розчинів можна приймати рівною одиниці.

Цій розрахований об'єм містить стехіометричну кількість речовини осаджувача. Для осадження використовують 2–3 кратний надлишок його, якщо осаджувач летючий (наприклад, розчин амоніаку); якщо осаджувач нелеткий, то обмежуються введенням 20–50 % -ного надлишку осаджувача.

Приклад 3.

Обчислити об'єм розчину сульфатної(VI) кислоти з масовою часткою речовини 4%, який необхідно для осадження барій(2+)-іонів з наважки 0,3025 г кристалогідрату барій дихлорид–вода (1/2).

Дано:

$$w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4$$

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,3025 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) - ?$$

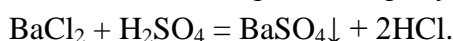
Дані з довідника:

$$M(\text{BaCl}_2) = 244,28 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

1. Запис рівняння хімічної реакції взаємодії барій дихлориду з сульфатною кислотою:



$$1 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль}$$

$$244,28 \text{ г/моль} \quad 98,08 \text{ г/моль}$$

$$244,28 \text{ г} \quad 98,08 \text{ г}$$

2. Яка маса сульфатної(VI) кислоти необхідна для осадження Ba^{2+} -іонів?

Складаємо пропорцію:

За рівнянням:

$$244,28 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ взаємодіють з } 98,08 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$$

За умовою задачі:

$$0,3025 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{-----} \quad x \text{ г H}_2\text{SO}_4$$

$$x = m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,3025 \cdot 98,08}{244,28} = 0,1215 \text{ г.}$$

3. Яка маса розчину кислоти з масовою часткою речовини H_2SO_4 4% необхідна?

$$100 \text{ г розчину H}_2\text{SO}_4 \text{ містить } 4 \text{ г H}_2\text{SO}_4$$

$$x \text{ г} \quad \text{-----} \quad 0,1215 \text{ г}$$

$$x = \frac{0,1215 \cdot 100}{4} = 3,04 \text{ г.}$$

Або масу розчину кислоти розраховуємо за формулою:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100 = \frac{0,1215}{4} \cdot 100 = 3,04 \text{ г.}$$

4. Який об'єм розчину кислоти необхідний?

Так як густина водного розчину сульфатної(VI) кислоти з масовою часткою речовини 4% рівна $\approx 1 \text{ г/см}^3$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 3,04 \text{ г} / 1 \text{ г/см}^3 = 3,04 \text{ см}^3$.

На практиці беруть 50%-вий надлишок осаджувача, це приблизно в 1,5 рази більше.

5. Який об'єм розчину сульфатної(VI) кислоти з полуторакратним надлишком необхідний?

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{з } 1,5 \text{ надл.}} = 3,04 \cdot 1,5 = 4,56 \text{ см}^3.$$

Відповідь: $V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})_{\text{з надл.}} = 4,56 \text{ см}^3$.

Приклад 4.

Який об'єм розчину амоніаку густиною $0,987 \text{ г/см}^3$ з масовою часткою речовини NH_3 2,5% потрібно взяти для гравіметричного визначення Феруму у вигляді ферум(III) гідроксиду з наважки $0,5263 \text{ г}$ руди з масовою часткою речовини Феруму 12%?

Дано:

$$w(\%)(\text{NH}_4\text{OH}) = 2,5$$

$$m(\text{руди}) = 0,5263 \text{ г}$$

$$w(\%)(\text{Fe}) = 12$$

$$\rho(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,9870 \text{ г/см}^3$$

$$V(\text{NH}_4\text{OH}_{\text{розч.}}) = ?$$

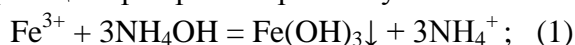
Дані з довідника

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 55,85 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

1. Записуємо рівняння реакцій при гравіметричному визначенні Феруму:



2. Яка маса Феруму міститься у наважці руди?

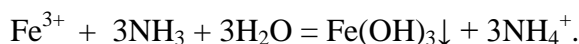
За пропорцією:

$$\begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ г руди} \quad \text{—————} \quad 12 \text{ г Fe} \\ 0,5263 \text{ г руди} \quad \text{—————} \quad x \text{ г Fe} \\ x = \frac{0,5263 \cdot 12}{100} = 0,0632 \text{ г.} \end{array}$$

Або масу Феруму в руді розраховуємо за формулою, яка також слідує із цієї пропорції:

$$m(\text{Fe}) = \frac{m(\text{руди}) \cdot w(\%)(\text{Fe})}{100} = \frac{0,5263 \cdot 12}{100} = 0,0632 \text{ г.}$$

3. Згідно з рівнянням реакції (1), знаходимо масу амоніаку:



За пропорцією:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль Fe}^{3+} \quad \text{—————} \quad 3 \text{ моль NH}_3 \\ 55,85 \text{ г Fe}^{3+} \quad \text{—————} \quad 3 \cdot 17,03 \text{ г NH}_3 \\ 0,0632 \text{ г Fe}^{3+} \quad \text{—————} \quad y \text{ г NH}_3 \\ m_{\text{осадж.}}(\text{NH}_3) = y = \frac{0,0632 \cdot 3 \cdot 17,03}{55,85} = 0,0578 \text{ г.} \end{array}$$

4. Яка маса розчину амоніаку з масовою часткою речовини NH_3 2,5% необхідна?

За пропорцією:

$$\begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ г розчину} \quad \text{——} \quad 2,5 \text{ г NH}_3 \\ z \text{ г розчину} \quad \text{—————} \quad 0,0578 \text{ г NH}_3 \\ m_{\text{розч.}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = z = \frac{0,0578 \cdot 100}{2,5} = 2,312 \text{ г.} \end{array}$$

5. Який об'єм розчину амоніаку необхідний?

$$\text{За формулою: } \rho = \frac{m(\text{X розч.})}{V(\text{X розч.})}; \quad V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = \frac{m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}.$$

$$V_{\text{розч.}} = \frac{2,312}{0,987} = 2,34 \text{ см}^3.$$

Цій розрахований об'єм містить стехіометричну кількість речовини осаджувача амоніаку. Для осадження використовують 2–3 кратний надлишок його, оскільки осаджувач летючий.

б. Який загальний об'єм розчину амоніаку необхідний?

$$V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})_{\text{заг.}} = 2,34 \cdot 2 = 4,7 \text{ см}^3 \text{ або}$$

$$V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}})_{\text{заг.}} = 2,34 \cdot 3 = 7,0 \text{ см}^3.$$

Відповідь: $V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{розч.}}) = 4,7 \text{ см}^3$ або $7,0 \text{ см}^3$.

Обчислення втрат осаду при його промиванні та розрахунок об'єму промивної рідини

В гравіметричному аналізі осади завжди промивають для видалення домішок, адсорбованих на поверхні осаду.

Існує два види промивання осаду: *промивання на фільтрі* і *промивання декантацією*. Декантація – це скаламучування осаду та зливання після відстою прозорої рідини над осадом через фільтр. Перший спосіб рекомендується для очищення від домішок аморфних осадів, другий – для кристалічних. І в першому і в другому випадку очищення від домішок більш ефективно, якщо розділити промивну рідину на декілька невеликих порцій, які добавляються послідовно після повного стікання з осаду на фільтрі кожної попередньої порції (в першому способі промивання) або зливання рідини з осаду (в другому способі).

Але при промиванні осаду відбувається значна втрата його внаслідок розчинності осаду. Допускають, що при промиванні осаду відбувається утворення насиченого розчину речовини, що осаджується. Щоб обчислити втрату осаду при його промиванні, спочатку необхідно взяти з довідника значення добутку розчинності речовини, що осаджується. Потім знаходять молярну розчинність осаду і масу осаду, що розчинився, в 1 дм^3 насиченого розчину, а потім – в об'ємі промивної рідини, яка використана на все промивання.

Приклад 5.

При промиванні осаду барій карбонату масою 0,15 г витрачено 200 см^3 дистильованої води. Обчислити масову частку (w %) втрати барій карбонату від розчинення осаду.

Дано:	Дані з довідника:
$m(\text{BaCO}_3) = 0,15 \text{ г}$	$\text{ДР}(\text{BaCO}_3) = 4 \cdot 10^{-10}$
$V(\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ см}^3$	$M(\text{BaCO}_3) = 197,35 \text{ г/моль.}$
$w(\%)(\text{втрат}) - ?$	

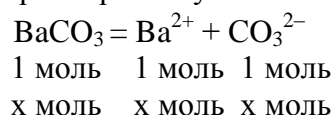
Розв'язування:

1. Яка розчинність осаду барій карбонату в чистій воді?

(Допускають, що при промиванні осаду відбувається утворення насиченого розчину барій карбонату. У зв'язку з цим обчислюють розчинність осаду, виходячи з $\text{ДР}(\text{BaCO}_3)$.)

$$\text{ДР}(\text{BaCO}_3) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-10}.$$

Нехай молярна розчинність BaCO_3 дорівнює x моль/дм³. Тоді згідно рівняння дисоціації розчиненої речовини барій карбонату:



молярна концентрація Ba^{2+} і CO_3^{2-} -іонів дорівнює x моль/дм³.

За добуток розчинності знаходимо молярну розчинність BaCO_3 в чистій воді.

$$\text{ДР}(\text{BaCO}_3) = x \cdot x = x^2; \quad x = \sqrt{4 \cdot 10^{-10}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2. Яка маса осаду розчиняється у 200 см³ води, тобто втрачається?

$$m_{\text{втрач.}}(\text{BaCO}_3) = 197,35 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,20 = 0,00079 \text{ г.}$$

Маса осаду BaCO_3 , що втрачається при промиванні, перевищує похибку зважування (0,0001 г).

3. Яка масова частка втрати осаду за рахунок промивання?

$$w(\%)_{\text{втрач.}} = \frac{m_{\text{втрач.}}(\text{BaCO}_3)}{m(\text{BaCO}_3)} \cdot 100 = \frac{0,00079}{0,15} \cdot 100 = 0,56.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{BaSO}_4)_{\text{втрач.}} = 0,56.$

Використовувати великий об'єм промивної рідини неможна, оскільки втрата за рахунок розчинності може перевищувати похибку зважування.

Так як втрата при промиванні осаду чистою водою буває дуже значна, втрату зменшують, вводячи в дистильовану воду той йон, який, входячи в склад осаду, не входить в склад компонента, що визначають. Так при визначенні Барію у вигляді BaSO_4 до дистильованої води при промиванні осаду BaSO_4 додають трішки осаджувача сульфатної(VI) кислоти.

Як промивну рідину для перешкоджання пептизації аморфного осаду використовують дистильовану воду з додаванням різних електролітів (наприклад, амоній нітрату – NH_4NO_3 , амоній хлориду – NH_4Cl , хлоридну кислоту – HCl тощо). Іноді використовують теплу дистильовану воду без добавок.

Для розрахунку концентрації домішок в осаді після промивання (1), числа промивань (2) і витраченого об'єму промивної рідини V_o (3) використовують формули:

$$c_n = [V_y / (V_y + V_n)]^n \cdot c_o \quad (1)$$

$$n = \lg(c_o / c_n) / \lg[(V_y + V_n) / V_y]; \quad (2)$$

$$V_o = n \cdot V_n. \quad (3)$$

де c_o і c_n – концентрація домішок в осаді до і після промивання;

V_y – об'єм рідини, який утримується осадом;

V_n – об'єм однієї порції промивної рідини;

V_o загальний об'єм промивної рідини;

n – число промивань.

Знаючи концентрацію домішок в осаді після промивання c_n і загальний об'єм промивної рідини V_o , можна визначити масу домішок, які залишились в осаді після промивання (m_n).

$$n_n = c_n \cdot V_o \text{ (моль);}$$

$$m_n = c_n \cdot V_o \cdot M \text{ (домішок) (г).}$$

Приклад 6.

Мотивувати, скільки разів необхідно промити осад речовини порціями промивної рідини об'ємом 5 см^3 , щоб зменшити вміст домішок у 50 разів, якщо осад утримує близько $2,3 \text{ см}^3$ промивної рідини.

Дано:

$c_o/c_n = 50$	
$V_y = 2,3 \text{ см}^3$	
$V_n = 5 \text{ см}^3$	
$n - ?$	

Розв'язування:

1. Скільки разів необхідно промити осад, тобто яке значення n ?

$$n = \lg(c_o / c_n) / \lg[(V_y + V_n) / V_y],$$

$$n = \lg 50 / \lg[(2,3 + 5) / 2,3] = \frac{1,7}{0,5} = 3,4 \approx 3 \text{ рази.}$$

Відповідь: $n = 3$ рази.

Обчислення аналітичних множників гравіметричною аналізу

Аналітичний множник гравіметричною аналізу або фактор перерахунку F – це відношення добутків молярних мас на стехіометричні коефіцієнти для визначуваної речовини і її гравіметричної форми, тобто *молярні маси речовин беруться з такими коефіцієнтами, щоб вони містили однакову кількість атомів елемента або сполуки, що визначають*.

$$F = \frac{aM_{\text{виз.р.}}}{\nu M_{\text{гр.ф.}}},$$

де $M_{\text{виз.р.}}$ – молярна маса речовини, яку визначають, г/моль; $M_{\text{гр.ф.}}$ – молярна маса гравіметричної форми, г/моль; a і ν – відповідні стехіометричні коефіцієнти.

Аналітичні множники використовують для обчислення вмісту будь-якого компоненту в аналізованій пробі (елементної речовини, йона, оксиду, солі та ін.), якщо відома маса гравіметричної форми цього компоненту. Аналітичні множники можна знайти в довідниках («Справочник по аналитической химии» Ю. Ю. Лурье), або розрахувати. Використання довідникових даних дуже спрощує розрахунки результатів гравіметричною аналізу, зменшує втрату часу та зменшує виникнення арифметичних помилок. Значення деяких аналітичних множників подані в таблиці 1.

Аналітичні множники гравіметричного аналізу

Визначувана речовина	Гравіметрична форма	F
Al	Al ₂ O ₃	0,5291
Al ₂ O ₃	Al(C ₉ H ₆ ON) ₃	0,1109
Al ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ O ₃	3,3558
AlH(SO ₄) ₂	Al ₂ O ₃	9,3056
AlPO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	1,0905
BaCl ₂ ·2H ₂ O	BaSO ₄	1,0466
Bi	Bi ₂ O ₃	0,8970
Bi	Bi(C ₉ H ₆ ON) ₃	0,3258
Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaO	1,8444
CaCO ₃	CaO	1,7847
CaCl ₂	CaO	1,9793
Cl ⁻	AgCl	0,2474
KClO ₃	AgCl	0,8551
Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994
F ⁻	CaF ₂	0,4867
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,3623
MgSO ₄ ·7H ₂ O	BaSO ₄	1,0559
Ni	NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄	0,2031
P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,6377
S	BaSO ₄	0,1374
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	0,4116
Zn	Zn ₂ P ₂ O ₇	0,4291
Zn	Zn(C ₉ H ₆ ON) ₂	0,1848

Приклад 7.

Наважка суміші NaNO₃ і Na₂SO₄ масою 1,0000 г розчинена в воді, сульфат-іони осаджені у вигляді BaSO₄, а маса отриманого осаду після прожарювання рівна 0,1845 г. Яка масова частка (%) Na₂SO₄ в вихідній суміші?

Дано:

$$m(\text{суміші}) = 1,0000 \text{ г}$$

$$m(\text{Ba SO}_4) = 0,1845 \text{ г}$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_4) - ?$$

Дані з довідника:

$$M(\text{BaSO}_4) = 233,43 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142,05 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

1. Схема аналізу:



2. Яка маса Na_2SO_4 в вихідній суміші?

Складаємо пропорцію:

233,43 г BaSO_4 отримують з 142,05 г Na_2SO_4

0,1845 г BaSO_4 отримують з x г Na_2SO_4

$$x = \frac{0,1845 \cdot 142,05}{233,43} = 0,1845 \cdot 0,6085 = 0,1123 \text{ г.}$$

Відношення $\frac{142,05}{233,43} = 0,6085$ є аналітичний множник перерахунку гравіметричної

форми BaSO_4 на визначувану речовину Na_2SO_4 . Якщо б маса гравіметричної форми дорівнювала 1,0000 г, то маса Na_2SO_4 в пробі, що аналізують, дорівнювала б аналітичному множнику F . **Тобто аналітичний множник (фактор перерахунку) показує, яка маса компоненту суміші, що аналізують, відповідає 1,0000 з гравіметричної форми.**

3. Яка масова частка (%) Na_2SO_4 в вихідній суміші?

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1123}{1,0000} \cdot 100\% = 11,23.$$

Оскільки масу осаду визначають на аналітичних терезах з чотирма цифрами після коми, то і *аналітичний множник повинен мати не менше чотирьох цифр після коми.*

Аналітичний множник при визначенні елементної речовини Сульфур у вигляді осаду BaSO_4 буде рівним:

$$F = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{32,08}{233,43} = 0,1370.$$

Якщо Магній визначають у вигляді $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – магній дифосфату (піросульфату), то

$$F = \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)},$$

тобто при розрахунку аналітичного множника F число атомів елемента, що визначається, завжди повинно бути рівним числу атомів його в гравіметричній формі.

Якщо потрібно було б визначити вміст у суміші не Магнію, а $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, то фактор перерахунку мав би вже інший вигляд, а саме:

$$F = \frac{2M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = 2,1750.$$

Приклад 8.

Розрахувати аналітичний множник перерахунку гравіметричної форми Al_2O_3 на елементну речовину Алюміній.

Дані з довідника:

$M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,96$ г/моль

$M(\text{Al}) = 26,98$ г/моль

$F(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3) = ?$

Розв'язування:

1. Схема гравіметричного визначення Алюмінію:



2. Яке значення аналітичного множника?

$$F(2\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{2M(\text{Al})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 26,98}{101,96} = 0,5292.$$

Відповідь: $F(2\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,5292$.

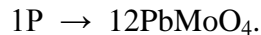
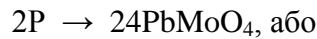
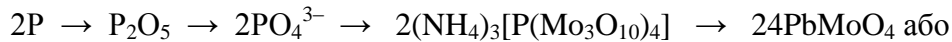
Приклад 9.

Виразити аналітичний множник при визначенні вмісту Фосфору за схемою:



Розв'язування:

Схема гравіметричного визначення Фосфору з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів:



Відповідь: $F(1\text{P}/12\text{PbMoO}_4)$.

Обчислення за результатами аналізу

Гравіметричним методом можна визначити вміст одного або декількох компонентів в зразку, що аналізуємо.

Розрахунок масової частки компонента, що визначають, тобто вміст (%) визначуваного компонента X в зразку розраховують за формулою:

$$w(\%)(X) = \frac{\text{маса гравіметричної форми} \cdot F \cdot 100}{\text{маса наважки}},$$

де F – аналітичний множник перерахунку гравіметричної форми на компонент, що визначають, який показує вміст визначуваного компонента в 1,0000 г гравіметричної форми.

Приклад 10.

Розрахувати вміст (у %) елемента Кадмію в технічному кадмій сульфаті, якщо наважка його 0,3456 г, а в результаті аналізу одержано кадмій дифосфат(V) масою 0,2086 г.

Дано:

$$m(\text{CdSO}_4)_{\text{тех.}} = 0,3456 \text{ г}$$

$$m(\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,2086 \text{ г}$$

$$w(\%)(\text{Cd}) - ?$$

Дані з довідника:

$$M(\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 398,74 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Cd}) = 112,41 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

Схема аналізу:



1 спосіб (з використанням пропорцій):

1. Яка маса Cd в сполуці Cd₂P₂O₇?

Cd ₂ P ₂ O ₇	—————	2Cd
398,74 г/моль		112,41 г/моль
398,74 г		224,82 г
0,2086 г		x г

$$x = m(\text{Cd}) = \frac{0,2086 \cdot 224,82}{398,74} = 0,1176 \text{ г.}$$

2. Яка масова частка Кадмію у технічному зразку CdSO₄?

$$w(\%)(\text{Cd}) = \frac{m(\text{Cd})}{m(\text{CdSO}_4)_{\text{тех.}}} \cdot 100 = \frac{0,1176}{0,3456} \cdot 100 = 34,02.$$

Відповідь: w(%)(Cd) = 34,02.

2 спосіб (з використанням аналітичного множника):

1. Який аналітичний множник при визначенні Cd у вигляді Cd₂P₂O₇ ?

	Cd ₂ P ₂ O ₇	—————	2Cd
--	---	-------	-----

$$F(2\text{Cd}/\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7) = \frac{2M(\text{Cd})}{M(\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 112,41}{398,74} = 0,5638.$$

Аналітичний множник можна не розраховувати, а взяти із довідника.

2. Який вміст (у г) Кадмію у зразку кадмій сульфату?

$$m(\text{Cd}) = F(2\text{Cd}/\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot m(\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,5638 \cdot 0,2086 = 0,1176 \text{ г.}$$

3. Яка масова частка Кадмію у технічному CdSO₄?

$$w(\%)(\text{Cd}) = \frac{m(\text{Cd})}{m(\text{CdSO}_4)_{\text{тех.}}} \cdot 100 = \frac{0,1176}{0,3456} \cdot 100 = 34,02.$$

Відповідь: w(%)(Cd) = 34,02.

Приклад 11.

Використовуючи аналітичний множник, обчислити масу Магнію в зразку, якщо маса гравіметричної форми Mg₂P₂O₇ дорівнює 0,2518 г.

Дано: $m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,2518 \text{ г}$		Дані з довідника: $M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 222,47 \text{ г/моль}$
$m(\text{Mg}) - ?$		

Розв'язування:

1. Схема гравіметричного визначення Магнію:



2. Який аналітичний множник (фактор перерахунку) гравіметричної форми Mg₂P₂O₇ на елементну речовину Магній?

$$F(2\text{Mg}/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 24,31}{222,47} = 0,2185.$$

3. Яка маса Магнію у наважці?

$$m(\text{Mg}) = m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot F = 0,2518 \cdot 0,2185 = 0,0550 \text{ г.}$$

Відповідь: $m(\text{Mg}) = 0,0550 \text{ г.}$

Перерахунок на суху речовину

При обчисленні результатів аналізу різних технічних матеріалів, які містять вологу, часто роблять перерахунок результатів аналізу на суху речовину. Якщо визначити масову частку речовини у вологому зразку ($w(\%)(X_{\text{вол.}})$), а потім висушити його і знову провести визначення, то новий результат масової частки сухої речовини ($w(\%)(X_{\text{сух.}})$) буде в стільки разів більше першого, в скільки 100 більше різниці ($100 - w(\%)(\text{H}_2\text{O})$), де $w(\%)(\text{H}_2\text{O})$ – вологість зразку, яка виражається у %. Це можна виразити формулою:

$$w(\%)(X_{\text{сух.}}) = \frac{w(\%)(X_{\text{вол.}}) \cdot 100}{(100 - w(\%)(\text{H}_2\text{O}))}$$

Приклад 12.

Обчислити вміст (у %) кальцій оксиду в абсолютно сухому вапняку, якщо при аналізі зразку вапняку встановлено, що масова частка CaO дорівнює 64,77%, SiO₂ – 25,10%, води – 10,13%.

Дано:

$$w(\%)(\text{CaO}) = 64,77$$

$$w(\%)(\text{SiO}_2) = 25,10$$

$$w(\%)(\text{H}_2\text{O}) = 10,13$$

$$w(\%)(\text{CaO})_{\text{в сух. вапн.}} = ?$$

Розв'язування:

1 спосіб (за пропорцією):

1. Яка маса сухої речовини в 100 г зразку вапняку?

$$m(\text{зразку безв.}) = 100 - 10,13 = 89,87 \text{ (г.)}$$

2. Яка масова частка речовини CaO в сухому вапняку?

Складаємо пропорцію:

$$89,87 \text{ г сухого вапняку} \quad \text{—————} \quad 64,77 \text{ г CaO}$$

$$100 \text{ г сухого вапняку} \quad \text{—————} \quad x \text{ г CaO}$$

$$x = w(\%)(\text{CaO})_{\text{в сух.вапн.}} = \frac{64,77 \cdot 100,00}{89,87} = 72,07.$$

2 спосіб (за формулою):

Розрахунки можна провести за формулою перерахунку результату аналізу на абсолютно суху речовину, яка слідує із розв'язання задачі за 1 способом.

$$w(\%)(X)_{\text{в сух. реч.}} = \frac{w(\%)(X) \cdot 100}{100 - w(\%)(\text{H}_2\text{O})};$$

$$w(\%)(\text{CaO})_{\text{в сух. реч.}} = \frac{w(\%)(\text{CaO}) \cdot 100}{100 - w(\%)(\text{H}_2\text{O})}.$$

Відповідь: $w(\%)(\text{CaO})_{\text{в сух.вапн.}} = 72,07.$

Приклад 13.

Розрахувати вміст (y %) вологи в зразку кам'яного вугілля, якщо наважка його 2,6248 г, а після висушування маса зразку стала рівною 2,5420 г.

Дано:

$m_1(\text{вуг.})$ до висуш. = 2,6248 г	
$m_2(\text{вуг.})$ після висуш. = 2,5420 г	
$w(\%)(\text{H}_2\text{O})$ – ?	

Розв'язування:**1 спосіб:**

1. Яка маса вологи в наважці?

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_1 - m_2 = 2,6248 - 2,5420 = 0,0828 \text{ (г)}.$$

2. Яка масова частка (y %) вологи у зразку?**Складаємо пропорцію:**

2,6248 г зразку містить	–	0,0828 г H_2O
100 г зразку	–	x г

$$x = w(\%)(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,0828 \cdot 100}{2,6248} = 3,15.$$

2 спосіб:

Розрахунок масової частки можна провести за формулою, яка слідує із розв'язання задачі за 1 способом.

$$w(\%)(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1} = \frac{0,0828}{2,6248} \cdot 100 = 3,15.$$

де m_1 – маса зразку до висушування; m_2 – маса зразку після висушування; $(m_1 - m_2)$ – маса вологи.

Відповідь: $w(\%)(\text{H}_2\text{O}) = 3,15$.**Приклад 14.**

При аналізі двох проб цинкової руди було встановлено, що вміст вологи в першій із них дорівнює 1,50%, а вміст Цинку – 45,30%. У другій пробі було знайдено вміст вологи 0,67%, а вміст Цинку – 45,70%. Чи будуть ці проби відрізнятися за вмістом в них Цинку при однаковій вологості?

Дано:

$w_1(\%)(\text{Zn}) = 45,30$	
$w_2(\%)(\text{Zn}) = 47,70$	
$w_1(\%)(\text{H}_2\text{O}) = 1,50$	
$w_2(\%)(\text{H}_2\text{O}) = 0,67$	
$w_3(\%)(\text{Zn})$ – ?	
$w_4(\%)(\text{Zn})$ – ?	

Розв'язування:

1. Який вміст Цинку в перерахунку на абсолютно суху речовину у першій і другій пробах цинкової руди?

$$w_3(\%)(\text{Zn})_{\text{сух.реч.}} = \frac{w_1(\%)(\text{Zn}) \cdot 100}{(100 - w_1(\%)(\text{H}_2\text{O}))} = \frac{45,30 \cdot 100}{(100 - 1,50)} = 45,99.$$

$$w_4(\%)(\text{Zn})_{\text{сух.реч.}} = \frac{w_2(\%)(\text{Zn}) \cdot 100}{(100 - w_2(\%)(\text{H}_2\text{O}))} = \frac{45,70 \cdot 100}{(100 - 0,67)} = 46,01.$$

Відповідь: $w_3(\%)(\text{Zn}) = 45,99$; $w_4(\%)(\text{Zn}) = 46,01$. В перерахунку на суху речовину цинкові руди будуть відрізнятися за вмістом в них Цинку.

Виведення формули аналізованої речовини

Для знаходження найпростішої хімічної формули сполуки використовують такі відомі величини:

1) відносні атомні маси кожного елемента, який входить до складу хімічної сполуки;

2) експериментально встановлені масові частки ($y\%$), які припадають на атоми елементів у сполуці.

При цьому допускають, що мають досліджувану речовину масою 100 г.

Алгоритм проведення розрахунків

Використавши масові частки ($y\%$), які припадають на атоми кожного елемента у сполуці, визначають маси атомів кожного елемента;

ділять маси атомів кожною елемента на молярні маси атомів цих елементів і знаходять кількість (моль) атомів кожного елемента у сполуці, на основі чого визначають співвідношення кількостей (моль) атомів елементів у сполуці. При цьому одержують числа, які відносяться одне до іншого як числа атомів, які входять до складу молекули цієї сполуки.

Якщо відношення є дробовими числами, то їх заміняють відношенням найближчих цілих чисел, прийнявши найменше або деяке його кратне за 1. Для виведення хімічних формул сполук використовують таку формулу:

$$\frac{a}{M(A)} : \frac{b}{M(B)} : \frac{c}{M(C)},$$

де a , b і c – масові частки елементів A , B і C , знайдені в результаті аналізу сполуки.

Приклад 15.

Масові частки, які припадають на атоми Натрію, Карбону і Оксигену у сполуці, відповідно дорівнюють 43,40; 11,32 і 45,28 %. Знайти найпростішу формулу сполуки.

Дано:

$$w(\%)(\text{Na}) = 43,40$$

$$w(\%)(\text{C}) = 11,32$$

$$w(\%)(\text{O}) = 45,28$$

Яка формула сполуки?

Розв'язування:

Припустимо, маса речовини дорівнює 100 г.

1. Які маси припадають на атоми елементів Натрію, Карбону і Оксигену у цій масі (100 г) сполуки?

$$m(\text{Na}) = 43,40 \text{ г}; m(\text{C}) = 11,32 \text{ г}; m(\text{O}) = 45,28 \text{ г}.$$

2. Які кількості моль атомів елементів у сполуці?

$$n(\text{Na}) = m(\text{Na})/M(\text{Na}) = 43,40/22,99 = 1,89 \text{ моль}.$$

$$n(\text{C}) = m(\text{C})/M(\text{C}) = 11,32/12,01 = 0,94 \text{ моль}.$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O})/M(\text{O}) = 45,28/15,99 = 2,83 \text{ моль}.$$

3. Яке співвідношення кількостей моль атомів елементів?

$$n(\text{Na}) : n(\text{C}) : n(\text{O}) = 1,89 \text{ моль} : 0,94 \text{ моль} : 2,83 \text{ моль}.$$

Прийнявши найменше число за 1 і поділивши на це найменше число всі члени відношення, знаходять, що одержані числа відносяться одне до одного як 2 : 1 : 3.

$$n(\text{Na}) : n(\text{C}) : n(\text{O}) = 2 : 1 : 3.$$

Отже, найпростіша хімічна формула сполуки Na_2CO_3 .

Відповідь: Na_2CO_3 .

У природних сполуках можуть бути ізоморфні заміщення, тобто часткове заміщення одного з компонентів іншим. Наприклад, у силікаті частина атомів Магнію може бути заміщена на атоми Феруму, що можна показати як (Mg, Fe). Оскільки ізоморфні заміщення не проходять строго в певних співвідношеннях, то і молярні кількості речовин компонентів у таких мінералах не будуть знаходитися у простих числових співвідношеннях один до одного. В таких випадках для одержування співвідношення цілих чисел необхідно додавати молярні кількості речовин ізоморфно заміщуваних елементів.

Приклад 16

Яка формула силікату, який складається з кальцій оксиду – 24,72%, магній оксиду – 11,93%, ферум(II) оксиду – 10,39%, сіліцій(IV) оксиду – 53,09%?

Дано:

$$w(\%)(\text{CaO}) = 24,72$$

$$w(\%)(\text{MgO}) = 11,93$$

$$w(\%)(\text{FeO}) = 10,39$$

$$w(\%)(\text{SiO}_2) = 53,09$$

Яка формула сполуки?

Дані з довідника:

$$M(\text{CaO}) = 56,08 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{MgO}) = 40,30 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{FeO}) = 71,85 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{SiO}_2) = 60,08 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

Припустимо, маса речовини дорівнює 100 г.

1. Які маси припадають на оксиди CaO, MgO, FeO і SiO₂ у цій масі силікату (100 г)?

$$m(\text{CaO}) = 24,72 \text{ г}; m(\text{MgO}) = 11,93 \text{ г}; m(\text{FeO}) = 10,39 \text{ г}; m(\text{SiO}_2) = 53,09 \text{ г}.$$

2. Які кількості моль оксидів елементів у сполуці?

$$n(\text{CaO}) = m(\text{CaO})/M(\text{CaO}) = 24,72/56,08 = 0,4408 \text{ моль}.$$

$$n(\text{MgO}) = m(\text{MgO})/M(\text{MgO}) = 11,93/40,30 = 0,2960 \text{ моль}.$$

$$n(\text{FeO}) = m(\text{FeO})/M(\text{FeO}) = 10,39/71,85 = 0,1446 \text{ моль}.$$

$$n(\text{SiO}_2) = m(\text{SiO}_2)/M(\text{SiO}_2) = 53,09/60,08 = 0,8836 \text{ моль}.$$

3. Яке співвідношення кількостей моль атомів елементів із врахуванням ізоморфно заміщуваних елементів?

$n(\text{CaO}) : n(\text{Mg, Fe})\text{O} : n(\text{SiO}_2) = 0,4408 \text{ моль} : (0,2960 \text{ моль} + 0,1446 \text{ моль}) : 0,8836 \text{ моль}.$

Прийнявши найменше число за 1 і поділивши на це найменше число всі члени відношення, знаходять, що одержані числа відносяться одне до одного як 1 : 1 : 2.

$n(\text{CaO}) : n(\text{Mg, Fe})\text{O} : n(\text{SiO}_2) = 1 : 1 : 2.$

Отже, найпростіша хімічна формула сполуки: $\text{Ca}(\text{Mg, Fe}) (\text{SiO}_3)_2.$

Відповідь: $\text{Ca}(\text{Mg, Fe}) (\text{SiO}_3)_2.$

Контрольні питання з теми „Гравіметричний аналіз”

1. На чому заснований гравіметричний аналіз?
2. Які є методи гравіметричного аналізу?
3. Наведіть приклади гравіметричних визначень прямої і непрямой відгонкою.
4. Назвіть основні операції гравіметричного аналізу методом осадження.
5. При якій умові утворюється осад?
6. Який з наведених осадів є найменш розчинним? $\text{ДР}(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$; $\text{ДР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$; $\text{ДР}(\text{CaSO}_4) = 9,1 \cdot 10^{-6}$.
7. Що називається осаджувальною формою? Які основні вимоги до осаджувальної форми?
8. Напишіть формули форм осадження, придатних для гравіметричного визначення Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} і Ni^{2+} -іонів.
9. Що таке практично повне осадження? Які втрати осаду допустимі в гравіметричному аналізі?
10. У вигляді якої сполуки – BaCO_3 , BaC_2O_4 або BaSO_4 – найбільш доцільно осаджувати іони Ba^{2+} з метою кількісного гравіметричного визначення?
11. Дати визначення «гравіметричній» формі та навести приклади.
12. Які вимоги повинна задовольняти гравіметрична форма осаду?
13. Вкажіть гравіметричні форми таких форм осадження: CaC_2O_4 , $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, AgCl .
14. Чому дорівнює рекомендована маса гравіметричної форми для кристалічних осадів?
15. Чому дорівнює рекомендована маса гравіметричної форми для аморфних осадів?
16. Які вимоги висуваються до осаджувачів у гравіметричному аналізі?
17. Який об'єм осаджувача рекомендується брати для гравіметричного аналізу?
18. Яким осаджувачем – розчином NaOH чи NH_4OH – найбільш доцільно осаджувати ферум(III)-іони при гравіметричному визначенні Феруму? Чому?
19. Яким реактивом у гравіметричному аналізі найкраще осаджувати аргентум-іони?
20. Охарактеризуйте умови отримання кристалічних осадів в гравіметричному аналізі?
21. Які процеси відбуваються при дозріванні кристалічного осаду?
22. Які умови необхідно виконувати при одержанні аморфних осадів у гравіметричному аналізі?
23. Охарактеризуйте адсорбційні властивості аморфних осадів.
24. Що таке коагуляція, пептизація?
25. Як називається явище подрібнення аморфного осаду?
26. Що називається співосадженням?

27. Що таке адсорбція та оклюзія?
28. Які заходи вживають для зменшення забруднення осаду за рахунок адсорбції?
29. Як проконтролювати повноту осадження йону, який визначають?
30. Що розуміють під поняттям «декантація»?
31. Як обирають промивні рідини для промивання осадів у гравіметричному аналізі?
32. Якого правила потрібно дотримуватись при промиванні осаду?
33. За якою формулою можна розрахувати практичний вміст води в кристалогідраті барій хлорид–вода(1/2)?
34. Що таке аналітичний множник перерахунку гравіметричної форми на визначувану речовину, як його ще називають?
35. Скільки значущих цифр у визначенні аналітичного множника повинно бути?
36. Що показує аналітичний множник гравіметричного визначення?
37. Які переваги та недоліки гравіметричних методів аналізу?

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ГРАВІМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №1

Тема: „Гравіметричний аналіз. Визначення вмісту (%) сульфат-іонів у динатрій сульфаті). Одержання форми осадження”

Мета: ознайомитися з сутністю гравіметричного аналізу; вивчити основні операції при одержанні форми осадження, вимоги до неї.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Предмет і методи кількісного аналізу.
2. Аналітичні терези, їх будова. Правила зважування.
3. Сутність гравіметричного аналізу. Класифікація методів гравіметричного аналізу.
4. Область застосування гравіметричного аналізу.
5. Методика визначення вмісту (%) кристалізаційної води в барій хлорид-вода (1/2) методом відгонки.
6. Метод гравіметричного аналізу, заснований на хімічному осадженні.
7. Форма осадження та вимоги до неї.
8. Оптимальні умови одержання кристалічних і аморфних осадів у гравіметричному аналізі.
9. Вибір осаджувача, вимоги до нього, розрахунок кількості осаджувача.
10. Органічні осаджувачі. Приклади.
11. Співосадження і способи його усунення.
12. Методика визначення вмісту (%) сульфат-іонів у динатрій сульфаті.
13. Розгляд вправ.

II. Практична частина:

Робота №1: „Визначення вмісту (%) сульфат-іонів у динатрій сульфаті”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з теми: „Гравіметричний аналіз” [1].
2. Робота з підручником: [3, с. 36–100].
3. Самостійно опрацювати питання „Приклади практичного застосування гравіметричного методу аналізу”. (Визначення вмісту кристалізаційної води в кристалогідратах методом відгонки. Визначення вмісту Сульфуру методом осадження. Визначення Феруму, Кальцію, Магнію. Застосування органічного реагенту 8-оксихіноліну для гравіметричного визначення Магнію і Алюмінію та диметилглюксиму для гравіметричного визначення Нікелю.)
3. Опрацювати тестові завдання з теми „Гравіметричний аналіз” [7, с. 9–20].
4. Розв’язати задачі відповідного варіанту з теми „Гравіметричний аналіз”

Задачі для самостійного розв’язування з теми: „Гравіметричний аналіз”

№ варіанту	Збірник задач [5]	№ варіанту	Збірник задач [5]	№ варіанту	Збірник задач [5]
1	265, 281	6	270, 286	11	275, 291
2	266, 282	7	271, 287	12	276, 292
3	267, 283	8	272, 288	13	277, 293
4	268, 284	9	273, 289	14	265, 281
5	269, 285	10	274, 290	15	266, 282

ПРАКТИЧНА РОБОТА №1

Тема: „Визначення вмісту (%) сульфат-іонів у динатрій сульфаті”

Мета: одержати форму осадження.

Лабораторне обладнання та реактиви: аналітичні і технохімічні терези, різноважки, бюкси, електроплитка, 2 хімічних стакана (300 см³), промивалка, скляна паличка з гумовим кінчиком, банки для зливання, кристалічні динатрій сульфат (Na₂SO₄) і барій дихлорид (BaCl₂·2H₂O), 2 M розчин хлоридної кислоти.

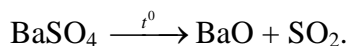
Сутність визначення

Визначення вмісту речовини Сульфуру або сульфат-іонів гравіметричним методом засновано на хімічному осадженні сульфат-іонів розчином барій хлориду:

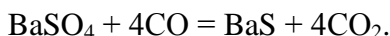
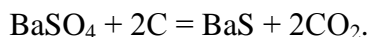


Осаджувальна форма BaSO₄ має кристалічну структуру, зручну при відокремленні осаду. Недоликом осаджувальної форми BaSO₄ є властивість утворювати дрібнокристалічний осад і помітна розчинність осаду у воді і кислих розчинах. Розчинність осаду BaSO₄ зменшують введенням надлишку осаджувача.

При прожарюванні осаду BaSO₄ склад осаду не змінюється, тому сполука BaSO₄ є і гравіметричною формою. Прожарювання осаду проводять за температури 600–800 °C у продовж 20–25 хв. При 1400 °C осад розкладається (термічна дисоціація):



Осад може частково відновлюватися вугіллям фільтра або відновлювальним полум'ям:



З метою усунення побічних процесів спалювання (озоління) фільтра проводять повільно при низькій температурі і доступі кисню повітря.

Порядок виконання роботи

1. Схема гравіметричного визначення:



2. Розрахунок теоретичної наважки динатрій сульфату.

Оскільки осад барій сульфату кристалічний, практична маса гравіметричної форми BaSO_4 повинна бути приблизно 0,5 г.



<i>n</i>	1 моль	1 моль
<i>M</i>	142,04 г/моль	233,43 г/моль
<i>m</i>	142,04 г	233,43 г
	х г	0,5 г

$$x = m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_{\text{теор.}} = \frac{142,04 \cdot 0,5}{233,43} = 0,3042 \text{ (г)}.$$

3. Взяття наважки Na_2SO_4 :

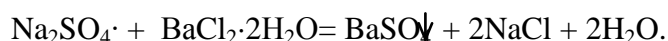
маса бюксу з речовиною, г

маса порожнього бюксу....., г

наважка $m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_{\text{практ.}}$, г

4. Розчинення наважки Na_2SO_4 у воді ($\approx 100 \text{ см}^3$)

5. Розрахунок наважки осаджувача барій дихлорид-вода (1/2):



<i>n</i>	1 моль	1 моль
<i>M</i>	142,04 г/моль	244,31 г/моль
<i>m</i>	142,04 г	244,31 г
	0,3042 г	х г

$$x = \frac{0,3042 \cdot 244,31}{142,04} = 0,52 \text{ (г)}.$$

Для того, щоб зменшити розчинність осаду барій сульфату, беруть півторакратний надлишок осаджувача. Тому: $m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \cdot 1,5 = 0,78 \text{ (г)}$.

6. Приготування розчину осаджувача.

Звичайно осаджування проводять розведеним розчином осаджувача $w(\%)(\text{BaCl}_2) = 5$, тобто в 100 г розчину знаходиться 5 г барій дихлориду або 5,87 г барій дихлорид-води (1/2). Розрахуємо об'єм розчину барій дихлориду з $w(\%)(\text{BaCl}_2) = 5$, який містить 0,78 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\begin{aligned}
 100 \text{ г розчину містить} & \quad 5,87 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\
 x \text{ г розчину містить} & \quad 0,78 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\
 x = 13,3 \text{ г або } & \approx 13,3 \text{ см}^3.
 \end{aligned}$$

Розчин барій дихлориду ($w(\%)(\text{BaCl}_2) = 5$) наливаємо в бюретку.

7. Осадження:

До розчину динатрій сульфату додаємо $2\text{--}3 \text{ см}^3$ 2 M розчину хлоридної кислоти (пояснити для чого?), розчин нагріваємо на електроплитці до кипіння (не кип'ятити!). Із бюретки **по краплях** до гарячого розчину динатрій сульфату додаємо розчин барій дихлориду об'ємом $13,3 \text{ см}^3$, помішуємо скляною паличкою, не торкаючись нею дна і стінок стакану (пояснити чому?).

8. Дозрівання осаду.

Розчин з осадом залишаємо для дозрівання до наступного заняття.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №2

Тема: „Гравіметричний аналіз. Визначення вмісту (%) сульфат-іонів у динатрій сульфаті. Одержання гравіметричної форми”

Мета: засвоїти основні операції гравіметричного аналізу та вимоги до гравіметричної форми.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Дозрівання осаду.
2. Повнота осадження.
3. Гравіметрична форма та вимоги до неї.
4. Способи одержання гравіметричної форми.
5. Основні операції одержання гравіметричної форми.
6. Розрахунки в гравіметричному аналізі. Аналітичний множник (фактор перерахунку).
7. Області застосування гравіметричного аналізу.
8. Методика одержання гравіметричної форми осаду при визначенні масової частки сульфат-іонів у динатрій сульфаті.
9. Розгляд вправ.

II. Практична частина:

Робота №2: „Визначення вмісту (%) сульфат-іонів у динатрій сульфаті” (продовження).

III. Тестова модульна контрольна робота з теми: „Гравіметричний аналіз”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Робота з підручником: [3, с. 36–100].
2. Розв'язати задачі відповідного варіанту з теми „Гравіметричний аналіз”.
3. Підготуватися до модульної контрольної роботи з теми „Гравіметричний аналіз”.
4. Дати відповіді на контрольні питання з теми „Гравіметричний аналіз”.

**Задачі для самостійного розв'язування з теми:
„Гравіметричний аналіз”**

№ варіанту	Збірник задач	№ варіанту	Збірник задач
	[5]		[5]
1	297, 314, 344(а), 356	8	304, 321, 341, 350
2	298, 315, 345, 355	9	305, 322, 339, 352
3	299, 316, 344(б), 346	10	306, 323, 345, 353
4	300, 317, 343(б), 347	11	307, 324, 344(а), 354
5	301, 318, 343(а), 348	12	308, 325, 344(б), 355
6	302, 319, 342, 349	13	309, 326, 343(а), 356
7	303, 320, 341, 350	14	297, 314, 344(а), 356

ПРАКТИЧНА РОБОТА №1 (продовження)

Тема: „Визначення вмісту (%) сульфат-іонів у кристалогідраті динатрій сульфаті. Одержання гравіметричної форми”

Мета: одержати гравіметричну форму; провести розрахунок вмісту сульфат-іонів за результатами аналізу.

Лабораторне обладнання та реактиви: промивалка, мірний циліндр, 2 стакана, штатив з кільцем, лійка діаметром 7-9 см, фільтри з синьою стрічкою, тигель, сушильна шафа, муфельна піч, ексікатор, пробірки, піпетки (1 та 5 см³), ножиці, аналітичні і технохімічні терези, різноважки; розчин барій дихлориду ($w(\%)$ (BaCl₂) = 5), розчин аргентум нітрату (c (AgNO₃) = 0,02 моль/дм³).

Порядок виконання роботи

1. Перевірка на повноту осадження.

2. Підготовка до фільтрування [3, с 48–51]:

- а) щільність фільтра;
- б) розмір фільтра;
- в) вибір лійки;
- г) укладання фільтра в лійку.

3. Фільтрування і промивання осаду:

- а) декантація;
- б) вибір промивної рідини (*осад промивають холодною дистильованою водою*);
- в) промивання осаду в стакані з наступною декантацією 2–3 рази (*щоб менше втратити барій сульфат при промиванні, осад промивають малими порціями холодної води*);
- г) перенесення осаду на фільтр;
- д) промивання осаду на фільтрі (*при промиванні осаду на фільтрі необхідно кожний раз досягати повного стікання рідини з фільтра*);
- е) перевірка на повноту відмивання хлорид-іонів (*для перевірки повноти промивання осаду у пробірку беруть 1–2 краплі фільтрату з промивної рідини і виконують характерну якісну реакцію на Cl⁻ іон з аргентум нітратом*).

4. Висушування фільтра з осадом.

5. Озоління фільтра.

Після висушування осад с фільтром переносять у прожарений до сталої маси тигель і озоляють.

6. Прожарювання осаду.

7. Зберігання тигля з осадом і зважування гравіметричної форми:

Тигель з осадом зберігають в ексикаторі!

маса тигля з речовиною....., Г

маса пустого тигля....., Г

$m(\text{BaSO}_4)_{\text{практ.}}$, Г

8. Розрахунок вмісту (%) сульфат-іонів у солі динатрій сульфаті.

$$m(\text{SO}_4^{2-})_{\text{практ.}} = m(\text{BaSO}_4)_{\text{практ.}} \cdot F(\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4),$$

де $F(\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4)$ – аналітичний множник перерахунку гравіметричної форми BaSO_4 на сульфат-іон. З таблиці 1 $F(\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4) = 0,4116$.

$$w(\%)(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m(\text{SO}_4^{2-})_{\text{практ.}}}{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)} \cdot 100.$$

9. Розрахунок теоретичного вмісту (%) сульфат-іонів у солі динатрій сульфаті.

	Na_2SO_4	\longrightarrow	SO_4^{2-}
<i>n</i>	1 моль		1 моль
<i>M</i>	142,04 г/моль		96,06 г/моль
<i>m</i>	142,04 г		96,06 г
	100 г		x г

$$x = w(\%)(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{96,06 \cdot 100}{142,04} = 67,63.$$

Висновок:

Зразок завдань до тестової модульної контрольної роботи з теми: „Гравіметричний аналіз”

1. Осадження барій сульфату проводять у присутності хлоридної кислоти. Для яких цілей додають хлоридну кислоту?

- а) для нейтралізації розчину;
- б) для збільшення розчинності осаду в процесі осадження;
- в) для зменшення розчинності осаду.

2. Для гравіметричного визначення Феруму Fe^{3+} -іони осаджують у вигляді гідроксиду. Яка сполука є гравіметричною формою?

- а) Fe_2O_3
- б) $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- в) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- г) Fe
- д) Fe_3O_4 .

3. Для чого при промиванні осаду рекомендується додавати до промивної рідини електроліт?

- а) для зменшення розчинності осаду;
- б) для видалення адсорбованих йонів;

- в) щоб припинити пептизацію аморфних осадів;
- г) для збільшення розчинності осаду.

4. Чому після одержання осаджувальної форми у вигляді кристалічного осаду в гравіметричному аналізі осад залишають на деякий час під маточним розчином?

- а) для десорбції домішок;
- б) для збільшення повноти осадження;
- в) для дозрівання осаду;
- г) для збільшення частинок осаду за рахунок розчинення маленьких кристалів.

5. Для гравіметричного визначення Алюмінію його осаджують у вигляді гідроксиду. Яка сполука є гравіметричною формою?

- а) $Al(OH)_3$
- б) Al_2O_3
- в) $[Al(OH)_6]^{3-}$
- г) Al .

6. Який об'єм розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,03 \text{ г/см}^3$) із масовою часткою розчиненої речовини 5% треба взяти для осадження барій-іонів із розчину, якщо наважка кристалогідрату барій хлориду 0,3664 г. Розрахунки проводити з урахуванням півторакратного надлишку осаджувача.

- а) $0,88 \text{ см}^3$;
- б) $1,16 \text{ см}^3$;
- в) $4,3 \text{ см}^3$;
- г) 10 см^3

7. Яку наважку кристалогідрату барій хлорид–вода (1/2) треба взяти для визначення в ньому вмісту барій-іонів у вигляді кристалічного осаду барій сульфату?

- а) 0,10 г
- б) 0,52 г
- в) 1,56 г
- г) 1,04 г

8. Чому дорівнює рекомендована маса гравіметричної форми для аморфних осадів?

- а) 1,5 г
- б) $0,3 \div 0,5 \text{ г}$
- в) $0,1 \div 0,3 \text{ г}$;
- г) $0,5 \div 1,0 \text{ г}$

Задачі для самостійного розв'язування

1. Розрахувати мінімальну наважку польового шпату з масовою часткою елемента Алюмінію близько 8%, яку необхідно взяти для визначення в ньому діалюміній триоксиду. Розрахунок провести на 0,1 г гравіметричної форми. **В.:** 0,66 г.

2. Обчислити наважку силікату з масовою часткою речовини силіцій(IV) оксиду 21,74%, яку необхідно взяти для одержання прожареного осаду силіцій(IV) оксиду масою 0,0724 г. **В.:** 0,3330 г.

3. При визначенні масової частки Силіцію в мінералі потрібно, щоб маса гравіметричної форми SiO_2 була не більше 0,2 г. Обчисліть наважку мінерала, необхідну для аналізу, якщо в його складі 30% Силіцію. **В.:** 0,3116 г.

4. При визначенні Феруму в зразку солі Мора осадженням у вигляді ферум(III) гідроксиду маса гравіметричної форми Fe_2O_3 повинна бути не більше 0,15 г. Розрахувати масу солі Мора, необхідну для аналізу. **В.:** 0,7367 г.

5. З розчину, що містить йони Аргентуму, Аргентум осадили у вигляді $AgCl$. Маса осаду після висушування рівна 0,4206 г. Обчислити вміст йонів Аргентуму в розчині. **В.:** 0,3165 г.

6. Визначити об'єм 0,1 М розчину хлоридної кислоти з півторакратним надлишком, який необхідно взяти для осадження аргентум-іонів з наважки 0,6 г аргентум нітрату. **В.:** 53 см^3 .

7. Визначити стехіометричний об'єм 0,5 M розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який необхідно взяти для осадження всієї кількості Кальцію з 0,3269 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **В.:** 2,4 см³.

8. Розрахувати об'єм 0,2 M розчину сульфатної кислоти з урахуванням 50%-вого надлишку для осадження барій(2+)-іонів з барій дихлорид-вода(1/2), масою 0,5210 г. **В.:** 16 см³.

9. Обчислити масову частку втрати осаду PbSO_4 масою 0,3000 г при промиванні осаду водою об'ємом 250 см³. **В.:** 3,20%.

10. Осад AgBr промивають водою об'ємом 300 см³. Обчислити масу осаду, яку втрачають за рахунок промивання. **В.:** 0,00004 г.

11. Скільки разів необхідно промити осад речовини порціями промивної рідини по 17,5 см³, щоб зменшити число домішок у 75 разів, якщо осад утримує близько 6 см³ промивної рідини. **В.:** 3 рази.

12. Визначити масову частку кальцій оксиду в абсолютно сухому вапняку, якщо під час аналізу на повітряно-суху речовину встановлено вміст: 64,77% CaO ; 25,1% піску; 10,13% вологи. **В.:** 72,07% CaO .

13. З наважки барій дихлорид-вода(1/2) масою 0,4032 г після осадження дигідроген тетраоксосульфатом і прожарювання осаду одержано BaSO_4 масою 0,3856 г. Обчислити масову частку елементу Барію в аналізованому зразку солі. **В.:** 56,27%.

14. З наважки 0,4267 г сплаву одержано станум діоксид масою 0,2304 г, плюмбум діоксид масою 0,0204 г і плюмбум(II) сульфат масою 0,3245 г. Обчислити масові частки (у %) олова і свинцю в наважці сплаву. **В.:** 42,54%; 56,10%.

15. Для аналізу взяли фосфатне добриво масою 0,4328 г. Маса прожареного осаду магній дифосфату(V) становила 0,1823 г. Обчислити масову частку (у %) дифосфор пентаоксиду у добриві. **В.:** 26,86%.

16. Розрахувати аналітичний множник для визначення FeO , якщо гравіметричною формою є Fe_2O_3 . **В.:** 0,8998.

17. Гравіметричне визначення кальцій карбїду виконано за схемою: $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$. Обчислити аналітичний множник перерахунку гравіметричної форми AgCl на речовину CaC_2 . **В.:** 0,2236.

18. Гравіметричне визначення вмісту Сульфуру виконують за схемою: $\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{CuO}$. Обчислити аналітичний множник перерахунку гравіметричної форми CuO на елемент Сульфур. **В.:** 0,4030.

19. При аналізі речовини, яка містить Магній, Фосфор і Оксиген, було знайдено 36,23% магній оксиду і 63,77% дифосфор пентаоксиду. Яка формула речовини? **В.:** $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

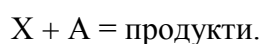
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

Ключові слова і терміни: *титриметричний аналіз, титрування, реверсивне титрування, стандартний розчин, робочий розчин, установочний розчин, титрант, точка еквівалентності, кінцева точка титрування, індикатор, кислотно-основне титрування, окисно-відновне титрування, осаджувальне титрування, комплексометричне титрування, пряме титрування, зворотне титрування, титрування замісника, спосіб окремих наважок, спосіб піпеткування, молярна концентрація речовини у розчині, молярна концентрація речовини еквівалента у розчині, молярна маса речовини еквівалента, титр розчину, титр розчину за аналізованою (визначуваною) речовиною, поправочний коефіцієнт, стандартизація розчину, первинна стандартна речовина, первинний стандартний розчин, вторинний стандартний розчин, фіксанал (стандарт-титр), характеристики стандартного розчину, мірний (вимірювальний) посуд, мірна колба, градуйована піпетка (піпетка з поділками), аліквотна піпетка (піпетка Мора), аліквотний об'єм (аліквота), бюретка, закон еквівалентів, рівнянням матеріального балансу за кількістю речовини еквівалентів.*

Сутність титриметричного аналізу. Вимоги до реакцій, які використовують у титриметричному аналізі

Титриметричний аналіз – кількісний хімічний аналіз, заснований на точному вимірюванні об'єму розчину реагенту точно відомої концентрації, який витрачається в реакції з еквівалентною кількістю речовини, що визначають.

Процес визначення концентрації речовини X поступовим додаванням невеликих кількостей речовини A (у вигляді розчину точно відомої концентрації), при якому забезпечується виявлення стану, коли вся речовина X прореагувала, називається *титруванням*.



Можливий *реверсивний процес титрування* – додавання порціями речовини X (у вигляді розчину невідомої концентрації) до розчину речовини A.

Розчин з точно відомою концентрацією хімічно активної речовини називається *стандартним розчином*. За призначенням стандартні розчини є *робочими*, якщо вони використовуються для визначення вмісту визначуваної речовини у зразку, і *установочними*, якщо вони використовуються для стандартизації, тобто знаходження концентрації речовини у розчині, який стандартизують.

Розчин, який містить хімічно активну речовину і використовується під час проведення титрування, називається *титрантом*. Титрант поміщують у бюретку. Як титрант зазвичай використовують стандартний розчин, тобто розчин з точно відомою концентрацією хімічно активної речовини. При реверсивному титруванні титрантом є розчин речовини, яку визначають.

Момент титрування, коли кількість речовини титранта, яку додали, хімічно еквівалентна кількості речовини, яку титрують, називається *точкою еквівалентності*.

До реакцій, що використовуються в титриметричних методах аналізу, висувають ряд вимог:

1. Достатньо велика швидкість;
2. Необоротність;
3. Стехіометричність, тобто при їх проходженні не повинно виникати побічних реакцій;
4. Можливість фіксування точки еквівалентності.

У тому випадку, коли реакція не задовольняє цим вимогам, для усунення недоліків використовують спеціальні прийоми. Наприклад, швидкість реакції можна збільшити нагріванням, введенням каталізатора, додаванням надлишку реагенту (при зворотному титруванні і титруванні замісника).

Точні об'єми розчинів у титриметричному аналізі відміряють *мірним посудом* – *мірними колбами, піпетками, бюретками*. Кожний вид мірного посуду має цільове призначення. Зокрема, мірні колби призначені для приготування розчинів точних концентрацій за точною наважкою або із фіксаналів. Піпетки призначені для відбирання певного об'єму розчину, бюретки призначені для титрування. Мірні колби калібровані на вливання, піпетки і бюретки – на виливання певного об'єму розчину.

Класифікації методів титриметричного аналізу

Методи титриметричного аналізу класифікують:

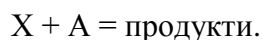
- 1) за типом аналітичної реакції;
- 2) за прийомами виконання операцій (за способами титрування);
- 3) в залежності від способу відбору наважки для титрування.

За типом аналітичної реакції розрізняють:

1. *Кислотно-основне титрування.*
2. *Окисно-відновне титрування.*
3. *Осаджувальне титрування.*
4. *Комплексометричне титрування.*

За прийомами виконання операцій розрізняють *пряме титрування, зворотне титрування і титрування замісника.*

Пряме титрування – безпосереднє титрування розчину речовини X, який аналізують, стандартним розчином речовини A:



Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів *при прямому титруванні* має вигляд:

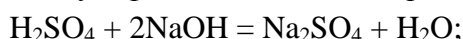
$$n(f_{\text{екв.}}(X)X) = n(f_{\text{екв.}}(A)A).$$

Пряме титрування застосовують у тих випадках, коли основна реакція між речовиною X, яку аналізують, і речовиною A стандартного розчину задовольняє всім вимогам до реакцій у титриметричному аналізі.

Приклад 1.

Написати рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при прямому титруванні сульфатної кислоти стандартним розчином натрій гідроксиду.

Рівняння реакції взаємодії сульфатної кислоти з натрій гідроксидом:

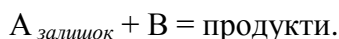
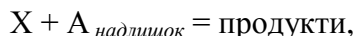


$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2; f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1.$$

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при визначенні сульфатної кислоти титруванням стандартним розчином натрій гідроксиду має вигляд;

$$n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH}).$$

Зворотне титрування (обернене титрування, титрування залишку) – титрування залишку першого стандартного розчину речовини А, який доданий до розчину, що аналізують, другим стандартним розчином, який містить речовину В:

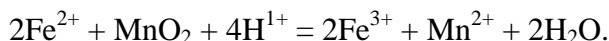


При зворотному титруванні використовують два титранта А і В. Тому рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів набуває такого вигляду:

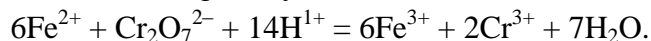
$$n(f_{\text{екв.}}(X)X) = n(f_{\text{екв.}}(A)A) - n(f_{\text{екв.}}(B)B).$$

Приклад 2.

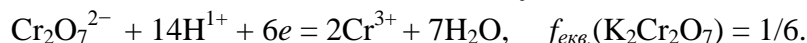
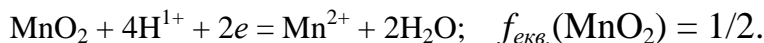
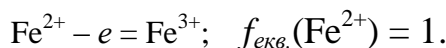
Пряме титрування манган діоксиду розчином ферум(II) сульфату неможливо через малу швидкість реакції:



Тому застосовують **зворотне титрування**. Наважку манган діоксиду обробляють стандартним розчином ферум(II) сульфату, взятим з наперед відомим надлишком, і нагрівають до повного закінчення реакції. Залишок Fe^{2+} -іонів відтитровують стандартним розчином дикалій дихромату:



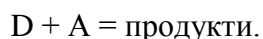
Йонно-молекулярні рівняння напівреакцій окиснення йонів Fe^{2+} , відновлення манган діоксиду і йонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ мають вигляд:



Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при визначенні манган діоксиду зворотним титруванням набуває такого вигляду:

$$n(1/2 \text{MnO}_2) = n(\text{Fe}^{2+}) - n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7).$$

Титрування замісника – титрування, при якому речовина X, яку аналізують, безпосередньо не взаємодіє з титрантом, а заміщується еквівалентною кількістю іншої речовини, наприклад D, яку титрують стандартним розчином речовини А:

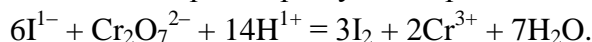


Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при титруванні замісника має вигляд:

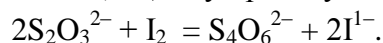
$$n(f_{\text{екв.}}(X)X) = n(f_{\text{екв.}}(A)A).$$

Приклад 3.

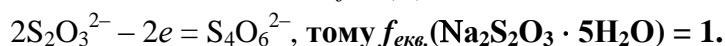
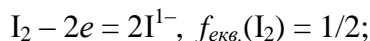
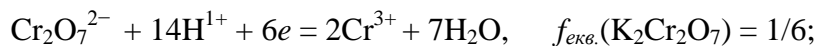
Взаємодія дихромат- і тіосульфат-іонів проходить нестехіометрично. Тому, при визначенні дихромат-іонів до розчину, який містить $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -іони, додають допоміжний розчин калій йодиду, який стехіометрично реагує з дихромат-іонами:



Йод, який виділився в кількості, еквівалентній дихромат-іонам, відтитровують розчином динатрій тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Цьому процесу відповідає рівняння:



Йонно-молекулярні рівняння напівреакцій відновлення дихромат-іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, йоду I_2 і окиснення тіосульфат-іонів $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ і відповідні фактори еквівалентності мають вигляд:



Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при визначенні дихромат-іонів титруванням замісника має вигляд:

$$n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2 \text{ I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}),$$

$$\text{або } n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

Як видно з наведених прикладів, *зворотне титрування та титрування замісника застосовують у тих випадках, коли основна реакція між речовиною X, яку аналізують, і речовиною А стандартного розчину не задовольняє вимогам до реакцій у титриметричному аналізі* (наприклад, реакція проходить з низькою швидкістю, як в **прикладі 2**, або нестехіометрично, як в **прикладі 3**).

У залежності від способу відбору наважки для титрування розрізняють **спосіб окремих наважок і спосіб піпеткування**. У **спосібі окремих наважок** наважку речовини ($m(X)$) переносять у колбу для титрування, розчиняють у довільному об'ємі розчинника і титрують.

У **спосібі піпеткування** більшу наважку речовини ($m(X)$) розчиняють у мірній колбі певної місткості ($V_{\text{м.к.}}$); для кожного титрування відбирають піпеткою порцію розчину – *аліквотний об'єм* (V^a), тобто частину наважки, що дорівнює $m(X) \cdot V^a / V_{\text{м.к.}}$.

Піпеткування замінює декілька зважувань більш простим, але менш точним прийомом – відбором аліквотних об'ємів. *Спосіб піпеткування застосовують у тих випадках, коли розрахована маса окремої наважки мала (менше ніж 0,1 г) і тому похибка зважування буде більша, ніж допустима. При розрахунку наважки слід брати до уваги що максимальний об'єм, який витрачається на титрування, не повинен перевищувати об'єму бюретки (25 або 50 см³).*

Приклад 4.

Розрахувати наважку первинної стандартної речовини натрій карбонату, необхідну для стандартизації розчину хлоридної кислоти, щоб на титрування її до карбонатної кислоти (з індикатором метиловим оранжевим) було витрачено не більш ніж 25 см³ приблизно 0,2 M розчину хлоридної кислоти.

Дано:

$$c(\text{HCl}) \approx 0,2 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{HCl}) = 25,00 \text{ см}^3$$

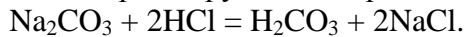
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$$

Дані з довідника:

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

1. Рівняння реакції, яка проходить при титруванні хлоридної кислоти:



$$f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2.$$

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при прямому титруванні за способом окремих наважок має вигляд:

$$n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}).$$

2. Яка наважка натрій карбонату?

Розкриваючи ліву частину рівняння через масу наважки і молярну масу речовини еквівалента Na_2CO_3 , а праву – через молярну концентрацію і об'єм хлоридної кислоти, отримуємо формулу для розрахунку наважки Na_2CO_3 :

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}.$$

$$\text{Звідси } m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000}.$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \cdot 25,00 \cdot 53,00/1000 = 0,265 \text{ (г)}.$$

Наважку обчислюють приблизно, а зважують із аналітичною точністю (звичайно 0,0001 г).

Відповідь: 0,265 г.

Приклад 5.

Яку наважку бурштинової (янтарної) кислоти ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) необхідно взяти для стандартизації розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією приблизно 0,4 моль/дм³ методом окремих наважок, щоб на титрування розчину янтарної кислоти було витрачено розчину натрій гідроксиду, який стандартизують, не більше 25,00 см³?

Дано:

$$c(\text{NaOH}) \approx 0,4 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{NaOH розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) - ?$$

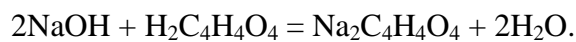
Дані з довідника:

$$M(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 118,089 \text{ г/моль}.$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності натрій гідроксиду, бурштинової кислоти та молярна маса речовини еквівалента бурштинової кислоти ?

Рівняння реакції взаємодії натрій гідроксиду з бурштиновою кислотою:



$$f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4);$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 1/2 \cdot 118,089 = 59,045 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яку кількість речовини натрій гідроксиду було витрачено?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів:

$$n(\text{NaOH}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4);$$

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH розч.});$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,4 \cdot 0,025 = 0,01 \text{ (моль)}.$$

3. Яка наважка бурштинової кислоти ?

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = n(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ моль.}$$

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)};$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4);$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 0,01 \cdot 59,045 = 0,590 \text{ (г).}$$

Відповідь: $m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 0,5905 \text{ г.}$

Приклад 6.

Обчислити наважку первинної стандартної речовини оксалатна кислота–вода(1/2), яку необхідно взяти для приготування 250,0 см³ розчину, щоб при титруванні 25,00 см³ цього розчину витрачалось не більше 25,00 см³ приблизно 0,1 М розчину натрій гідроксиду.

Дано:

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \approx 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$V(\text{NaOH розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V^a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O розч.}) = 25,00 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{м.к.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O розч.}) = 250,0 \text{ см}^3$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - ?$$

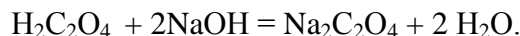
Дані з довідника:

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,066 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

1. Який фактор еквівалентності оксалатної кислоти?

Рівняння реакції, яка проходить при титруванні оксалатної кислоти розчином натрій гідроксиду:



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2; \quad f_{\text{екв.}}(\text{NaOH}) = 1; \quad M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 63,033 \text{ г/моль.}$$

2. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при прямому титруванні за способом піпеткування має вигляд:

$$n(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{NaOH}).$$

Розкриваючи ліву частину рівняння через масу наважки і молярну масу речовини еквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а праву – через молярну концентрацію і об'єм натрій гідроксиду, аліквотний об'єм оксалатної кислоти і об'єм мірної колби, отримаємо формулу для розрахунку наважки $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O розч.})}{V^a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O розч.})}.$$

Звідси

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O розч.})}{V^a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O розч.})}.$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1 \cdot 25,00 \cdot 63,033}{1000} \cdot \frac{250,0}{25,00} = 1,576 \text{ (г).}$$

Відповідь: 1,576 г.

Способи вираження кількісного складу розчинів у титриметричному аналізі

Основним способом вираження концентрації розчинів у відповідності до вимог Міжнародної системи одиниць фізичних величин (СІ) є *молярна концентрація* ($c(X)$).

Молярна концентрація речовини X у розчині – це відношення кількості речовини X (моль) до об'єму даного розчину (дм^3).

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(X \text{ розч.})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(X \text{ розч.})}, \text{ моль/дм}^3.$$

Приклад 7.

Молярна концентрація гідроген хлориду у розчині дорівнює $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Можливі такі форми запису: а) $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$; б) $0,1 \text{ M розчин HCl}$; в) $0,1 \text{ M HCl}$.

Не рекомендується застосовувати такі форми запису: $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ M}$; $c(\text{HCl}) = 0,1$.

У титриметричному аналізі зручним для розрахунків є вираження концентрації розчинів через *молярну концентрацію речовини еквівалента* $c(f_{\text{екв.}}(X)X)$.

Молярна концентрація речовини еквівалента у розчині (нормальна концентрація) – це відношення кількості речовини еквівалента у розчині (моль) до об'єму цього розчину (дм^3).

$$c(f_{\text{екв.}}(X)X) = \frac{n(f_{\text{екв.}}(X)X)}{V(X \text{ розч.})}, \text{ моль/дм}^3.$$

Допускається замість позначення одиниць вимірювання моль/дм^3 при вказуванні молярної концентрації речовини еквівалента писати скорочення “н.” або “N”.

Приклад 8.

Молярна концентрація речовини еквівалента дигідроген сульфату у розчині дорівнює 1 моль/дм^3 . Можливі такі форми запису: а) $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$; б) $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/л}$; в) $1 \text{ н. розчин H}_2\text{SO}_4$; г) $1\text{N розчин H}_2\text{SO}_4$; д) $1 \text{ н. H}_2\text{SO}_4$; е) $1\text{N H}_2\text{SO}_4$. **Не рекомендовані такі форми запису: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ н.}$; $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$.** Також не рекомендується вживати термін „нормальність розчину” замість терміну „нормальная концентрація розчину”.

Співвідношення між молярною концентрацією та молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині:

$$c(X) = f_{\text{екв.}}(X) \cdot c(f_{\text{екв.}}(X)X);$$

$$c(f_{\text{екв.}}(X)X) = \frac{c(X)}{f_{\text{екв.}}(X)},$$

тобто *молярна концентрація речовини еквівалента у розчині завжди більша або рівна молярній*, тому що $f_{\text{екв.}}(X) \leq 1$.

У тих випадках, коли фактор еквівалентності дорівнює одиниці, використовувати термін „нормальная концентрація” або „молярна концентрація речовини еквівалента” не рекомендується. У таких випадках слід користуватися терміном „молярная концентрація”.

Молярну концентрацію речовини еквівалента у розчині $c(f_{\text{екв.}}(A)A)$ можна розрахувати через масову частку речовини A у розчині $w(\%)(A)$ наступним чином:

$$c(f_{\text{екв.}}(A)A) = \frac{w(\%)(A) \cdot 10 \cdot \rho(A \text{ розч.})}{M(f_{\text{екв.}}(A)A)}, \text{ моль/дм}^3,$$

де $\rho(A \text{ розч.})$ – густина цього розчину.

У титриметричному аналізі для вираження кількісного складу *стандартних* розчинів використовують також такі фізичні величини як *титр розчину* і *титр розчину за аналізованою (або визначуваною) речовиною*.

Титр розчину речовини А (позначення $T(A)$) – це маса речовини $m(A)$ (г), яка міститься в одному кубічному сантиметрі (або в одному мілілітрі) стандартного розчину.

$$T(A) = \frac{m(A)}{V(A \text{ розч.})}, \text{ г/см}^3 \text{ або г/мл.}$$

Титр розчину пов'язаний з молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині співвідношенням:

$$c(f_{\text{екв.}}(A)A) = \frac{T(A) \cdot 1000}{M(f_{\text{екв.}}(A)A)}.$$

Титр розчину за аналізованою (визначуваною) речовиною ($T(A/X)$) – це маса визначуваної речовини X (г), яка еквівалентна масі речовини A , що міститься в 1 см^3 (1 мл) розчину титранта. Іншими словами, $T(A/X)$ показує, яка маса речовини X , що аналізують, реагує з 1 см^3 розчину титранта A .

Приклад 9.

$T(\text{HCl}/\text{CaCO}_3) = 0,008543 \text{ г/см}^3$. Це означає, що 1 см^3 стандартного розчину хлоридної кислоти реагує з $0,008543 \text{ г}$ кальцій карбонату. Такий “похідний” титр зручний при серійних аналізах для розрахунку маси визначуваної речовини $m(X)$ у пробах, які аналізують, за формулою:

$$m(X) = T(A/X) \cdot V(A \text{ розч.}),$$

де $V(A \text{ розч.})$ – об'єм розчину титранта A , який витрачають на титрування проби.

Титр розчину за визначуваною речовиною можна розрахувати, якщо відомий титр стандартного розчину $T(A)$:

$$T(A/X) = \frac{T(A) \cdot M(f_{\text{екв.}}(X)X)}{M(f_{\text{екв.}}(A)A)},$$

або якщо відома молярна концентрація речовини еквівалента стандартного розчину $c(f_{\text{екв.}}(A)A)$:

$$T(A/X) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(A)A) \cdot M(f_{\text{екв.}}(X)X)}{1000}.$$

Таким чином, між різними фізичними величинами, які характеризують кількісний склад розчину, існують прості співвідношення, які дозволяють легко переходити від одних величин до інших.

Приклад 10.

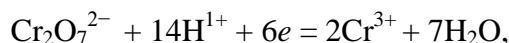
$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,004650 \text{ г/см}^3$. Яка молярна концентрація речовини еквівалента дикалій дихромату в розчині для реакції відновлення калій дихромату до хром(III) хлориду?

Дано:
 $T(K_2Cr_2O_7) = 0,004650 \text{ г/см}^3$
 $c(f_{екв.}(K_2Cr_2O_7) K_2Cr_2O_7) - ?$

Дані з довідника:
 $M(K_2Cr_2O_7) = 294,185 \text{ г/моль}$

Розв'язування:

1. Йонно-молекулярне рівняння напівреакції відновлення іонів $Cr_2O_7^{2-}$ має вигляд:



тому $f_{екв.}(K_2Cr_2O_7) = 1/6$, $M(1/6K_2Cr_2O_7) = 49,03 \text{ г/моль}$.

2. Яка молярна концентрація речовини еквівалента дикалій дихромату?

$$c(f_{екв.}(A)A) = \frac{T(A) \cdot 1000}{M(f_{екв.}(A)A)}.$$

$$c(1/6K_2Cr_2O_7) = \frac{T(K_2Cr_2O_7) \cdot 1000}{M(1/6K_2Cr_2O_7)} = \frac{0,004650 \cdot 1000}{49,03} = 0,09484 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: 0,09484 моль/дм³.

Приклад 11.

Для стандартизації розчину хлоридної кислоти з наважки динатрій карбонату масою 0,2500 г був приготовлений стандартний розчин об'ємом 50,00 см³. Розрахувати молярну концентрацію речовини еквівалента динатрій карбонату в розчині, титр розчину динатрій карбонату, титр стандартного розчину динатрій карбонату за визначуваною речовиною гідроген хлоридом.

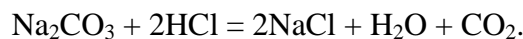
Дано:
 $m(Na_2CO_3) = 0,2500 \text{ г}$
 $V(Na_2CO_3 \text{ розч.}) = 50,00 \text{ см}^3$
 $c(f_{екв.}(Na_2CO_3)Na_2CO_3) - ?$
 $T(Na_2CO_3) - ?$
 $T(Na_2CO_3/HCl) - ?$

Дані з довідника:
 $M(Na_2CO_3) = 105,989 \text{ г/моль};$
 $M(HCl) = 36,461 \text{ г/моль}.$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності гідроген хлориду, динатрій карбонату та молярна маса речовини еквівалента динатрій карбонату ?

Рівняння реакції взаємодії динатрій карбонату з гідроген хлоридом:



$$f_{екв.}(HCl) = 1; \quad f_{екв.}(Na_2CO_3) = 1/2;$$

$$M(1/2Na_2CO_3) = f_{екв.}(Na_2CO_3) \cdot M(Na_2CO_3);$$

$$M(1/2Na_2CO_3) = 1/2 \cdot 105,989 = 52,995 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка кількість речовини еквівалента динатрій карбонату?

$$n(1/2Na_2CO_3) = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(1/2Na_2CO_3)};$$

$$n(1/2Na_2CO_3) = \frac{0,2500}{52,995} = 0,004717 \text{ (моль)}.$$

3. Яка молярна концентрація речовини еквівалента динатрій карбонату?

$$c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ розч.})};$$
$$c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,004717}{0,05000} = 0,09435 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

4. Який титр розчину динатрій карбонату?

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000};$$
$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,09435 \cdot 52,995}{1000} = 0,005000 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

5. Який титр стандартного розчину динатрій карбонату за визначуваною речовиною гідроген хлоридом ?

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{HCl})}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)};$$
$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = \frac{0,005000 \cdot 36,461}{52,995} = 0,003440 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,09435$ моль/дм³;

$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,005000$ г/см³;

$T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,003440$ г/см³.

Відношення практичної (справжньої) молярної концентрації речовини еквівалента у розчині до теоретичної, що показує відхилення практичної концентрації стандартного розчину від теоретичного значення, вираженого округленим десятковим дробом, називається *поправочним коефіцієнтом K*:

$$K = \frac{c(f_{\text{екв.}}(A)A)_{\text{практ.}}}{c(f_{\text{екв.}}(A)A)_{\text{теор.}}}$$

Приклад 12.

З концентрованого розчину речовини сульфатної(VI) кислоти приготували розчин з молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині 0,1000 моль/дм³, а в результаті стандартизації цього розчину встановили, що молярна концентрація речовини еквівалента сульфатної(VI) кислоти у розчині дорівнює 0,1187 моль/дм³, тоді:

$$K(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{практ.}}}{c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{теор.}}} = \frac{0,1187}{0,1000} = 1,187.$$

Таким чином, поправочний коефіцієнт показує, у скільки разів даний розчин більш концентрований або більш розбавлений, ніж розчин точно вказаної молярної концентрації речовини еквівалента.

Для зручності розрахунків при серійних аналізах проб молярну концентрацію речовини еквівалента виражають через теоретичну (округленим десятковим дробом) з поправочним коефіцієнтом (*K*).

Приклад 13.

Молярна концентрація речовини гідроген хлориду у розчині дорівнює 0,1000 моль/дм³ ($K = 0,9850$). Це означає, що практична молярна концентрація речовини гідроген хлориду у розчині менше теоретичної і дорівнює:

$$c(\text{HCl})_{\text{практ.}} = K \cdot c(\text{HCl})_{\text{теор.}} = 0,9850 \cdot 0,1000 = 0,09850 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Будь-який стандартний розчин повинен мати три *характеристики*:

- молярну концентрацію речовини еквівалента у розчині ($c(f_{\text{екв.}}(\text{A})\text{A})$);
- титр розчину речовини А ($T(\text{A})$);
- поправочний коефіцієнт ($K(\text{A})$).

Молярну концентрацію речовини еквівалента, поправочний коефіцієнт, титр розчину та титр розчину за визначуваною речовиною виражають *чотирма* значущими цифрами. Наприклад, $c(\text{KOH})_{\text{практ.}} = 0,1000$ моль/дм³, $K(\text{KOH}) = 1,000$, $T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004904$ г/см³. **Нулі, які стоять попереду десяткового дробу, не є значущими.**

Способи приготування стандартних розчинів у титриметричному аналізі

Стандартний розчин можна приготувати розчиненням *точної наважки первинної стандартної речовини* та розведенням одержаного розчину в мірній колбі до певного об'єму. Такі стандартні розчини ще називають *розчинами з приготуванням титром*.

Первинна стандартна речовина – речовина високої чистоти, яку використовують у стехіометричних реакціях для встановлення концентрації титранта або для приготування розчинів з точно відомою концентрацією.

Первинні стандартні речовини мають задовольняти наступні вимоги:

1. Бути хімічно чистими, тобто не містити сторонніх домішок;
2. Склад речовини має строго відповідати хімічній формулі;
3. Речовина має бути стійкою при зберіганні на повітрі та в розчині;
4. Бажано велика молярна маса речовини еквівалента, тоді відносна похибка при взятті наважки буде мінімальною.

Як первинні стандартні речовини в кислотно-основному титруванні використовують $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – динатрій гептаоксотетраборат-вода (1/10), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – оксалатну кислоту (дигідроген оксалат-вода (1/2)), Na_2CO_3 – динатрій карбонат, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – динатрій оксалат, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ – бурштинову (янтарну) кислоту.

Стандартний розчин, який готують з первинної стандартної речовини, називають *первинним стандартним розчином*. Концентрацію цього розчину розраховують виходячи з маси первинної стандартної речовини та об'єму розчину, який приготували.

$$T(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{V(\text{A розч.})}, \text{ г/см}^3 \text{ або г/мл};$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{A})\text{A}) = \frac{m(\text{A}) \cdot 1000}{M(f_{\text{екв.}}(\text{A})\text{A}) \cdot V(\text{A розч.})} = \frac{T(\text{A}) \cdot 1000}{M(f_{\text{екв.}}(\text{A})\text{A})}, \text{ моль/дм}^3.$$

Приклад 14.

Наважку „х.ч.” заліза масою 2,8120 г розчинили у хлоридної кислоті в мірній колбі об'ємом 500,0 см³. Знайти титр приготовленого розчину Феруму ($T(\text{Fe}^{2+})$).

Дано:

$$m(\text{Fe}) = 2,8120 \text{ г}$$

$$V_{\text{м.к.}}(\text{Fe}^{2+} \text{ розч.}) = 500,0 \text{ см}^3$$

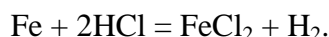
$$T(\text{Fe}^{2+}) - ?$$

Дані з довідника:

$$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

1. Рівняння реакції, яка проходить при розчиненні заліза у хлоридної кислоти:



2. Який титр приготовленого розчину Феруму?

$$T(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{V(\text{A розч.})}, \text{ г/см}^3.$$

$$T(\text{Fe}^{2+}) = m(\text{Fe})/V(\text{Fe}^{2+} \text{ розч.}) = 2,8120 \text{ г} : 500,0 \text{ см}^3 = 0,005624 \text{ г/ см}^3.$$

Відповідь: 0,005624 г/ см³.

Первинні стандартні розчини використовують, як правило, для стандартизації розчинів (для встановлення концентрації титрантів) і у ряді випадків – для визначення вмісту визначуваної речовини (під час одиничних аналізів).

Не завжди вдається приготувати стандартні розчини за точною наважкою, тому що багато речовин, які використовують для приготування робочих розчинів в титриметричному аналізі, не відповідають вимогам до стандартних речовин. Наприклад, натрій гідроксид відрізняється великою гігроскопічністю і хімічно взаємодіє з карбон(IV) оксидом повітря, динатрій тіосульфат-вода(1/5) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) втрачає кристалізаційну воду, калій манганат(VII) частково розкладається при зберіганні, хлоридна і сульфатна кислоти – леткі. Тому, для виготовлення стандартних розчинів цих речовин використовують інший спосіб: спочатку готують розчин приблизної концентрації, а потім встановлюють точну концентрацію (тобто стандартизують). *Стандартизація розчину* – знаходження концентрації речовини у розчині, яка виражається кількістю речовини еквівалента, тобто знаходження молярної концентрації речовини еквівалента ($c(f_{\text{екв.}}(\text{X})\text{X})$). Як правило, стандартизацію проводять реверсивним титруванням, тобто шляхом титрування відомої кількості стандартної речовини розчином, який стандартизують.

Для розчинів, стандартизованих способом піпеткування, молярну концентрацію речовини еквівалента та титр розчину можна визначити за формулами:

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{X})\text{X}) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(\text{A})\text{A}) \cdot V^a(\text{A розч.})}{V(\text{X розч.})};$$

$$T(\text{X}) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(\text{X})\text{X}) \cdot M(f_{\text{екв.}}(\text{X})\text{X})}{1000}.$$

Розчин, концентрацію якого знаходять шляхом стандартизації, називають *вторинним стандартним розчином*. Вторинні стандартні розчини ще називають *стандартизованими розчинами* або *розчинами з установленим титром*.

Приклад 15.

Для стандартизації розчину хлоридної кислоти наважку первинної стандартної речовини динатрій тетраборат–вода(1/10) масою 3,6227 г розчинили в мірній колбі місткістю 200,0 см³ і довели водою до риски. На титрування 20,00 см³ цього розчину витрачено 19,50 см³ розчину хлоридної кислоти. Обчислити молярну концентрацію стандартизованого розчину хлоридної кислоти.

Дано:

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= 3,6227 \text{ г} \\ V_{\text{м.к.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) &= 200,0 \text{ см}^3 \\ V^a(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) &= 20,00 \text{ см}^3 \\ V(\text{HCl}) &= 19,50 \text{ см}^3 \end{aligned}$$

$$c(f_{\text{екв.}}(\text{HCl})\text{HCl}) = ?$$

Дані з довідника:

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

1. Які фактори еквівалентності гідроген хлориду, динатрій тетраборат–вода(1/10) та молярна маса речовини еквівалента динатрій тетраборат–вода(1/10)?

Рівняння реакції взаємодії динатрій тетраборату з гідроген хлоридом:



$$f_{\text{екв.}}(\text{HCl}) = 1; \quad f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2;$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O});$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 381,37 = 190,685 \text{ (г/моль)}.$$

2. Яка кількість речовини еквівалента динатрій тетраборат–вода(1/10) у наважці?

$$n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})};$$

$$n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{3,6227}{190,685} = 0,01900 \text{ (моль)}.$$

3. Яка молярна концентрація речовини еквівалента динатрій тетраборат–вода(1/10) у розчині?

$$c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{1000}{V_{\text{м.к.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ розч.})};$$

$$c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,01900 \cdot 1000/200,0 = 0,09500 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

3. Яка молярна концентрація розчину хлоридної кислоти?

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при прямому титруванні має вигляд:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HCl}).$$

Розкриваючи праву частину рівняння через молярну концентрацію речовини еквівалента динатрій тетраборат–вода(1/10) і об'єм аліквоти розчину динатрій тетраборат–вода(1/10), а ліву частину рівняння через молярну концентрацію і об'єм хлоридної кислоти, отримаємо формулу для розрахунку молярної концентрації розчину хлоридної кислоти:

$$c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V^a(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}).$$

Звідси:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V^a(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O розч.})}{V(\text{HCl})}$$

$$c(\text{HCl}) = 0,09500 \cdot 20,00/19,50 = 0,09744 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Відповідь: 0,09744 моль/дм³.

Вторинні стандартні розчини використовують, в основному, як робочі розчини, тобто для визначення вмісту визначуваної речовини, та іноді – для стандартизації. Наприклад, для стандартизації розчину натрій гідроксиду в кислотно-основному титруванні можна використовувати вторинний стандартний розчин хлоридної кислоти, який стандартизували за речовиною динатрій гептаоксотетраборат-вода (1/10) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

У практиці титриметричного аналізу стандартні розчини готують також з фіксаналів. *Фіксанал (стандарт-титр)* – ампула, яка містить, як правило, 0,1 моль речовини еквівалента у вигляді розчину або у твердому стані. Фіксанал використовують, як правило, для приготування 1 дм³ розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині 0,1000 моль/дм³ (або для приготування 0,5 дм³ розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині 0,2000 моль/дм³,).

Приклад 16.

Яка молярна концентрація речовини еквівалента і титр розчину сульфатної кислоти, приготовленого із фіксаналу, якщо ампула містить 0,1000 моль еквівалента сульфатної кислоти ($f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$) і об'єм мірної колби 500,0 см³.

Дано:

$$n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1000 \text{ моль}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 500,0 \text{ см}^3$$

$$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

Дані з довідника:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,07 \text{ г/моль}$$

Розв'язування:

1. Яка молярна концентрація речовини еквівалента розчину сульфатної кислоти?

$$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{V_{\text{м.к.}}(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.})} = \frac{0,1000 \cdot 1000}{500,0} = 0,2000 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

2. Яка молярна маса речовини еквівалента сульфатної кислоти?

$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2; M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,035 \text{ г/моль}.$$

3. Який титр приготовленого розчину сульфатної кислоти?

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} = \frac{0,2000 \cdot 49,035}{1000} = 0,009807 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Відповідь: 0,2000 моль/дм³; 0,009807 г/см³.

Стандартні розчини, які виготовлені з фіксаналу, використовують, для стандартизації робочих розчинів і рідко – для визначення вмісту визначуваної речовини (під час одиничних аналізів).

Обчислення результатів титриметричного аналізу

В основу всіх розрахунків в титриметричному аналізі покладено **закон еквівалентів**: відношення мас реагуючих речовин прямо пропорційне відношенню їх молярних мас речовин еквівалентів:

$$\frac{m(X)}{m(A)} = \frac{M(f_{\text{екв.}}(X)X)}{M(f_{\text{екв.}}(A)A)}.$$

Звідси:
$$\frac{m(X)}{M(f_{\text{екв.}}(X)X)} = \frac{m(A)}{M(f_{\text{екв.}}(A)A)} \quad \text{і}$$

$$n(f_{\text{екв.}}(X)X) = n(f_{\text{екв.}}(A)A),$$

тобто в момент еквівалентності в хімічній реакції, яка проходить до кінця, кількість речовини еквівалента X дорівнює кількості речовини еквівалента А стандартного розчину. Рівняння

$$n(f_{\text{екв.}}(X)X) = n(f_{\text{екв.}}(A)A),$$

виведене нами із закону еквівалентів, називають *рівнянням матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів*.

Всі розрахунки в титриметричному аналізі проводять у такій послідовності:

- 1. Складають рівняння реакцій, які проходять при аналізі.**
- 2. За рівняннями реакцій визначають фактори еквівалентності, еквіваленти та молярні маси речовин еквівалентів.**
- 3. Записують рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів.**
- 4. Використовуючи рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів та інші формули, які встановлюють взаємозв'язок між фізичними величинами і використовуються в розрахунках, проводять розрахунок вмісту речовини, що визначають.**

Вміст визначуваної речовини може бути виражений через відповідні концентрації, в одиницях маси, кількістю визначуваного компонента (моль) або масовою часткою визначуваного компонента в зразку.

Обчислення вмісту визначуваної речовини залежить від способу титрування (пряме, зворотне титрування або титрування замісника), від способу відбору наважки для титрування (спосіб окремих наважок або спосіб піпеткування) та від способу вираження кількісного складу стандартного розчину (молярна концентрація речовини еквівалента у розчині, титр розчину речовини або титр розчину за визначуваною речовиною).

Приклади обчислення вмісту визначуваної речовини при прямому титруванні, зворотному титруванні та титруванні замісника наведені в посібнику [2]: Мінаєва В. О., Нінова Т. С., Шафорост Ю. А. Аналітична хімія. Титриметричний аналіз. – Черкаси : Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2010. – 456 с.

**Контрольні питання з теми
„Загальна характеристика титриметричного аналізу”**

1. На чому заснований титриметричний аналіз?
2. Дайте визначення поняттям: титрування, титрант, точка еквівалентності, кінцева точка титрування.
3. Чи обов'язкове співпадання точки еквівалентності та кінцевої точки титрування?
4. Сформулюйте вимоги до реакцій в титриметричному аналізі.
5. Як класифікують методи титриметричного аналізу за типом аналітичної реакції?
6. Як класифікують методи титриметричного аналізу за прийомами виконання операцій (за способами титрування)?
7. У яких випадках застосовують зворотне титрування та титрування замісника?
8. Як класифікують методи титриметричного аналізу в залежності від способу відбору наважки для титрування?
9. Як називається спосіб титрування, при якому наважку зразку розчиняють у мірній колбі, доводять об'єм одержаного розчину до риски, піпеткою беруть аліквотну частину розчину та титрують?
10. Як називається спосіб титрування, при якому наважку зразку розчиняють у колбі для титрування в довільному об'ємі розчинника і весь розчин титрують?
11. Дайте визначення поняттям: еквівалент речовини, фактор еквівалентності речовини, молярна маса речовини еквівалента, кількість речовини та кількість речовини еквівалента. Вкажіть їхні позначення.
12. Як визначають еквівалент речовини в кислотно-основних реакціях, у реакціях осадження, в окисно-відновних реакціях, у реакціях комплексоутворення?
13. Як визначають еквівалент речовини в реакціях комплексоутворення за участю динатрієвої солі етилендіамінтетрацетатної кислоти?
14. Які способи вираження концентрації розчинів використовують в титриметричному аналізі?
15. Сформулюйте закон еквівалентів і дайте його математичний запис.
16. Що називають титром розчину та титром розчину за визначуваною речовиною? Який між ними зв'язок?
17. Що означає вираз $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}) = 0,05945 \text{ г/см}^3$?
18. Як пов'язаний титр розчину з молярною концентрацією речовини еквівалента у розчині?
19. Як називається величина, яка показує співвідношення між практичною молярною концентрацією речовини еквівалента в розчині та теоретично заданою?
20. Що означає запис: молярна концентрація речовини еквівалента дигідроген сульфату(VI) у розчині дорівнює $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ ($K = 1,1359$)?
21. Дайте визначення поняттям: стандартний розчин, первинна стандартна речовина, первинний стандартний розчин, стандарт-титр.
22. Назвіть способи приготування стандартних розчинів.
23. Яким вимогам мають відповідати стандартні речовини?
24. Як класифікують стандартні розчини за призначенням?

25. Як записується рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при прямому, зворотному титруванні та титруванні замісника?
26. Які способи вираження вмісту визначуваної речовини використовують у титриметричному аналізі?
27. Як обрахувати молярну концентрацію речовини еквівалента в розчині та практичну масу речовини у наважці зразка, який аналізують, якщо титриметричний аналіз виконаний прямим титруванням або титруванням замісника методом піпеткування?
28. Як обрахувати практичну масу речовини у наважці зразка, який аналізують, якщо титриметричний аналіз виконаний прямим титруванням або титруванням замісника методом окремих наважок?
29. Як обрахувати молярну концентрацію речовини еквівалента в розчині та практичну масу речовини у наважці зразка, який аналізують, якщо титриметричний аналіз виконаний зворотним титруванням методом піпеткування?
30. Як обрахувати практичну масу речовини у наважці зразка, який аналізують, якщо титриметричний аналіз виконаний зворотним титруванням методом окремих наважок?

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №3

Тема: „Загальна характеристика титриметричного аналізу”

Мета: ознайомитися з сутністю титриметричного аналізу, набути вміння проводити обчислення у титриметричному аналізі.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Сутність титриметричного аналізу, порівняння його з гравіметричним аналізом.
2. Вимоги до реакцій, які використовуються в титриметричному аналізі.
3. Класифікація методів титриметричного аналізу.
4. Вирази кількісного складу розчинів у титриметричному аналізі.
5. Залежність еквівалента речовини від характеру реакції.
6. Стандартні і стандартизовані розчини, вимоги які висуваються до первинних стандартних речовин.
7. Обчислення в титриметричному аналізі.

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з теми „Загальна характеристика титриметричного аналізу” [2].
2. Робота з підручником: [3, с. 12–40].
3. Опрацювати тестові завдання з теми „Загальна характеристика титриметричного аналізу” [7, с. 21–32].
4. Розв’язати задачі відповідно варіанту з тем „Приготування розчинів”, „Вирази кількісного складу розчинів у титриметричному аналізі”.
5. Дати відповіді на контрольні питання з теми „Загальна характеристика титриметричного аналізу”.

**Задачі для самостійного розв'язування з тем:
„Приготування розчинів”, „Вираження кількісного складу розчинів у
титриметричному аналізі”**

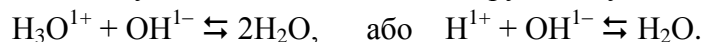
№ ва- ріанту	Збірник задач		№ ва- ріанту	Збірник задач		№ ва- ріанту	Збірник задач	
	[4]	[5]		[4]	[5]		[4]	[5]
1	529, 611	360, 391	6	546, 617	365, 387	11	552, 616	359, 380
2	530, 612	361, 390	7	547, 618	366, 384	12	582, 615	358, 379
3	531, 613	362, 389	8	548, 619	367, 383	13	599, 613	357, 358
4	532, 615	363, 388	9	549, 620	368, 382	14	602, 612	360, 391
5	534, 616	364, 386	10	550, 621	369, 381	15	607, 611	361, 390

КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Ключові слова і терміни: *кисотно-основне титрування, робочі розчини кислотного-основного титрування, ацидиметрія, алкаліметрія, первинні стандартні речовини в кислотного-основному титруванні, кислотного-основні індикатори, йонна теорія індикаторів, хромофорна теорія індикаторів, бензоїдно-хіноїдна таутомерія, хромофори, ауксохроми, йонно-хромофорна теорія індикаторів, інтервал переходу забарвлення індикатору, показник титрування, крива титрування, точка еквівалентності, кінцева точка титрування, стрибок титрування, вибір індикатору за кривими титрування, індикаторна похибка титрування, карбонатна твердість води, формальдегідний метод визначення солей амонію, метод К'ельдаля.*

Загальна характеристика методу кислотного-основного титрування

Основна реакція методу кислотного-основного титрування у водних розчинах:



Робочими розчинами методу кислотного-основного титрування є стандартні розчини сильних кислот (HCl, H₂SO₄) і сильних основ (NaOH, KOH, рідше Ba(OH)₂). Речовини для приготування робочих розчинів у кислотного-основному титруванні не задовольняють вимоги до стандартних речовин: кислоти “димлять” на повітрі, тверді натрій гідроксид і калій гідроксид поглинають воду та карбон(IV) оксид. Тому робочі розчини в кислотного-основному титруванні спочатку готують приблизної концентрації, а потім стандартизують і одержують вторинні стандартні розчини.

Для стандартизації кислот використовують первинні стандартні речовини: безводний динатрій карбонат (Na₂CO₃), динатрій гептаоксотетраборат-вода (1/10) (Na₂B₄O₇·10H₂O), калій йодат(V) (KIO₃), меркурій(II) оксид (HgO) або вторинний стандартний розчин натрій гідроксиду; для стандартизації розчинів сильних основ використовують первинні стандартні речовини: оксалатну кислоту (H₂C₂O₄·2H₂O), янтарну (бурштинову) кислоту (H₂C₄H₄O₄), бензойну кислоту (C₆H₅COOH) та інші [2, табл. 2.1] або вторинний стандартний розчин хлоридної кислоти.

Методом кислотного-основного титрування визначають вміст різних неорганічних і органічних кислот та основ, а також оксиди і солі, які реагують у стехіометричних співвідношеннях з кислотами і основами. Наприклад, карбонати, гідрогенкарбонати, солі амонію, цинк оксид та інші.

У залежності від титранту розрізняють *ацидиметричне* та *алкаліметричне* титрування. Кислотно-основне титрування, при якому в якості титранту використовують стандартний розчин кислоти, називається ацидиметричним титруванням (лат. *acidum* – кислота), кислотно-основне титрування, при якому в якості титранту використовують стандартний розчин сильної основи, називається алкаліметричним титруванням (лат. *alkalis* – луг).

У порівнянні з іншими методами титриметричного аналізу методи кислотно-основного титрування відрізняються більшою складністю у визначенні точки еквівалентності. Для фіксування кінцевої точки титрування додають кислотно-основний індикатор, зміну забарвлення якого спостерігають візуально. *Кислотно-основні індикатори – це органічні речовини, здатні оборотно змінювати своє забарвлення в розчині при зміні рН середовища.* Щоб правильно вибрати індикатор, необхідно знати: 1) яке значення рН буде в точці еквівалентності та наскільки різко зміниться рН розчину, який титрують, поблизу точки еквівалентності; 2) як правильно підібрати індикатор, здатний зафіксувати точку еквівалентності. Відповідь на перше питання можна отримати шляхом розрахунку, побудови та аналізу кривих титрування. Зробити правильний вибір індикатора в кислотно-основному титруванні можна лише знаючи теорію індикаторів.

Криві кислотно-основного титрування

Процес титрування можна передати кількісно, побудувавши експериментальну або теоретичну криву титрування. *Крива кислотно-основного титрування – це графічне зображення зміни рН в процесі титрування від об'єму добавленого титранту (в см³).*

У кислотно-основному титруванні розрізняють чотири типи кривих титрування:

1. *Титрування сильної кислоти сильною основою (або навпаки);*
2. *Титрування слабкої кислоти сильною основою (або навпаки);*
3. *Титрування слабкої основи сильною кислотою (або навпаки);*
4. *Титрування слабкої кислоти слабкою основою (або навпаки)*.*

Четвертий тип кривої титрування практичного застосування не має.

Для побудови теоретичних кривих титрування розраховують значення рН до точки еквівалентності, в точці еквівалентності і за точкою еквівалентності за формулами для обчислення рН у розчинах сильних кислот, сильних основ, слабких кислот, слабких основ, буферних систем, розчинах солей, що гідролізують, тощо.

Поблизу точки еквівалентності різко змінюється рН. *Різка зміна рН поблизу точки еквівалентності при додаванні невеликого об'єму титранту називається стрибком титрування* (рис. 1).

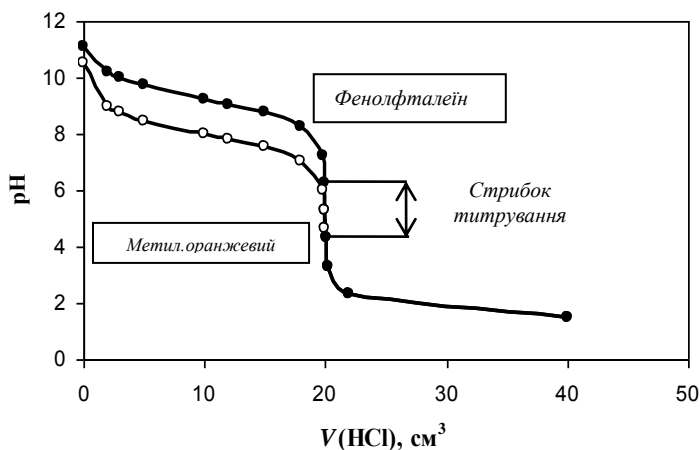


Рис. 1. Криві титрування 0,1 М розчинів різних слабких основ 0,1 М розчином хлоридної кислоти: ● – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($pK = 4,76$); ○ – основа з $pK = 6$

Стрибок титрування (в одиницях рН) вимірюють висотою вертикальної ділянки на кривій титрування. Початок стрибка титрування відповідає значенню рН розчину, коли не відтитровано 0,1 % кислоти (або основи). Кінець стрибка титрування відповідає 0,1 % надлишку основи (або кислоти). Чим більша ширина стрибка титрування, тим більша можливість вибору індикатора. На ширину стрибка титрування впливають величини концентрацій розчину, який титрують, і титранту, температура. При титруванні слабких кислот або слабких основ (рис. 1) значний вплив на ширину стрибка титрування має також pK слабого електроліту (кислоти чи основи).

На кривій титрування слабкої кислоти слабкою основою (або навпаки) відсутній стрибок титрування. При поступовій зміні рН у процесі титрування забарвлення індикатора буде змінюватися не різко, а поступово, і ми не зможемо встановити кінцеву точку титрування. Отже, в кислотно-основному титруванні по меншій мірі одна з реагуючих речовин повинна бути сильним електролітом. Тому, незалежно від того, що титрують, сильні чи слабкі кислоти, титрантом є сильна основа і навпаки, якщо титрують сильні або слабкі основи, титрантом є сильна кислота.

Індикатори кислотно-основного титрування

Індикатори, які використовують в кислотно-основному титруванні, змінюють своє забарвлення в залежності від рН середовища. Є кілька теорій, які пояснюють зміну забарвлення кислотно-основних індикаторів при зміні величини рН розчину: йонна, хромофорна, йонно-хромофорна тощо.

Зміна забарвлення кислото-основного індикатора відповідно йонної теорії індикаторів (В. Оствальд, 1894 р.) зв'язана з оборотним зміщенням рівноваги дисоціації індикатора під впливом гідроген- або гідроксид-іонів.

У відповідності до хромофорної теорії (Ганч, 1905 р.) зміна забарвлення індикаторів при зміні рН середовища обумовлена внутрішньомолекулярним перегрупуванням атомів в молекулах індикатора, внаслідок якого виникають (або

зникають) групи атомів, які містять кратні зв'язки і впливають на забарвлення (хромофори).

Згідно з йонно-хромофорною теорією індикаторів зміна рН розчину приводить не тільки до зміщення рівноваги електролітичної дисоціації індикатора-кислоти або індикатора-основи, але й викликає перегрупування атомів в самих молекулах індикатора. Рівняння

$$pH = pK(HInd) - \lg \frac{[HInd^A]}{[Ind^{1-}]}$$

є основним рівнянням у йонно-хромофорній теорії кислотно-основних індикаторів і виражає залежність між забарвленням індикатора ($[HInd^A]/[Ind^{1-}]$) і рН розчину.

Забарвлення індикатора (у даному прикладі кислоти) залежить від співвідношення концентрацій неіоногенної (не здатної до дисоціації) форми ($HInd^A$) і аніонів індикатора (Ind^{1-}), а це співвідношення визначається величиною рН розчину.

Інтервал ΔpH , в якому індикатор змінює своє забарвлення, називається *інтервалом переходу забарвлення індикатора* або спрощено *інтервалом переходу індикатора*.

Значення рН у межах інтервалу переходу індикатора, при якому візуально сприймається рівність забарвлення обох форм індикатора, називається *показником титрування індикатора* (рТ) і ототожнюється з кінцевою точкою титрування, тобто титрування закінчують при $pH = pT$. Характеристики найважливіших кислотно-основних індикаторів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Найважливіші кислотно-основні індикатори

Індикатор	Інтервал переходу, одиниці рН	рТ	Забарвлення індикатора	
			кислотна форма	основна форма
Метилловий оранжевий	3,1 – 4,4	4,0	червоне	жовте
Метилловий червоний	4,2 – 6,2	5,5	червоне	жовте
Фенолфталеїн	8,2 – 10,0	9,0	безбарвне	малинове
Тимолфталеїн	9,3 – 10,5	10,0	безбарвне	синє

Індикатор підбирають таким чином, щоб показник титрування (рТ) був якомога ближчим до значення рН розчину у точці еквівалентності. Внаслідок розбіжності показника титрування індикатора зі значенням рН розчину у точці еквівалентності виникає індикаторна похибка титрування. Індикаторна похибка титрування вважається припустимою, якщо вона не перебільшує 0,2%. При цій умові інтервал переходу індикатора хоча б частково знаходиться в області стрибка рН на кривій титрування.

Контрольні питання з теми

„Загальна характеристика кислотно-основного титрування”

1. Назвіть основну реакцію кислотно-основного титрування.
2. Як приготувати стандартні розчини хлоридної кислоти та натрій гідроксиду? Які первинні стандартні речовини використовують для стандартизації розчинів кислот і

основ? Наведіть рівняння реакцій взаємодії стандартних речовин з речовинами розчинів, які стандартизують, і вкажіть фактори еквівалентності означених речовин та їх молярні маси речовин еквівалентів.

3. Яким вимогам повинна відповідати ідеальна первинна стандартна речовина?
4. Назвіть вторинні стандартні розчини, які застосовують в методі кислотно-основного титрування.

Контрольні питання з теми „Криві кислотно-основного титрування”

1. В якій області рН знаходиться точка еквівалентності при титруванні:
 - а) сильної кислоти сильною основою;
 - б) слабкої кислоти сильною основою;
 - в) слабкої основи сильною кислотою?
2. Що називають кривою титрування і з якою метою її будують? У яких координатах будують криву титрування у методі кислотно-основного титрування?
3. Який вид має крива титрування:
 - а) розчину хлоридної кислоти розчином натрій гідроксиду;
 - б) розчину амоніаку розчином хлоридної кислоти;
 - в) розчину натрій гідроксиду розчином хлоридної кислоти;
 - г) розчину ацетатної кислоти розчином натрій гідроксиду?
4. Вкажіть на кривих титрування зону буферної дії та точку з максимальною буферною ємністю.
5. Наведіть приклади симетричних і асиметричних кривих кислотно-основного титрування.
6. Що називають стрибком титрування?
7. Як змінюється вигляд кривої титрування (ширина стрибка титрування, положення точки еквівалентності, нахил віток кривих) при зміні концентрації розчинів, констант йонізації кислот і основ, температури?
8. Яке граничне значення константи йонізації кислоти (або основи), при якому можливе визначення слабкої кислоти (або основи) прямим титруванням?
9. За якими формулами розраховують початок та кінець стрибка титрування при титруванні:
 - а) сильної кислоти сильною основою;
 - б) слабкої кислоти сильною основою;
 - в) слабкої основи сильною кислотою?
10. Чи обов'язкова збіжність кінцевої точки титрування і точки еквівалентності?
11. Вкажіть можливості застосування методів кислотно-основного титрування.

Контрольні питання з теми „Індикатори кислотно-основного титрування”

1. Які сполуки використовують як індикатори в кислотно-основному титруванні?
2. Як пояснити зміну забарвлення кислотно-основних індикаторів з точки зору йонної теорії? Вкажіть недоліки цієї теорії.

3. Поясніть сутність хромофорної теорії індикаторів ?
4. Які групи атомів є хромофорами, які – ауксохромами:
 $-\text{N}=\text{O}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{N}=\text{N}-$; $-\text{OCH}_3$;
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; ; $-\text{OH}$?
5. Які переваги і недоліки має хромофорна теорія індикаторів у порівнянні з йонною ?
6. Яка сутність йонно-хромофорної теорії кислотно-основних індикаторів?
7. Розгляньте рівновагу в розчинах індикаторів з позиції йонно-хромофорної теорії. Що таке позірна константа йонізації (дисоціації) індикатора ?
8. Напишіть основне рівняння йонно-хромофорної теорії індикаторів, яке показує залежність забарвлення кислотно-основного індикатора від рН середовища.
9. Назвіть основні характеристики кислотно-основних індикаторів.
10. Що називають інтервалом переходу індикатора та показником титрування ? Назвіть інтервали переходу і показники титрування найважливіших кислотно-основних індикаторів.
11. Який зв'язок існує між константою йонізації індикатора та інтервалом переходу його забарвлення ?
12. Які фактори впливають на показники (характеристики) індикаторів ?
13. Яким вимогам повинні відповідати кислотно-основні індикатори ?
14. Які структурні зміни відбуваються в молекулі фенолфталеїну при рН = 8,2 - 10,0 ?
15. Утворенням якої сполуки можна пояснити знебарвлення малинового забарвлення фенолфталеїну в лужному середовищі (рН = 13-14) ?
16. Яке правило використовується при виборі індикатора в кислотно-основному титруванні ?
17. Які індикатори можна використовувати для титрування:
 - а) 0,1 М НСl + 0,1 М NaOH ;
 - б) 0,1 М CH_3COOH + 0,1 М NaOH ;
 - в) 0,01 М НСl + 0,01 М NaOH ;
 - г) 1,0 М НСl + 1,0 М NaOH ;
 - д) 0,1 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,1 М НСl ?
18. Що таке індикаторна похибка титрування ?
19. Як розраховують гідрогенну, гідроксидну, кислотну, основну, сольову індикаторні похибки титрування?

Контрольні питання з теми „Титрування складних кислотно-основних систем”

1. Які формули використовують для розрахунку концентрації гідроген-іонів і рН при титруванні суміші сильної і слабкої кислоти стандартним розчином натрій гідроксиду:
 - а) на початкових стадіях титрування;
 - б) поблизу першої точки еквівалентності;
 - в) у першій точці еквівалентності;
 - г) у другій точці еквівалентності.

2. Який вигляд має крива титрування:
 - а) суміші водних розчинів хлоридної і ацетатної кислот стандартним розчином натрій гідроксиду;
 - б) суміші водних розчинів натрій гідроксиду і амоніаку стандартним розчином хлоридної кислоти;
 - в) трьохосновної слабкої кислоти ($pK_1 = 2; pK_2 = 6; pK_3 = 11$) стандартним розчином натрій гідроксиду;
 - г) розчину динатрій карбонату стандартним розчином хлоридної кислоти?
3. За якими формулами розраховують значення рН в першій і в другій точках еквівалентності при титруванні фосфатної(V) кислоти стандартним розчином натрій гідроксиду?
4. Скільки стрибків на кривих титрування оксалатної, фосфатної, сульфатної, карбонатної кислот?
5. Чи можна провести окреме визначення компонентів водного розчину суміші нітратної(V) та хлоридної кислот стандартним розчином натрій гідроксиду?
6. За якої умови можливе окреме титрування компонентів суміші кислот (або багатоосновних кислот за ступенями)?
7. Чи можна провести пряме титрування боратної та карбонатної кислот за другими ступенями йонізації і фосфатної(V) кислоти – за третім ступенем йонізації?
8. Як провести визначення фосфатної(V) кислоти як трьохосновної, карбонатної як двохосновної?
9. Які прийоми застосовують при титруванні слабких кислот (і слабких основ) з константою йонізації менше, ніж 10^{-8} ?
10. Чому на кривій титрування борної кислоти в присутності гліцерину з'являється стрибок титрування?
11. Опишіть спосіб окремого визначення сульфатної і фосфатної кислот в суміші кислотно-основним титруванням?
12. Сформулюйте правило, користуючись яким можна визначати можливість прямого кислотно-основного титрування солі, що гідролізує.
13. Чи можна прямим кислотно-основним титруванням визначати вміст солей амонію, солей ацетатної, форміатної та оксалатної кислот?
14. Опишіть два способи визначення вмісту динатрій карбонату в розчині прямим титруванням стандартним розчином хлоридної кислоти?
15. Опишіть спосіб окремого визначення карбонат- і гідроксид-іонів в суміші кислотно-основним титруванням.
16. Опишіть спосіб визначення карбонат- і гідрогенкарбонат-іонів при сумісній присутності прямим кислотно-основним титруванням.
17. З яким індикатором визначають тимчасову твердість води при ацидиметричному титруванні?
18. Вкажіть, які із наступних сполук – калій гідроксид, дикалій карбонат і калій гідрогенкарбонат присутні в розчині, якщо:

- а) на титрування його з фенолфталеїном і метиловим оранжевим витрачається однаковий об'єм стандартного розчину хлоридної кислоти;
- б) на титрування його з фенолфталеїном витрачається вдвічі менше хлоридної кислоти, ніж з метиловим оранжевим;
- в) розчин не дає лужної реакції з фенолфталеїном, але може бути відтитрований з метиловим оранжевим.

19. Опишіть методи визначення Нітрогену в солях амонію. Обґрунтуйте вибір індикатора в кожному випадку.
20. Поясніть сутність методу К'ельдаля для визначення Нітрогену в органічних сполуках?
21. Як можна визначити вміст Нітрогену в нітратах і нітритах?

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №4

Тема: *„Загальна характеристика кислотно-основного титрування. Приготування робочих розчинів кислотно-основного титрування”*

Мета: *навчитися готувати розчини заданої концентрації. Перевірити знання основних положень титриметричного аналізу.*

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Мірний посуд та його призначення.
2. Методика приготування робочих розчинів хлоридної кислоти та натрій гідроксиду заданої концентрації з концентрованих розчинів.

II. Практична частина:

Приготування розчинів хлоридної кислоти і натрій гідроксиду з молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ з концентрованих розчинів.

III. Контроль знань з тем:

„Загальна характеристика титриметричного аналізу”. „Приготування робочих розчинів кислотно-основного титрування з концентрованих розчинів”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з теми „Загальна характеристика кислотно-основного титрування” [2].
2. Робота з підручником: [3, с. 107–115, 141–145].
3. Дати відповіді на контрольні питання з теми: „Загальна характеристика методу кислотно-основного титрування”.
4. Опрацювати тестові завдання з теми „Загальна характеристика кислотно-основного титрування” [7, с. 34–35].
5. Повторити тестові завдання з теми „Загальна характеристика титриметричного аналізу” [7, с. 21–32].

6. Підготуватися до контрольної роботи з тем: „Загальна характеристика титриметричного аналізу”, „Приготування робочих розчинів кислотно-основного титрування з концентрованих розчинів”.

ПРАКТИЧНА РОБОТА №1

Тема: „Приготування робочих розчинів кислотно-основного титрування”

Мета: приготувати розчини хлоридної кислоти та натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовин $0,1 \text{ моль/дм}^3$ об'ємом $250,0 \text{ см}^3$ з їх розчинів, наявних в лабораторії.

Лабораторне обладнання і реактиви: 2 циліндри (250 см^3), ареометр, мірна колба (об'єм $250,0 \text{ см}^3$), склянки з пробками для зберігання приготовлених розчинів кислоти і лугу, етикетки, промивалка, сушильна шафа, піпетка з поділками на 10 см^3 , гумова груша, клей, концентровані розчини HCl та NaOH.

Порядок виконання роботи

I. Приготування $250,0 \text{ см}^3$ розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ з наявного розчину в лабораторії.

1. Визначити ареометром густину наявного в лабораторії розчину хлоридної кислоти:

$$\rho(\text{HCl}) = \quad , \text{ г/см}^3.$$

2. Знайти в довідниковій літературі масову частку гідроген хлориду в даному розчині хлоридної кислоти за визначеною густиною:

$$w(\%)(\text{HCl}) =$$

3. Розрахувати молярну концентрацію даного розчину хлоридної кислоти за формулою:

$$c_1(\text{HCl}) = \frac{w(\%)(\text{HCl}) \cdot 10 \cdot \rho(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \quad \text{моль/дм}^3.$$

4. Розрахувати об'єм V_1 концентрованого розчину хлоридної кислоти, необхідний для приготування $250,0 \text{ см}^3$ розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ за формулою:

$$c_1(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) = c_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl})$$

$$V_1(\text{HCl}) = \quad = \quad \text{см}^3.$$

5. Відміряти розрахований об'єм розчину хлоридної кислоти піпеткою (за допомогою гумової груші!) і перенести у мірну колбу на $250,0 \text{ см}^3$.

6. Довести дистильованою водою до мітки, закрити пробкою і перемішати 10–15 разів.

7. Промити невеликим об'ємом (10–15 см³) приготовленого розчину кислоти склянку, перенести в неї приготовлений розчин кислоти, закрити пробкою, наклеїти етикетку (0,1 М НСІ, група, прізвище та ініціали) і зберігати до наступного заняття.

II. Приготування 250,0 см³ розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією 0,1 моль/дм³ з розчину, наявного в лабораторії.

1. Визначити ареометром густину наявного в лабораторії розчину натрій гідроксиду:

$$\rho(\text{NaOH}) = \quad , \text{ г/см}^3.$$

2. Знайти в довідниковій літературі масову частку натрій гідроксиду в даному розчині:

$$w(\%)(\text{NaOH}) =$$

3. Розрахувати молярну концентрацію даного розчину натрій гідроксиду за формулою:

$$c_1(\text{NaOH}) = \frac{w(\%)(\text{NaOH}) \cdot 10 \cdot \rho(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \quad \equiv \quad \text{моль/дм}^3.$$

4. Розрахувати об'єм V_1 концентрованого розчину натрій гідроксиду, необхідний для приготування 250,0 см³ розчину лугу з молярною концентрацією 0,1 моль/ дм³ за формулою:

$$c_1(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}) = c_2(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{NaOH})$$

$$V_1(\text{NaOH}) = \quad = \quad \text{см}^3.$$

5. Відміряти розрахований об'єм розчину натрій гідроксиду (за допомогою гумової груші) і перенести у мірну колбу на 250,0 см³.

6. Довести дистильованою водою до мітки, закрити пробкою і перемішати 10–15 разів.

7. Промити невеликим об'ємом (10–15 см³) приготовленого розчину лугу склянку, перенести в неї приготовлений розчин лугу, закрити пробкою, наклеїти етикетку (0,1 М NaOH, група, прізвище, та ініціали) і зберігати до наступного заняття.

ПРАКТИЧНА РОБОТА №2

Тема: „Загальна характеристика титриметричного аналізу”.

Мета: Перевірити знання основних положень титриметричного аналізу.

Зразок завдань до контрольної роботи з теми „Загальна характеристика титриметричного аналізу”, „Приготування робочих розчинів кислотно-основного титрування”.

1. Поняття: титрування, точка еквівалентності, кінцева точка титрування.

2. Пряме титрування. Сутність. Приклад. Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів для даного способу титрування.

3. Вивести формулу для переходу від $w(\%)(X)$ до $c(X)$.

4. Приготувати розчин натрій гідроксиду об'ємом $100,0 \text{ см}^3$ з молярною концентрацією речовини $0,05 \text{ моль/дм}^3$ із наявного в лабораторії розчину ($\rho = 1,109 \text{ г/см}^3$) (усний експеримент).

5. Наважку заліза масою $2,8120 \text{ г}$ розчинили у хлоридної кислоти в мірній колбі об'ємом $500,0 \text{ см}^3$. Визначити титр розчину ($T(\text{Fe}^{2+})$).

6. $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,004650 \text{ г/см}^3$. Яка молярна концентрація речовини еквівалента в розчині дикалій дихромату для реакції відновлення калій дихромату до хром(III) хлориду?

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №5

Тема: „Методи кислотно-основного титрування”

Мета: ознайомитися з теоретичними основами методів кислотно-основного титрування та областю їх застосування.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Сутність методів кислотно-основного титрування. Основна реакція методу кислотно-основного титрування.

2. Ацидиметрія і алкаліметрія. Робочі розчини в кислотно-основному титруванні та стандартні речовини.

3. Розрахунок і побудова теоретичних кривих кислотно-основного титрування. Сtribок титрування, його залежність від різних факторів.

4. Індикатори методів кислотно-основного титрування.

5. Йонна, хромофорна, йонно-хромофорна теорії індикаторів.

6. Інтервал переходу індикатора. Показник титрування (pT).

7. Вибір індикаторів для конкретних випадків титрування.

III. Письмовий контроль знань з теми:

„Методи кислотно-основного титрування”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з теми „Методи кислотно-основного титрування” [2, 45–89].

2. Робота з підручником: [3, с. 141–163].

3. Самостійно опрацювати питання „Індикаторні похибки кислотно-основного титрування” [2, 89–102].

4. Дати відповіді на контрольні питання з тем: „Криві кислотно-основного титрування”, „Індикатори кислотно-основного титрування”.

4. Опрацювати тестові завдання з теми „Методи кислотно-основного титрування” [7, с. 35–54].

5. Розв'язати задачі відповідно варіанту з теми „Стандартизація робочих розчинів кислотного-основного титрування”.

6. Побудувати криву титрування згідно зразка. Підібрати індикатори. Обрахувати індикаторну похибку титрування.

**Задачі для самостійного розв'язування з теми:
„Стандартизація робочих розчинів кислотного-основного титрування”.**

№ варіанту	Збірник задач	№ варіанту	Збірник задач
	[5]		[5]
1	392, 427, 435, 450	8	399, 434, 444, 412
2	393, 428, 436, 451	9	400, 435, 445, 413
3	394, 429, 437, 452	10	401, 436, 446, 414
4	395, 430, 438, 453	11	405, 439, 447, 415
5	396, 431, 439, 409	12	406, 440, 448, 416
6	397, 432, 442, 410	13	408, 441, 449, 417
7	398, 433, 443, 411	14	392, 427, 435, 450

**Зразок завдань до контрольної роботи
з теми: „Методи кислотного-основного титрування”**

- Які з індикаторів можна застосовувати при титруванні 0,1 н. розчину динатрій тетраборату 0,1 М розчином хлоридної кислоти?
 - метиловий оранжевий;
 - метиловий червоний;
 - фенолфталеїн.
- Які положення придатні при виборі індикатора в кислотно-основному титруванні:
 - інтервал переходу повинен бути рівним величині стрибка титрування;
 - показник титрування індикатора (рТ) повинен бути якомога ближче до значення рН в точці еквівалентності;
 - необхідно, щоб рТ індикатора співпадав зі значенням рН в точці еквівалентності;
 - для титрування можна застосовувати тільки ті індикатори, інтервал переходу яких повністю або частково входить в стрибок титрування.
- Яка характеристика розраховується за формулою $pH = pK \mp 1$?
 - показник індикатору;
 - показник титрування;
 - інтервал переходу індикатору;
 - водневий показник.
- Чому приблизно дорівнює величина константи йонізації кислотного індикатора, якщо інтервал переходу його знаходиться в межах рН від 8 до 10?
 - 10^{-5} ;
 - 10^{-4} ;
 - 10^{-9} ;
 - 9.
- Які формули для вираження титру правильні?

а) $T(A) = \frac{c(f_{екв.}(A)A) \cdot M(f_{екв.}(A)A)}{1000}$;

б) $T(A) = \frac{m(A)}{V(A_{розч.})}$;

в) $T(A) = \frac{m(A) \cdot 1000}{M(f_{екв.}(A)A)}$

г) $T(A/X) = \frac{T(A) \cdot M(f_{екв.}(X)X)}{M(f_{екв.}(A)A)}$;

$$д) T(A/X) = \frac{c(f_{екв.}(A)A) \cdot M(f_{екв.}(X)X)}{1000} \quad е) T(A/X) = \frac{T(A) \cdot M(f_{екв.}(A)A)}{M(f_{екв.}(X)X)}$$

6. Як називається область значень рН, в межах якої відбувається зміна забарвлення індикатора?

- а) показник індикатора б) показник титрування
в) кінцева точка титрування г) інтервал переходу

7. За якою формулою необхідно розрахувати рН розчину, якщо до розчину амоніаку об'ємом 100 см³ з молярною концентрацією речовини NH₃·H₂O 0,1 моль/дм³ додано розчин хлоридної кислоти об'ємом 50 см³ з молярною концентрацією речовини 0,1 моль/дм³?

- а) рН = -lg c_{кисл.} б) рН = 14 - 1/2 pK_{осн.} + 1/2 lg c_{осн.}
в) рН = 7 - 1/2 pK_{осн.} - 1/2 lg c_{солі} г) рН = 14 - pK_{осн.} + lg c_{осн./c_{солі}}

8. На титрування розчину сульфатної кислоти витрачається 10,00 см³ розчину КОН з T(КОН/H₂SO₄) = 0,004904 г/см³. Яка маса дигідроген сульфату знаходиться в розчині?

- а) 0,0004904 г; в) 0,1000 г;
б) 0,04904 г; г) 0,005600 г.

**Завдання для самостійної роботи з тем:
„Розрахунок і побудова кривої титрування”, „Вибір індикатора”,
„Індикаторні похибки кислотно-основного титрування”.**

1. Розрахувати зміну рН розчину в процесі титрування.
2. Накреслити криву титрування. Вказати стрибок титрування, точку еквівалентності.
3. Провести аналіз кривої титрування.
4. Розрахувати відношення ΔрН/ΔV і накреслити диференціальну криву титрування (залежність ΔрН/ΔV = f(V)).
5. Підібрати індикатор для даного титрування.
6. Визначити індикаторну похибку титрування.

Варіант	Завдання
1.	10 см ³ 0,12 М НСІ + 0,12 М NaOH
2.	10 см ³ 0,14 М НСІ + 0,14 М NaOH
3.	10 см ³ 0,16 М НСІ + 0,16 М NaOH
4.	10 см ³ 0,18 М НСІ + 0,18 М NaOH
5.	10 см ³ 0,20 М НСІ + 0,20 М NaOH
6.	10 см ³ 0,08 М НСІ + 0,08 М NaOH
7.	10 см ³ 0,06 М НСІ + 0,06 М NaOH
8.	20 см ³ 0,12 М НСІ + 0,12 М NaOH
9.	20 см ³ 0,14 М НСІ + 0,14 М NaOH
10.	20 см ³ 0,16 М НСІ + 0,16 М NaOH
11.	20 см ³ 0,18 М НСІ + 0,18 М NaOH

12. 20 см³ 0,20 М НСl + 0,20 М NaOH
13. 20 см³ 0,08 М НСl + 0,08 М NaOH
14. 20 см³ 0,06 М НСl + 0,06 М NaOH
15. 25 см³ 0,10 М НСl + 0,10 М NaOH

Примітка. Криву титрування розрахувати з урахуванням розведення розчину в процесі титрування.

Таблиця 1

Приклад розрахунку кривої титрування
(10,00 см³ 0,1 М розчину НСl титруємо 0,1 М розчином NaOH)

V (NaOH), см ³	Загальний об'єм р-ну, см ³	Залишилось НСl, см ³	c(НСl), моль/дм ³	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
0	10,00	10,00	0,1	1,00	
5,00	15,00	5,00	$c(\text{НСl}) = \frac{0,1 \cdot 5,00}{15,00} = 3,33 \cdot 10^{-2}$	1,48	0,096
9,00	19,00	1,00	$c(\text{НСl}) = \frac{0,1 \cdot 1,00}{19,00} = 5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28	0,20
9,90	19,90	0,10	$c(\text{НСl}) = \frac{0,1 \cdot 0,10}{19,90} = 5,03 \cdot 10^{-4}$	3,30	1,13
9,99	19,99	0,01	$c(\text{НСl}) = \frac{0,1 \cdot 0,01}{19,99} = 5,00 \cdot 10^{-5}$	4,30	11,11
10,00	20,00	0	$c(\text{H}^+) = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$	7,00	270

V(NaOH), см ³	Загальний об'єм р-ну, см ³	Надлишок NaOH, см ³	c(NaOH), моль/ дм ³	pOH	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
10,01	20,01	0,01	$c(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 0,01}{20,01} = 5,00 \cdot 10^{-5}$	4,30	9,70	270
10,10	20,10	0,10	$c(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 0,10}{20,10} = 4,98 \cdot 10^{-4}$	3,30	10,70	11,11
11,00	21,00	1,00	$c(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 1,00}{21,00} = 4,76 \cdot 10^{-3}$	2,32	11,68	1,09
15,00	25,00	5,00	$c(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 5,00}{25,00} = 2,00 \cdot 10^{-2}$	1,70	12,30	0,15
20,00	30,00	10,00	$c(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 10}{30,00} = 3,33 \cdot 10^{-2}$	1,48	12,52	0,056

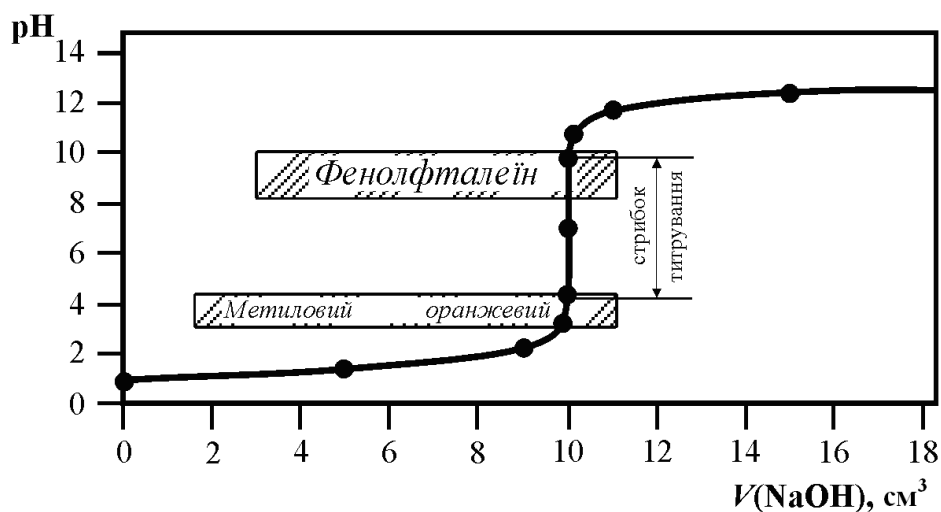


Рис. 1. Крива титрування 0,1 М розчину HCl
0,1 М розчином NaOH

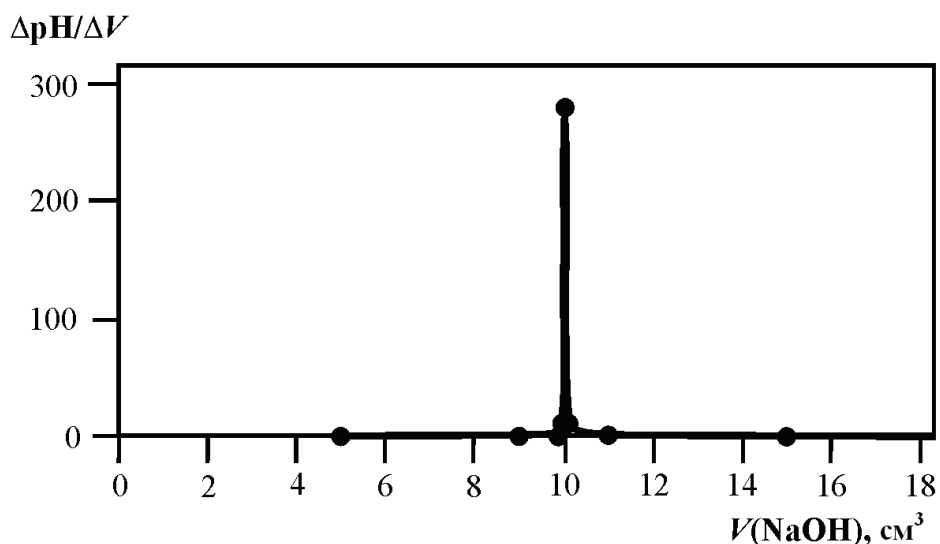


Рис. 2. Диференційована крива титрування 0,1 М розчину HCl
0,1 М розчином NaOH

Приклад розрахунку індикаторної похибки титрування

1. Розрахунок індикаторної похибки при титруванні розчину хлоридної кислоти об'ємом 10,00 см³ з молярною концентрацією HCl 0,1000 моль/дм³ розчином натрій гідроксиду з молярною концентрацією NaOH 0,1000 моль/дм³ з індикатором метиловим оранжевим.

Рівняння реакції: $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Точка еквівалентності при титруванні хлоридної кислоти натрій гідроксидом досягається при $\text{pH} = 7,0$, а титрування з метиловим оранжевим закінчується при $\text{pH} = \text{pT}_{\text{м.ор.}} = 4,0$ (оранжевий колір). Отже, розчин не дотитровують, що й викликає від'ємну гідрогенну похибку титрування (H^+ -похибка).

$$\text{ПТ}(\%)(\text{H}^+) = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot V_{\text{заг.}} \cdot 100}{c(\text{HCl}) \cdot V^a(\text{HCl})} = -\frac{10^{-4} \cdot 20,00 \cdot 100}{0,1000 \cdot 10,00} = -0,2.$$

2. Розрахунок індикаторної похибки при титруванні розчину хлоридної кислоти об'ємом 10,00 см³ з молярною концентрацією HCl 0,1000 моль/дм³ розчином натрій гідроксиду з молярною концентрацією NaOH 0,1000 моль/дм³ з індикатором фенолфталеїном.

У присутності фенолфталеїну титрування закінчується при $\text{pH} = \text{pT}_{\text{ф.фт.}} (9,0)$, тобто розчин перетитровують. У кінці титрування в розчині буде надлишок луку, що викликає позитивну гідроксидну похибку титрування (OH^- -похибка).

$$\text{ПТ}(\%)(\text{OH}^-) = \frac{10^{-(14-\text{pT})} \cdot V_{\text{заг.}} \cdot 100}{c(\text{HCl}) \cdot V^a(\text{HCl})} = -\frac{10^{-(14-9,0)} \cdot 20,00 \cdot 100}{0,1000 \cdot 10,00} = +0,02.$$

Висновки:

1. Індикаторна похибка при титруванні з індикатором метиловим оранжевим складає 0,2%. Оскільки допустиме значення індикаторної похибки 0,2%, то титрування 0,1000 M розчину HCl розчином NaOH з молярною концентрацією NaOH 0,1000 моль/дм³ з метиловим оранжевим можливе.

2. Титрування 0,1000 M розчину хлоридної кислоти розчином натрій гідроксиду з індикатором фенолфталеїном можливе, індикаторна похибка складає 0,02%.

3. Для даного випадку титрування індикаторна похибка при використанні фенолфталеїну менша, ніж при використанні метилового оранжевого.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №6

Тема: „Стандартизація робочих розчинів кислотно-основного титрування”

Мета: засвоїти загальні правила виконання кількісних визначень в титриметричному аналізі.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Вибір індикаторів для конкретних випадків титрування.

II. Перевірка знань методики стандартизації робочих розчинів кислотно-основного титрування:

1. Методика приготування стандартного розчину динатрій тетраборат-вода (1/10) з фіксаналу (стандарт-титру) [3, с. 120–121].

3. Методика встановлення молярної концентрації розчину хлоридної кислоти за стандартним розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (динатрій тетраборат-вода (1/10)).

4. Методика встановлення молярної концентрації розчину натрій гідроксиду за стандартизованим розчином хлоридної кислоти.

III. Практична частина:

Стандартизація робочих розчинів кислотно-основного титрування.

Завдання для самостійної роботи:

1. Робота з підручником: [3, с. 105–115, 176–180].
2. Обґрунтувати вибір індикатора в практичній роботі №1 за допомогою кривих титрування та інтервалу переходу індикатора.
 - 2.1. Навести криву титрування 0,1 н. розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,1 М розчином хлоридної кислоти (загальний вигляд), вказати ширину стрибка титрування, підписати рисунок 1 (**Рис. 1.** Крива титрування 0,1 н. розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,1 М розчином хлоридної кислоти).
 - 2.2. На кривій титрування навести інтервали переходів індикаторів метилового оранжевого, метилового червоного, фенолфталеїну.
 - 2.3. Зробити висновок про вибір індикатора для даного випадку титрування.
 - 2.4. Навести криву титрування 0,1 М розчину NaOH 0,1 М розчином хлоридної кислоти (загальний вигляд), вказати ширину стрибка титрування, підписати рисунок 2.
 - 2.5. На кривій титрування навести інтервали переходів індикаторів метилового оранжевого, метилового червоного, фенолфталеїну.
 - 2.6. Зробити висновок про вибір індикатора для даного випадку титрування.

ПРАКТИЧНА РОБОТА №1

Тема: „Стандартизація робочих розчинів кислотно-основного титрування”

Мета: встановити молярну концентрацію, титр і поправочний коефіцієнт робочих розчинів хлоридної кислоти та натрій гідроксиду.

Лабораторне обладнання і реактиви: бюретка, аліквотна піпетка, лійка, мірна колба на $100,0 \text{ см}^3$, мірна колба на 1 дм^3 , бюкс, промивалка, сушильна шафа, технохімічні і аналітичні терези, різноважки, електроплитка, стакан для нагрівання води, промивалка, штатив для закріплення бюретки, білий фон; кристалічний $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, приготовлені розчини хлоридної кислоти і натрій гідроксиду, фіксанал хлоридної кислоти, розчини індикаторів фенолфталеїну та метилоранжу.

Порядок виконання роботи

I. Приготування $1000,0 \text{ см}^3$ стандартного розчину динатрій гептаоксотетраборат-вода (1/10) з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ з фіксаналу.

II. Встановлення молярної концентрації, титру та поправочного коефіцієнту розчину хлоридної кислоти за стандартним розчином динатрій гептаоксотетраборат-вода (1/10) методом піпеткування.

1. Запис рівняння реакції взаємодії динатрій гептаоксотетраборату з хлоридною кислотою:

2. Визначення факторів еквівалентності хлоридної кислоти та кристалогідрату динатрій гептаоксотетраборату:

3. Визначення молярної маси речовин еквівалента хлоридної кислоти та кристалогідрату динатрій гептаоксотетраборату:

4. Титрування стандартного розчину динатрій гептаоксотетраборат-вода(1/10)

В бюретку: розчин HCl.

В колбу для титрування: аліквотний об'єм стандартного розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

$$V^a(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = 5,00 \text{ см}^3.$$

Індикатор метиловий оранжевий.

Вказати зміну кольору індикатора при титруванні:

Результати титрування:

I титрування $V(\text{HCl})$, см^3

II титрування....., см^3

III титрування....., см^3

$$\bar{V}(\text{HCl}) \quad , \text{см}^3$$

Вказати спосіб титрування:

Примітка: Оскільки, на титрування $5,00 \text{ см}^3$ розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ витрачається менше $10,00 \text{ см}^3$, то об'єм хлоридної кислоти за бюреткою необхідно записувати з трьома значущими цифрами (наприклад, $5,15 \text{ см}^3$ або $4,90 \text{ см}^3$).

2. Розрахунок практичної молярної концентрації хлоридної кислоти ($c(\text{HCl})$), титру ($T(\text{HCl})$) та поправочного коефіцієнту ($K(\text{HCl})$) за формулами:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HCl});$$

$$c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ розч.}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl} \text{ розч.});$$

$$c(\text{HCl}) = \text{-----} =$$

$$= \text{-----} = \text{моль/дм}^3.$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000} = \text{.....} = \text{.....} \text{ г/см}^3.$$

$$K(\text{HCl}) = \frac{c_{\text{практ.}}(\text{HCl})}{c_{\text{теор.}}(\text{HCl})} = \text{.....} = \text{.....}$$

Примітка: оскільки об'єм титранту (хлоридної кислоти) записувався з трьома значущими цифрами, то всі характеристики робочого розчину хлоридної кислоти необхідно записувати з трьома значущими цифрами (наприклад, $c(\text{HCl}) = 0,0986$ моль/дм³; $T(\text{HCl}) = 0,003595$ г/см³, $K(\text{HCl}) = 0,986$). Нулі попереду не є значущими!!!

III. Встановлення характеристик робочого розчину натрій гідроксиду за вторинним стандартним (тобто стандартизованим) розчином хлоридної кислоти.

1. Запис рівняння реакції взаємодії натрій гідроксиду з хлоридною кислотою:

2. Визначення факторів еквівалентності хлоридної кислоти та натрій гідроксиду:

3. Визначення молярної маси речовини еквівалента натрій гідроксиду:

4. Титрування розчину натрій гідроксиду.

В бюретку: стандартизований розчин хлоридної кислоти.

В колбу для титрування: аліквотний об'єм розчину NaOH;

$V^a(\text{NaOH розч.}) = 5,00 \text{ см}^3.$

Індикатор фенолфталеїн.

Вказати зміну кольору індикатора при титруванні:

Результати титрування:

I титрування $V(\text{HCl})$, см³

II титрування....., см³

III титрування....., см³

$\bar{V}(\text{HCl})$, см³

5. Розрахунок молярної концентрації робочого розчину натрій гідроксиду ($c(\text{NaOH})$), титру натрій гідроксиду ($T(\text{NaOH})$) та поправочного коефіцієнту ($K(\text{NaOH})$):

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}).$$

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH розч.}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl розч.}).$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{\quad}{\quad} = \frac{\quad}{\quad} = \quad \text{моль/дм}^3.$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{\quad}{\quad} = \frac{\quad}{\quad} = \quad \text{г/см}^3.$$

$$K(\text{NaOH}) = \frac{\quad}{\quad} = \frac{\quad}{\quad} = \quad .$$

Висновок:

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №7

Тема: „Титрування складних кислотно-основних систем”. „Застосування методів кислотно-основного титрування”

Мета: засвоїти теоретичний матеріал з теми „Титрування складних кислотно-основних систем”, набути вміння проводити розрахунки вмісту визначуваної речовини.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Титрування багатоосновних сильних і слабких кислот. Криві титрування. Титрування суміші кислот.
2. Титрування розчинів солей. Криві титрування. Можливість визначення солей, які гідролізують, прямим кислотно-основним титруванням.
3. Титрування суміші натрій гідроксиду і динатрій карбонату, суміші натрій гідрогенкарбонату і динатрій карбонату
4. Визначення солей амонію кислотно-основним титруванням
5. Обчислення вмісту визначуваної речовини при прямому, зворотному титруванні та титруванні замісника.
6. Розрахунки при використанні методу окремих наважок і методу піпеткування.

III. Письмова контрольна робота з теми:

„Застосування методів кислотно-основного титрування”

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з теми „Застосування методів кислотно-основного титрування” [1, 103–142].

2. Робота з підручником: [3, с. 180–215].
3. Дати відповіді на контрольні питання з теми: „Застосування методів кислотно-основного титрування”
4. Опрацювати тестові завдання з теми „Застосування методів кислотно-основного титрування” [7, с. 53–65].
5. Розв’язати задачі відповідно варіанту з теми „Застосування методів кислотно-основного титрування”.
6. Підготуватися до контрольної роботи з теми: „Застосування методів кислотно-основного титрування”.

**Задачі для самостійного розв’язування з теми:
„Застосування методів кислотно-основного титрування”**

№ варіанту	Збірник задач	№ варіанту	Збірник задач
	[5]		[5]
1	449, 461, 472	8	457, 468, 479
2	450, 462, 473	9	458, 469, 480
3	451, 463, 474	10	459, 470, 481
4	452, 464, 475	11	460, 471, 482
5	454, 465, 476	12	461, 472, 483
6	455, 466, 477	13	462, 473, 485
7	456, 467, 478	14	449, 461, 472

**Зразок завдань до контрольної роботи з теми
„Застосування методу кислотно-основного титрування”**

1. Наважку 1,4800 г амоніачної селітри нагріли з 100,0 см³ розчину натрій гідроксиду до повного виділення амоніаку ($T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02452 \text{ г/см}^3$). На титрування залишку луку витрачено розчин сульфатної кислоти об’ємом 44,00 см³ з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,8000 моль/дм³. Яка масова частка Нітрогену та амоній нітрату в досліджуваному зразку?

2. Вкажіть, яка із речовин присутня в розчині, якщо на титрування розчину з фенолфталеїном витрачається стільки ж розчину HCl, скільки витрачено на титрування з метиловим оранжевим.

а) KOH

б) K₂CO₃

в) KHCO₃

3. При титруванні солі, утвореної сильною основою та слабкою кислотою, рН розчину до початку титрування визначається за формулою:

а) $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{сол.}}$;

б) $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{сол.}}$;

в) $\text{pH} = -\lg c_{\text{кисл.}}$;

г) $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{кисл.}}$.

4. Вміст яких з вказаних солей може бути визначений прямим кислотно-основним титруванням у водних розчинах?

а) CaCO₃;

б) CH₃COONa;

в) NH₄Cl;

г) NaCl;

д) Na₂CO₃;

е) NaHCO₃;

є) Na₂B₄O₇;

ж) CaCl₂;

з) Na₂HPO₄.

5. Які з наведених нижче багатоосновних кислот можна титрувати поетапно?

- а) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($pK_1 = 1,25$; $pK_2 = 4,27$);
- б) H_2SO_4 ($pK_2 = 1,94$);
- в) H_3PO_4 ($pK_1 = 2,15$; $pK_2 = 7,21$; $pK_3 = 12,0$);
- г) $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ($pK_1 = 4,21$; $pK_2 = 5,63$);
- д) H_2CO_3 ($pK_1 = 6,35$; $pK_2 = 10,32$);
- е) $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ($pK_1 = 2,89$; $pK_2 = 4,52$).

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №8

Тема: „Застосування методів кислотно-основного титрування. Виконання контрольної експериментальної роботи”

Мета: ознайомитися із застосуванням методів кислотно-основного титрування, набутти уміння аналізувати складні кислотно-основні системи.

План заняття

I. Перевірка знання теоретичних основ і методик визначення вмісту кислот, основ, солей та складних кислотно-основних систем.

1. Визначення вмісту фосфатної(V) кислоти в розчині.
2. Визначення вмісту натрій гідроксиду і динатрій карбонату при сумісній присутності.
3. Визначення масової частки(%) натрій гідрокарбонату та динатрій карбонату при їх сумісній присутності.
4. Визначення карбонатної твердості води.
5. Аналіз технічної тартратної (винної) кислоти методом окремих наважок.
6. Визначення Нітрогену в солях амонію формальдегідним методом.

II. Модульна контрольна робота з теми „Кислотно-основне титрування”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Повторити лекційний матеріал з теми „Застосування методів кислотно-основного титрування” [1, 103–142].
2. Опанувати теоретичні основи і методику визначення вмісту фосфатної(V) кислоти в розчині.
3. Опанувати теоретичні основи і методику визначення вмісту натрій гідроксиду і динатрій карбонату при сумісній присутності.
4. Опанувати теоретичні основи і методику визначення масової частки(%) натрій гідрокарбонату та динатрій карбонату при їх сумісній присутності.
5. Опанувати теоретичні основи і методику визначення карбонатної твердості води.
6. Опанувати теоретичні основи і методику аналізу технічної тартратної кислоти методом окремих наважок.
7. Опанувати теоретичні основи і методику визначення Нітрогену в солях амонію формальдегідним методом.

8. Підготуватися до модульної контрольної роботи з теми „Кислотно-основне титрування”.

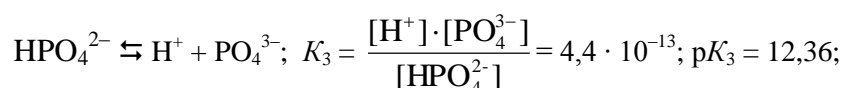
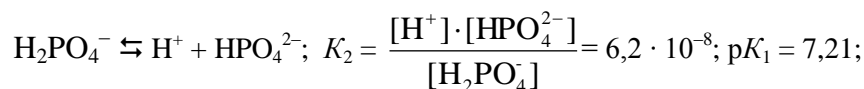
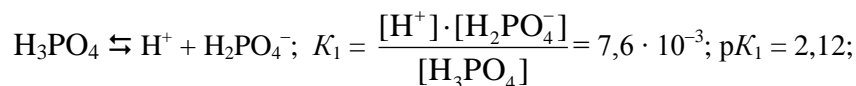
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА КОНТРОЛЬНА РОБОТА №1

Тема: „Визначення вмісту (г/дм³) тригідрогенфосфатної(V) кислоти”.

Мета: встановити вміст (г/дм³) тригідрогенфосфатної(V) кислоти в розчині трьома способами: прямим титруванням з індикатором метиловим оранжевим; прямим титруванням з індикатором фенолфталеїном; титруванням замісника. Порівняти результати аналізу.

I. Теоретичні основи визначення

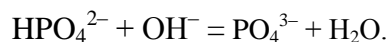
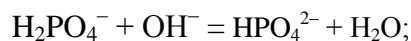
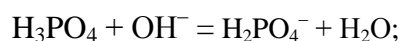
Трьохосновна фосфатна(V) кислота дисоціює поетапно:



Тому розчин фосфатної(V) кислоти можна уявити як суміш слабких кислот H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} .

Визначення вмісту фосфатної(V) кислоти в розчині засноване на титруванні її стандартним розчином натрій гідроксиду.

При титруванні розчину фосфатної(V) кислоти натрій гідроксидом проходять реакції:



У відповідності з цим крива титрування фосфатної(V) кислоти, що зображена на рис. 1, має три точки еквівалентності.

У першій точці еквівалентності утворюється однозаміщена кисла сіль NaH_2PO_4 . Значення рН у першій точці еквівалентності обумовлене гідролізом кислої солі NaH_2PO_4 і розраховується за формулою:

$$pH_1 = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,12 + 7,21}{2} = 4,66.$$

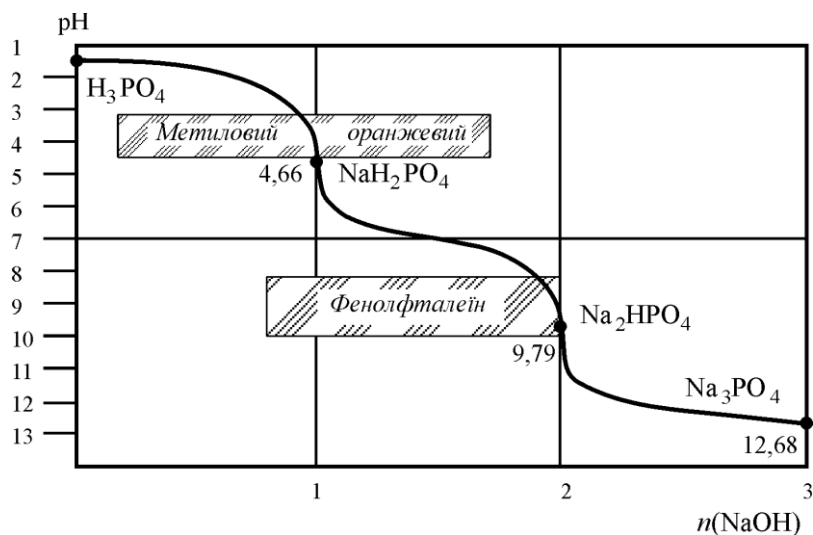


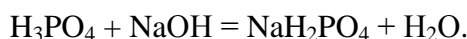
Рис. 1. Крива титрування 0,1 М розчину H₃PO₄ 0,1 М розчином NaOH

Таким чином, перша точка еквівалентності знаходиться поблизу інтервалу переходу забарвлення метилового оранжевого (рН = 3,1 ÷ 4,4). Як відомо, правильність визначення при поетапному титруванні залежить не тільки від правильно обраного індикатора, але й від можливості відтитрування однієї кислоти із суміші, не займаючи іншої. Розрахунками показано, якщо відношення констант йонізації слабких кислот не менше 10⁴, то можливе їх окреме визначення. У нашому випадку

$$\frac{K_1(\text{H}_3\text{PO}_4)}{K_2(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,2 \cdot 10^5,$$

тобто можливе визначення вмісту фосфатної(V) кислоти в розчині шляхом прямого титрування її з індикатором метиловим оранжевим до NaH₂PO₄; NaH₂PO₄ при цьому не титрується.

При титруванні фосфатної(V) кислоти в присутності метилового оранжевого проходить реакція:



З рівняння реакції $f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$; $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98,00$ г/моль.

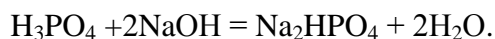
У другій точці еквівалентності утворюється двозаміщена кисла сіль Na₂HPO₄. рН у другій точці еквівалентності обчислюється за формулою:

$$\text{pH}_2 = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2} = \frac{7,21 + 13,36}{2} = 9,79.$$

Друга точка еквівалентності знаходиться в інтервалі зміни забарвлення фенолфталеїну (рН = 8,2 ÷ 10,0). Відношення констант йонізації фосфатної(V) кислоти за другим і третім ступенями рівне 1,4 · 10⁵, тобто можливе визначення вмісту фосфатної(V) кислоти в розчині шляхом титрування її з фенолфталеїном; Na₂HPO₄ при цьому не титрується.

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{4,4 \cdot 10^{-13}} = 1,4 \cdot 10^5.$$

При титруванні фосфатної(V) кислоти в присутності фенолфталеїну проходить реакція:

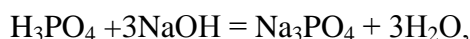


З рівняння реакції $f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$; $M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = 49,00$ г/моль.

Величину рН у третій точці еквівалентності можна обчислити за формулою (гідроліз солі слабкої кислоти і сильної основи):

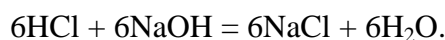
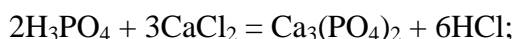
$$\begin{aligned} \text{pH}_3 &= 7 + 1/2\text{p}K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) + 1/2\lg c_{\text{соли}}; \\ \text{pH}_3 &= 7 + 12,36/2 + 1/2\lg 0,1 = 12,68. \end{aligned}$$

Однак, фосфатну(V) кислоту, як трьохосновну, прямим титруванням згідно рівняння реакції:



визначити не можна, тому що константа йонізації фосфатної(V) кислоти за третім ступенем дуже мала ($K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$). У третій точці еквівалентності на кривій титрування фосфатної(V) кислоти відсутній стрибок титрування і, навіть, точка перегину виражена слабо.

Визначення вмісту фосфатної(V) кислоти як трьохосновної можна провести методом заміщення. Для цього, діючи кальцій хлоридом, заміщують H_3PO_4 еквівалентною кількістю HCl . Хлоридну кислоту, яка виділяється, відтитровують стандартним розчином NaOH з індикатором фенолфталеїном:



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3; M(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = 32,67 \text{ г/моль}.$$

$$n(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH}).$$

У відповідності до розглянутого вище, схема титрування розчину фосфатної(V) кислоти виглядає так:

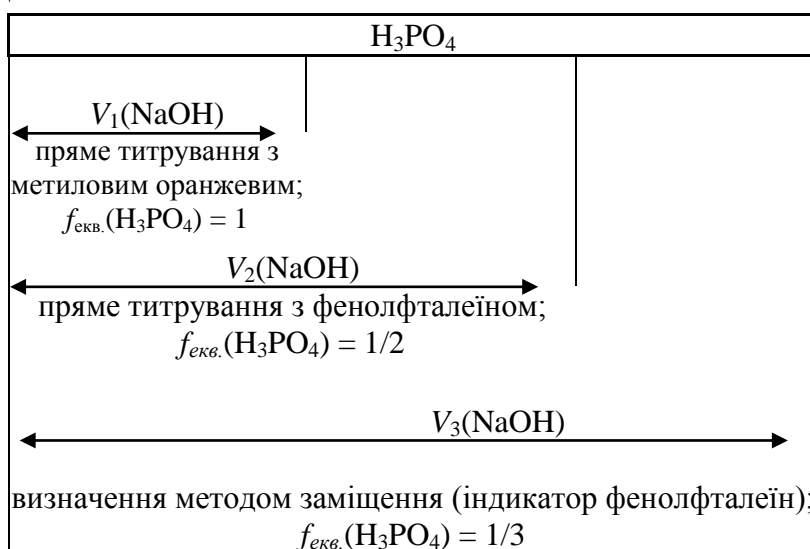


Схема титрування H_3PO_4 з різними індикаторами

II. Порядок виконання роботи

1. Підбір аліквоти.

Аліквоту досліджуваного розчину (орієнтовно $5,00 \text{ см}^3$) титрують стандартним розчином NaOH з метиловим оранжевим. Якщо на титрування витрачається більше

10,00 см³ стандартного розчину NaOH, то досліджувану кислоту розбавляють у мірній колбі.

2. Аналіз фосфатної(V) кислоти прямим титруванням з індикатором метиловим оранжевим.

В бюретку: стандартний розчин натрій гідроксиду.

В колбу для титрування: аліквотний об'єм досліджуваної кислоти;

$$V^a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,00 \text{ см}^3.$$

1–2 краплі розчину метилового оранжевого.

Вказати зміну кольору індикатора при титруванні:

Результати титрування:

I титрування $V_1(\text{NaOH})$, см³

II титрування....., см³

III титрування....., см³

$$\bar{V}_1(\text{NaOH}) \dots\dots\dots, \text{см}^3$$

Розрахунок вмісту (г/дм³) H₃PO₄ у розчині (I спосіб).

В присутності метилового оранжевого фосфатна(V) кислота титрується за рівнянням:



$$n(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{в аліквоті}} = n(\text{NaOH}).$$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{в аліквоті}} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_1(\text{NaOH})}{1000} = \dots\dots\dots \text{МОЛЬ.}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{в аліквоті}} = n(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{в аліквоті}} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4).$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{в аліквоті}} = \dots\dots\dots \text{Г.}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{Г в 1 дм}^3} = m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{в аліквоті}} \cdot \frac{1000}{V^a(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_1(\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V^a(\text{H}_3\text{PO}_4)}.$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{Г в 1 дм}^3} = \dots\dots\dots$$

Розрахунок вмісту (г/дм³) H₃PO₄ у розчині (II спосіб).

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH}).$$

$$\frac{c(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V^a(\text{H}_3\text{PO}_4)}{1000} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_1(\text{NaOH})}{1000}$$

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_1(\text{NaOH})}{V^a(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \text{_____} = \text{моль/дм}^3.$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = c(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_1(\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V^a(\text{H}_3\text{PO}_4)}, \text{ г в 1 дм}^3.$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \text{_____} \text{ г.}$$

Якщо H_3PO_4 попередньо розбавляли, то необхідно перерахувати результат аналізу ($m(\text{H}_3\text{PO}_4)$), враховуючи розведення. Це зауваження врахувати і в пунктах 3 і 4.

3. Аналіз фосфатної(V) кислоти прямим титруванням з індикатором фенолфталеїном:

В бюретку: стандартний розчин натрій гідроксиду.

В колбу для титрування: аліквотний об'єм досліджуваної кислоти;

$$V^a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,00 \text{ см}^3.$$

2 краплі розчину фенолфталеїну.

Вказати зміну кольору індикатора при титруванні:

Результати титрування:

I титрування $V_2(\text{NaOH})$, см^3

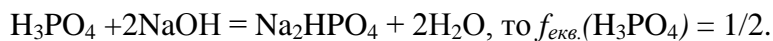
II титрування....., см^3

III титрування....., см^3

$\bar{V}_2(\text{NaOH})$, см^3

Розрахунок вмісту (г/дм^3) H_3PO_4 у розчині

Оскільки в присутності фенолфталеїну фосфатна(V) кислота титрується за рівнянням:



$$n(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH}).$$

$$c(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V^a(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ розч.}) = c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}(\text{NaOH}).$$

$$c(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = \text{_____} = \text{_____} = \text{моль/дм}^3.$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4), \text{ г в 1 дм}^3 = c(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_2(\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4)}{V^a(\text{H}_3\text{PO}_4)}.$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4), \text{ г в 1 дм}^3 = \text{_____}$$

4. Аналіз розчину фосфатної(V) кислоти методом заміщення.

В бюретку: стандартний розчин натрій гідроксиду.

В колбу для титрування: аліквотний об'єм досліджуваної кислоти;

$$V^a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,00 \text{ см}^3.$$

10,00 см³ 0,1 М розчину кальцій дихлориду (якщо для аналізу беруть 5,00 см³ ≈ 0,1 М розчину фосфатної кислоти).

2 краплі фенолфталеїну.

Титруємо до появи стійкого малинового забарвлення.

Результати титрування:

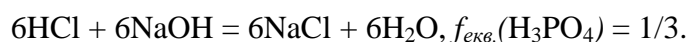
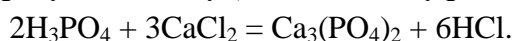
I титрування $V_3(\text{NaOH})$, см³

II титрування....., см³

III титрування....., см³

$$\bar{V}_3(\text{NaOH}) \dots\dots\dots, \text{см}^3$$

Розрахунок вмісту (г/дм³) H₃PO₄ у розчині.



$$n(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH}).$$

$$c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V^a(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ розч.}) = c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_3(\text{NaOH}).$$

$$c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_3(\text{NaOH})}{V^a(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ розч.})} = \dots\dots\dots \text{ моль/дм}^3.$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{г в 1 дм}^3} = c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_3(\text{NaOH}) \cdot M(1/3\text{H}_3\text{PO}_4)}{V^a(\text{H}_3\text{PO}_4)}.$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{г в 1 дм}^3} = \dots\dots\dots$$

Висновок: порівнюємо результати аналізу H₃PO₄, які були одержані різними способами (п. 2, 3, 4). Результати повинні бути майже однаковими.

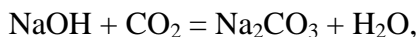
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА КОНТРОЛЬНА РОБОТА №2

Тема: „Визначення масової частки (%) натрій гідроксиду та динатрій карбонату при їх сумісній присутності методом фіксування двох точок еквівалентності”

Мета: визначити у зразку суміші вміст (%) натрій гідроксиду та динатрій карбонату шляхом прямого титрування розчину з двома індикаторами.

I. Теоретичні основи визначення

Тверді луги та їх розчини поглинають з повітря карбон(IV) оксид, перетворюючись у відповідні карбонати, наприклад:

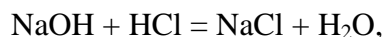


внаслідок цього розчини натрій гідроксиду завжди містять домішки динатрій карбонату. Окреме визначення вмісту натрій гідроксиду та динатрій карбонату в суміші можна проводити двома методами:

- 1) фіксуванням двох точок еквівалентності (метод Уордера);
- 2) титруванням двох аліквот досліджуваного розчину, в одній порції розчину карбонат-іони осаджують барій хлоридом (метод Вінклера).

Обидва методи засновані на аналізі кривих титрування натрій гідроксиду та динатрій карбонату розчином хлоридної кислоти.

Як видно з кривої титрування 0,1 M розчину натрій гідроксиду розчином хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини HCl 0,1 моль/дм³ (рис. 1), концентрацію лугу можна визначати, титруючи його або з фенолфталеїном, або з метиловим оранжевим. Титрування з будь-яким із названих індикаторів проходить за рівнянням реакції:



натрій гідроксид при цьому відтитровується повністю.

При титруванні розчину динатрій карбонату розчином хлоридної кислоти спостерігається два стрибка титрування (рис. 2). рН розчину динатрій карбонату до початку титрування розраховують за формулою (гідроліз солі, утвореної сильною основою і слабкою двохосновною кислотою):

$$\text{pH} = 7 + 1/2\text{p}K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) + 1/2\lg c(\text{солі}) = 7 + 10,32/2 - 0,5 = 11,66.$$

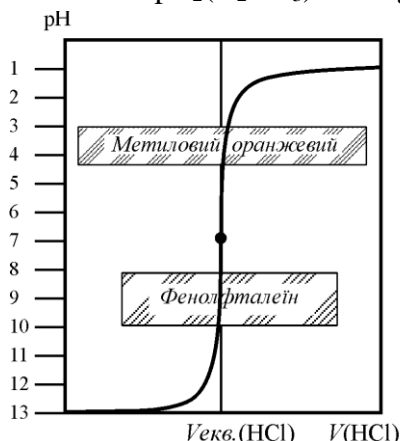


Рис. 1. Крива титрування 0,1 M розчину NaOH 0,1 M розчином HCl

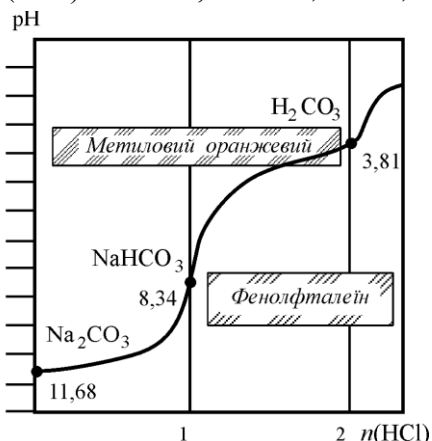
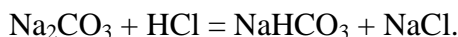


Рис. 2. Крива титрування 0,1 M розчину Na₂CO₃ 0,1 M розчином HCl

У першій точці еквівалентності (коли на 1 моль Na_2CO_3 витрачається 1 моль HCl) утворюється натрій гідрокарбонат:

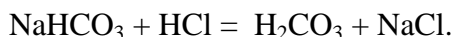


pH розчину розраховують за формулою (гідроліз кислої солі):

$$\text{pH} = \frac{pK_1(\text{H}_2\text{CO}_3) + pK_2(\text{H}_2\text{CO}_3)}{2} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34.$$

Першу точку еквівалентності можна зафіксувати фенолфталеїном, який змінює забарвлення в інтервалі pH $8,2 \div 10,0$.

У другій точці еквівалентності утворюється карбонатна кислота:



pH розчину визначається йонізацією слабкої кислоти H_2CO_3 :

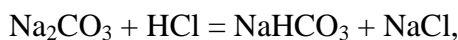
$$\text{pH} = 1/2pK_1(\text{H}_2\text{CO}_3) - 1/2\lg c(\text{кисл.}).$$

Концентрація карбонатної кислоти в розчині обумовлена її розчинністю при даних умовах:

$$\text{pH} = 1/2 \cdot 6,35 - 1/2\lg 5 \cdot 10^{-2} = 3,17 + 0,65 = 3,82.$$

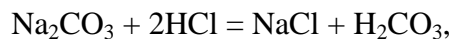
Другу точку еквівалентності можна зафіксувати за допомогою метилового оранжевого, який змінює забарвлення в інтервалі pH $3,1 \div 4,4$. Таким чином, вміст натрій карбонату в розчині шляхом прямого титрування його стандартним розчином хлоридної кислоти можна визначати двома способами:

1) стандартним розчином хлоридної кислоти титрують динатрій карбонат до гідрокарбонату в присутності фенолфталеїну:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1; M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ г/моль}.$$

2) стандартним розчином хлоридної кислоти титрують динатрій карбонат до карбонатної кислоти в присутності метилового оранжевого:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2; M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53,00 \text{ г/моль}.$$

Таким чином, аналіз кривих титрування показує, що при титруванні суміші натрій гідроксиду і динатрій карбонату з двома індикаторами, з фенолфталеїном відтитровують весь натрій гідроксид, а динатрій карбонат титрується до натрій гідрокарбонату (тобто з фенолфталеїном відтитровується половина динатрій карбонату). Після додавання до цього ж розчину метилового оранжевого дотитровують натрій гідрокарбонат до карбонатної кислоти. Схема титрування суміші натрій гідроксиду і динатрій карбонату виглядає так:



Схема титрування однієї аліквоти суміші NaOH і Na_2CO_3 розчином HCl з двома індикаторами: фенолфталеїном і метиловим оранжевим

II. Порядок виконання роботи

1. Розрахунок наважки суміші для приготування 100,0 см³ розчину.

Розрахунок наважки проводять за тим компонентом, якого більше. Припустимо, що в суміші, яку аналізують, більше натрій гідроксиду.

$$m_{\text{суміші}} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 100,0}{1000} = \frac{0,1 \cdot 40,00 \cdot 100,0}{1000} = 0,4000 \text{ (г)}$$

2. Взяття наважки досліджуваної суміші на аналітичних терезах:

маса бюксу з речовиною, г

маса порожнього бюксу, г

маса наважки, г

3. Розчинення суміші.

Наважку суміші переносимо в мірну колбу на 100,0 см³, розчиняємо у невеликому об'ємі дистильованої води, доливаємо дистильованою водою до мітки, ретельно перемішуємо.

4. Титрування розчину суміші натрій гідроксиду та динатрій карбонату.

В бюретку: робочий розчин хлоридної кислоти, концентрацію якого визначили в роботі №1 на занятті №б; $c(\text{HCl}) =$ моль/дм³.

В колбу для титрування: певний об'єм досліджуваного розчину (відміряємо аліквотною піпеткою);

$V^a(\text{суміші}) = 5,00 \text{ см}^3$.

2–3 краплі розчину фенолфталеїну.

Титруємо стандартним розчином хлоридної кислоти до зникнення малинового забарвлення. Записуємо об'єм розчину хлоридної кислоти, витрачений на титрування з фенолфталеїном (V_1).

Додаємо до розчину, що був відтитрований з фенолфталеїном, 1–2 краплі метилового оранжевого (при цьому розчин забарвлюється в жовтий колір) і титруємо до оранжевого забарвлення. Записуємо об'єм розчину хлоридної кислоти (V_2), який витрачено на титрування з метиловим оранжевим. Титрування проводимо три рази.

Результати титрування

	$V_1(\text{HCl}), \text{ см}^3$ з фенолфталеїном	$V_2(\text{HCl}), \text{ см}^3$ з метиловим оранжевим
Перше титрування		
Друге титрування		
Третє титрування		
Середнє значення	$\bar{V}_1(\text{HCl})_{\text{ф-ф}} =$,см ³	$\bar{V}_2(\text{HCl})_{\text{м-ор}} =$,см ³

5. Розрахунок масової частки (%) натрій гідроксиду в суміші.

Якщо на титрування суміші $\text{NaOH} + 1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ витрачено $V_1 \text{ см}^3 \text{ HCl}$, а на титрування $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ використано $V_2 \text{ см}^3 \text{ HCl}$, то на титрування NaOH було витрачено $(V_1 - V_2) \text{ см}^3$ розчину HCl .

Розраховуємо масову частку NaOH у суміші:

$$n(\text{NaOH})_{\text{в аліквоті}} = n_1(\text{HCl}).$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{в аліквоті}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl})]}{1000}.$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{в аліквоті}} = \text{—————} = \text{МОЛЬ.}$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{в наважці суміші}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl})] \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V^a(\text{суміші})}.$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{в наважці суміші}} = \text{—————} = \text{МОЛЬ.}$$

$$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl})] \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot M(\text{NaOH})}{1000 \cdot V^a(\text{суміші})}.$$

$$m(\text{NaOH}) = \text{—————} \text{ Г.}$$

$$w(\%)(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100}{m(\text{суміші})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl})] \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 100}{1000 \cdot V^a(\text{суміші}) \cdot m(\text{суміші})}.$$

$$w(\%)(\text{NaOH}) = \text{—————}.$$

6. Розрахунок масової частки (%) динатрій карбонату в суміші:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_2(\text{HCl}).$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в аліквоті}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl})}{1000}.$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в аліквоті}} = \text{—————} = \text{МОЛЬ.}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в наважці суміші}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{суміші})}.$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в наважці суміші}} = \text{—————} \cdot \text{—————} = \text{МОЛЬ.}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в наважці суміші}} = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V^a(\text{суміші})}.$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в наважці суміші}} = \text{—————} \text{ Г.}$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100}{m(\text{суміші})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl})}{1000 \cdot m(\text{суміші})} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100}{V^a(\text{суміші})}$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$$

Висновок:

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА КОНТРОЛЬНА РОБОТА №3

Тема: "Визначення масової частки(%) натрій гідрогенкарбонату та динатрій карбонату при їх сумісній присутності методом фіксування двох точок еквівалентності"

Мета: визначити у зразку суміші вміст(%) натрій гідрогенкарбонату та динатрій карбонату шляхом прямого титрування розчину з двома індикаторами.

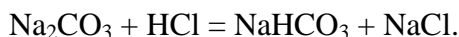
I. Теоретичні основи визначення

Метод заснований на аналізі кривих титрування динатрій карбонату і натрій гідрогенкарбонату розчином хлоридної кислоти.

Спочатку титрують суміш, яку аналізують, кислотою в присутності фенолфталеїну. При цьому відтитровується динатрій карбонат до натрій гідрогенкарбонату.

Потім розчин дотитровують кислотою в присутності метилового оранжевого. При цьому відтитровується натрій гідрогенкарбонат, що знаходився в початковій суміші, і утворений з динатрій карбонату ($1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$).

Використовуючи два індикатори, вдається спостерігати дві точки еквівалентності. Першу спостерігаємо, коли динатрій карбонат відтитрований до натрій гідрогенкарбонату:

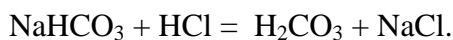


pH розчину розраховують за формулою (гідроліз кислої солі):

$$\text{pH} = \frac{pK_1(\text{H}_2\text{CO}_3) + pK_2(\text{H}_2\text{CO}_3)}{2} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34$$

Першу точку еквівалентності можна зафіксувати фенолфталеїном, який змінює забарвлення в інтервалі pH 8,2–10,0.

Другу точку еквівалентності спостерігаємо, коли відтитрований натрій гідрогенкарбонат, що знаходився у початковій суміші, і натрій гідроген карбонат, одержаний в результаті відтитрування динатрій карбонату:



pH розчину визначається йонізацією слабкої кислоти H_2CO_3 :

$$\text{pH} = 1/2 pK_1(\text{H}_2\text{CO}_3) - 1/2 \lg c(\text{кисл.})$$

$$\text{pH} = 1/2 \cdot 6,35 - 1/2 \lg 5 \cdot 10^{-2} = 3,17 + 0,65 = 3,82$$

Другу точку еквівалентності можна зафіксувати за допомогою метилового оранжевого, який змінює забарвлення в інтервалі рН = 3,1–4,4.

Таким чином, аналіз кривої титрування показує, що при титруванні суміші динатрій карбонату і натрій гідрогенкарбонату з двома індикаторами з фенолфталеїном відтитровується половина динатрій карбонату. Після додавання до цього ж розчину метилового оранжевого дотитровують до карбонатної кислоти початковий гідрогенкарбонат і той, що утворився з динатрій карбонату. Схема титрування динатрій карбонату і натрій гідрогенкарбонату виглядає так:



Схема титрування однієї аліквоти суміші Na_2CO_3 і NaHCO_3 розчином HCl з двома індикаторами: фенолфталеїном і метиловим оранжевим

II. Порядок виконання роботи

1. Розрахунок наважки суміші для приготування 100 см³ розчину.

Розрахунок наважки проводять за тим компонентом, якого більше. Припустимо, що в суміші, яку аналізують, більше натрій гідрогенкарбонату:

$$m_{\text{суміші}} = \frac{c(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{NaHCO}_3) \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 84,01 \cdot 100,0}{1000} = 0,8401(\text{г}).$$

2. Взяття наважки досліджуваної суміші на аналітичних терезах:

маса бюксу з речовиною , Г
 маса порожнього бюксу , Г
 маса наважки , Г

3. Розчинення суміші.

Наважку суміші переносимо в мірну колбу на 100,0 см³, розчиняємо в невеликому об'ємі дистильованої води, доводимо дистильованою водою до мітки, ретельно перемішуємо.

4. Титрування розчину суміші натрій гідрогенкарбонату та динатрій карбонату.

В бюретку: робочий розчин хлоридної кислоти, концентрацію якого визначили в роботі №1 на занятті №6; $c(\text{HCl}) =$ моль/дм³.

В колбу для титрування: певний об'єм досліджуваного розчину (відміряємо аліквотною піпеткою);

$$V^a(\text{суміші}) = 5,00 \text{ см}^3.$$

2–3 краплі розчину фенолфталеїну.

Титруємо стандартним розчином хлоридної кислоти до зникнення малинового забарвлення. Записуємо об'єм розчину хлоридної кислоти, витрачений на титрування з фенолфталеїном (V_1).

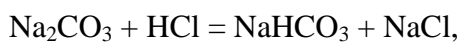
Додаємо до безбарвного розчину, що був відтитрований з фенолфталеїном, 1–2 краплі метилового оранжевого (при цьому розчин забарвлюється в жовтий колір) і титруємо до оранжевого забарвлення. Записуємо об'єм розчину хлоридної кислоти (V_2), який витрачений на титрування з метиловим оранжевим. Титрування проводимо три рази і знаходимо середнє значення \bar{V}_1 та \bar{V}_2 .

Результати титрування

	$V_1(\text{HCl}), \text{см}^3$ з фенолфталеїном	$V_2(\text{HCl}), \text{см}^3$ з метиловим оранжевим
Перше титрування		
Друге титрування		
Третє титрування		
Середнє значення	$\bar{V}_1(\text{HCl})_{\text{ф-фф}} = \quad, \text{см}^3$	$\bar{V}_2(\text{HCl})_{\text{м-ор}} = \quad, \text{см}^3$

5. Розрахунок масової частки(%) динатрій карбонату в суміші.

Якщо на титрування $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ витрачено $V_1 \text{ см}^3$ розчину HCl , то на титрування всього Na_2CO_3 витрачено було б $2V_1 \text{ см}^3$ розчину HCl . Якщо на титрування NaHCO_3 , що був в суміші, і утвореного під час титрування Na_2CO_3 , витрачено $V_2 \text{ см}^3$ розчину HCl , тоді на титрування лише NaHCO_3 , що був в первинній суміші, використано $(V_2 - V_1) \text{ см}^3$ розчину HCl . Розраховуємо масову частку Na_2CO_3 в суміші:



$$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1; M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ г/моль}.$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в аліквоті}} = n_1(\text{HCl}).$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в аліквоті}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl})}{1000}.$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в аліквоті}} = \text{_____} = \text{_____} \text{ МОЛЬ}.$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в наважці суміш}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{суміші})}.$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{в наважці суміш}} = \text{_____} \cdot \text{_____} = \text{_____} \text{ МОЛЬ}.$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V^a(\text{суміші})}.$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \text{_____} \text{ Г}.$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100}{m(\text{суміші})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000 \cdot m(\text{суміші})} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100}{V^a(\text{суміші})}.$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$$

6. Розрахунок масової частки (%) натрій гідрогенкарбонату в суміші.

$$n(\text{NaHCO}_3)_{\text{в аліквоті}} = n_2(\text{HCl}).$$

$$n(\text{NaHCO}_3)_{\text{в аліквоті}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})]}{1000}.$$

$$n(\text{NaHCO}_3)_{\text{в аліквоті}} = \text{_____} = \text{_____} \text{ МОЛЬ.}$$

$$n(\text{NaHCO}_3)_{\text{в наважці суміші}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})] \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V^a(\text{суміші})}.$$

$$n(\text{NaHCO}_3)_{\text{в наважці суміші}} = \text{_____} = \text{_____} \text{ МОЛЬ.}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})] \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{1000 \cdot V^a(\text{суміші})}.$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \text{_____} \text{ Г.}$$

$$w(\%)(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3) \cdot 100}{m(\text{суміші})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})] \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot M(\text{NaHCO}_3) \cdot 100}{1000 \cdot V^a(\text{суміші}) \cdot m(\text{суміші})}.$$

$$w(\%)(\text{NaHCO}_3) =$$

Висновок:

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА КОНТРОЛЬНА РОБОТА №4

Тема: „Визначення тимчасової (карбонатної) твердості води методом кислотно-основного титрування”

Мета: визначити тимчасову твердість питної води шляхом прямого титрування стандартним розчином хлоридної кислоти.

I. Теоретичні основи визначення

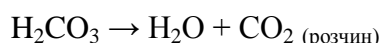
Твердість води обумовлена присутністю розчинних солей кальцію і магнію: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4 .

Розрізняють два види твердості: карбонатну і некарбонатну. Карбонатна твердість обумовлена присутністю у воді кальцій- і магній гідрогенкарбонатів. Цю твердість можна усунути кип'ятінням:



тому карбонатна твердість називається тимчасовою. Карбонатна твердість визначається загальною кількістю мілімоль еквівалентів $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ в 1 дм³ води.

Визначення карбонатної твердості води проводять шляхом титрування стандартним розчином хлоридної кислоти аліквотного об'єму води, яку аналізують. При цьому відбувається реакція:



Крива титрування натрій гідрогенкарбонату представлена на рис. 1:

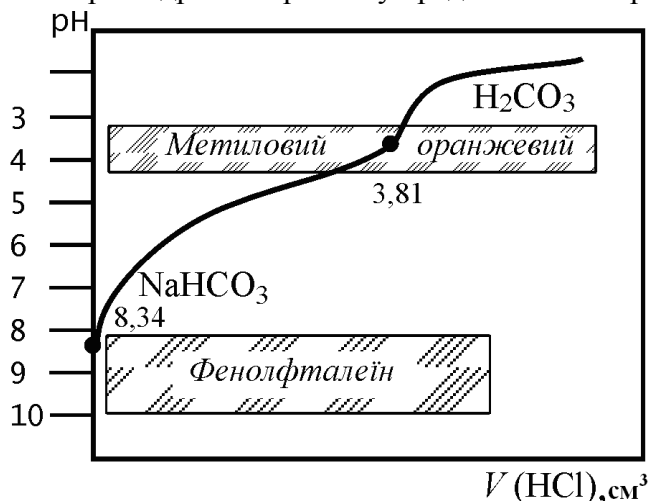


Рис. 1. Крива титрування 0,1 М розчину NaHCO_3 0,1 М розчином HCl

pH у точці еквівалентності розраховуємо за формулою:

$$\text{pH} = 1/2\text{p}K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) - 1/2\lg c(\text{кисл.}).$$

$$\text{pH} = 1/2 \cdot 6,35 - 1/2\lg 5 \cdot 10^{-2} = 3,17 + 0,65 = 3,82.$$

Значення pH у точці еквівалентності показує, що визначення карбонатної твердості води можна проводити шляхом титрування гідрогенкарбонат-іонів розчином хлоридної кислоти з метиловим оранжевим.

II. Порядок виконання роботи

1. Титрування проби води:

В бюретку: робочий розчин хлоридної кислоти, концентрацію якого визначили в роботі №1 на занятті №6; $c(\text{HCl}) =$ моль/дм³.

В колбу для титрування: певний об'єм водопровідної води (відміряємо аліквотною піпеткою);

$$V^a(\text{суміші}) = 100,0 \text{ см}^3.$$

3 краплі розчину метилового оранжевого (зміна жовтого забарвлення на оранжеве).

Результати титрування:

I титрування $V(\text{HCl})$, см^3

II титрування....., см^3

III титрування....., см^3

$$\bar{V}(\text{HCl}) \text{}, \text{см}^3$$

2. Розрахунок тимчасової твердості води.

$$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCl}).$$

$$n(\text{HCO}_3^-)_{\text{в аліквоті}} = c(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl}) = \text{ММОЛЬ.}$$

$$n(\text{HCO}_3^-)_{\text{в } 1 \text{ дм}^3} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V^a(\text{H}_2\text{O})} = \text{.....} .$$

$$n(\text{HCO}_3^-) = n(1/2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \text{ і } 1/2\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2).$$

$$H(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V^a(\text{H}_2\text{O})}, \text{ ммоль/дм}^3.$$

$$H(\text{H}_2\text{O}) = \text{.....} = \text{ммоль/дм}^3.$$

Висновок: тимчасова твердість водопровідної води складає ммоль еквівалентів $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ в 1 дм^3 води.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА КОНТРОЛЬНА РОБОТА №5

Тема: „Аналіз технічної тартратної (винної) кислоти методом окремих наважок”

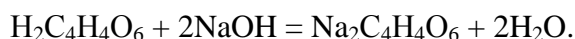
Мета: визначити вміст (%) тартратної кислоти у зразку.

I. Теоретичні основи визначення

Винна кислота двохосновна. Відношення констант йонізації менше, ніж 10^4 , тому постадійне титрування проводити не можна.

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{1,04 \cdot 10^{-3}}{4,55 \cdot 10^{-5}} = 22,9 < 10^4 .$$

Робочий розчин – натрій гідроксид або калій гідроксид. Тартратну кислоту, яка міститься в досліджуваному розчині, відтитровують повністю:



$$f_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = 1/2; M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = 75,04 \text{ г/моль}.$$

pH в точці еквівалентності розраховуємо за формулою (гідроліз солі):

$$\text{pH} = 7 + 1/2\text{p}K_2(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + 1/2\lg c(\text{солі}) = 7 + 2,17 - 0,5 = 8,67.$$

Значення pH в точці еквівалентності показує, що титрування розчину тартратної кислоти можна проводити з індикатором фенолфталеїном (pT=9).

II. Порядок виконання роботи

1. Розрахунок наважки технічної тартратної кислоти.

При розрахунку наважки $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ виходимо з того, що титрувати будемо розчином натрій гідроксиду з молярною концентрацією 0,1 моль/дм³. На титрування наважки $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ повинно використовуватися не менше 5 см³ і не більше 25 см³ (об'єм бюретки) стандартного розчину NaOH.

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = n(\text{NaOH}).$$

$$\frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)}.$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)}{1000} =$$

$$= \frac{0,1000 \cdot 25,00 \cdot 75,04}{1000} = 0,1876 \text{ г}.$$

2. Взяття наважки.

Для аналізу беремо три наважки тартратної кислоти:

а) маса бюксу з речовиною, Г

маса порожнього бюксу, Г

наважка $m_1(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$, Г

б) маса бюксу з речовиною....., Г

маса порожнього бюксу, Г

наважка $m_2(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$, Г

в) маса бюксу з речовиною....., Г

маса порожнього бюксу, Г

наважка $m_3(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$, Г

3. Розчинення наважки і титрування.

Взяті наважки переносимо кількісно у три конічні колби для титрування і розчиняємо у довільному об'ємі води (25 см³). Додаємо 2–3 краплі фенолфталеїну і титруємо розчином натрій гідроксиду до малинового забарвлення, яке не зникає 30–40 секунд.

Результати титрування:

$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$, г	$V(\text{NaOH})$, см ³
а)
б)
в)

4. Розрахунок дійсного вмісту тартратної кислоти (г) у кожній наважці за формулою:

$$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)}{1000}.$$

$$m_1(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_{\text{практ.}} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г.}$$

$$m_2(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_{\text{практ.}} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г.}$$

$$m_3(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_{\text{практ.}} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г.}$$

5. Розрахунок масової частки тартратної кислоти у кожному досліді за формулою:

$$w(\%)(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{техн.}}} \cdot 100.$$

$$w_1(\%)(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \text{-----} \cdot 100 = \text{-----}.$$

$$w_2(\%)(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \text{-----} \cdot 100 = \text{-----}.$$

$$w_3(\%)(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \text{-----} \cdot 100 = \text{-----}.$$

6. Знаходження середнього значення масової частки тартратної кислоти у зразку:

$$\bar{w}(\%)(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = \frac{w_1 + w_2 + w_3}{3} = \text{-----} = \text{-----}.$$

Висновок: масова частка (%) тартратної кислоти у досліджуваному зразку складає

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА КОНТРОЛЬНА РОБОТА №6

Тема: „Визначення Нітрогену в солях амонію формальдегідним методом”

Мета: встановити вміст (%) Нітрогену в пробі амоній хлориду формальдегідним методом. Порівняти експериментальні результати з вмістом Нітрогену в амоній хлориді, розрахованим теоретично.

I. Теоретичні основи визначення

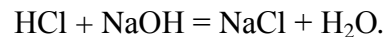
Формальдегідний метод є одним із найточніших методів визначення вмісту Нітрогену в солях амонію. Він ґрунтується на тому, що при додаванні до розчину солі амонію надлишку формальдегіду відбувається реакція:



або в йонно-молекулярному вигляді:



в результаті якої виділяються гідроген-іони в кількості, яка еквівалентна кількості Нітрогену в солі амонію. Гідроген-іони, які виділилися, відтитровують стандартним розчином натрій гідроксиду в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення:



Цей індикатор необхідно застосовувати тому, що точка еквівалентності знаходиться в лужній області ($\text{pH} > 7$). pH в точці еквівалентності визначається слабкою основою – гексаметилентетраміном (уротропіном), pK якої дорівнює 5. Ця слабка основа залишається в розчині, у той час як гідроген-іони хлоридної кислоти відтитровуються натрій гідроксидом.

Рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів при титруванні замісника має вигляд:

$$n(\text{N}) = n(\text{NaOH}).$$

При виконанні аналізу способом піпеткування масу Нітрогену в аліквотному об'ємі солі амонію розраховують за формулою:

$$m(\text{N}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{N})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}(\text{NH}_4\text{Cl})}{V^a(\text{NH}_4\text{Cl})}, \text{ г.}$$

$$m(\text{N}) = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г.}$$

II. Порядок виконання роботи

1. Приготування 250,0 см³ ≈ 0,1М розчину натрій гідроксиду (NaOH).

а) Розрахунок наважки натрій гідроксиду для приготування 0,1М розчину натрій гідроксиду, об'ємом 250,0 см³:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} = \frac{0,1000 \cdot 40,00 \cdot 250,0}{1000} = 1,000 \text{ г.}$$

б) Взяття наважки натрій гідроксиду на аналітичних терезах:

маса бюксу з речовиною, Г

маса порожнього бюксу, Г

наважка $m(\text{NaOH})_{\text{практ.}}$, Г

в) Розчинення наважки натрій гідроксиду.

Наважку суміші переносимо в мірну колбу на 250,0 см³, розчиняємо у невеликому об'ємі дистильованої води, доливаємо дистильованою водою до мітки, ретельно перемішуємо.

2. Приготування 0,1000 М розчину хлоридної кислоти з фіксаналу.

3. Перевірка молярної концентрації розчину натрій гідроксиду за стандарт-титром хлоридної кислоти.

а) Титрування розчину натрій гідроксиду:

В бюретку: 0,1000 М стандартний розчин хлоридної кислоти, приготовлений з фіксаналу, з молярною концентрацією речовини 0,1000 моль/дм³.

В колбу для титрування: аліквотний об'єм розчину натрій гідроксиду,

$$V^a(\text{NaOH}) = \dots\dots\dots, \text{ см}^3.$$

Індикатор фенолфталеїн, 2–3 краплі.

Фенолфталеїн змінює забарвлення з малинового до безбарвного

Результати титрування:

$$\text{I титрування} \quad V(\text{HCl}) \dots\dots\dots, \text{ см}^3$$

$$\text{II титрування} \quad \dots\dots\dots, \text{ см}^3$$

$$\text{III титрування} \quad \dots\dots\dots, \text{ см}^3$$

$$\overline{V}(\text{HCl}) = \dots\dots\dots, \text{ см}^3$$

б) Розрахунок молярної концентрації робочого розчину натрій гідроксиду ($c(\text{NaOH})$) із рівняння:

$$c(\text{HCl}) \cdot \overline{V}(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V^a(\text{NaOH розч.}),$$

титру натрій гідроксиду ($T(\text{NaOH})$) та поправочного коефіцієнту ($K(\text{NaOH})$).

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot \overline{V}(\text{HCl})}{V^a(\text{NaOH})} = \dots\dots\dots, \text{ моль/дм}^3.$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} = \dots\dots\dots, \text{ г/см}^3.$$

$$K(\text{NaOH}) = \frac{c_{\text{практ.}}(\text{NaOH})}{c_{\text{теор.}}(\text{NaOH})} = \dots\dots\dots.$$

4. Приготування 50,00 см³ розчину формальдегіду з масовою часткою речовини 20% із наявного розчину в лабораторії.

В лабораторії наявний розчин формальдегіду з масовою часткою речовини 40% (заводський реактив).

Для приготування 50,00 см³ розчину формальдегіду з масовою часткою речовини 20% в мірний стакан відміряємо 25 см³ вихідного розчину мірним циліндром та додаємо 20 см³ дистильованої води, доводимо розчин до об'єму 50 см³ дистильованою водою і перемішуємо скляною паличкою.

5. Приготування розчину амоній хлориду.

а) Взяття наважки амоній хлориду на аналітичних терезах (≈ 1 г)

маса бюксу з речовиною, Г

маса порожнього бюксу, Г

наважка $m(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{практ.}}$, Г

б) Розчинення наважки.

Наважку солі амоній хлориду переносимо в мірну колбу на $100,0 \text{ см}^3$, розчиняємо у невеликому об'ємі дистильованої води, доливаємо дистильованою водою до мітки, ретельно перемішуємо.

6. Аналіз розчину амоній хлориду.

а) Титрування розчину амоній хлориду.

В бюретку: робочий розчин натрій гідроксиду із встановленою молярною концентрацією $c(\text{NaOH}) = \dots\dots\dots$, моль/дм³.

В колбу для титрування: $10,00 \text{ см}^3$ розчину амоній хлориду (відміряємо аліквотною піпеткою).

$5,00 \text{ см}^3$ розчину формальдегіду з масовою часткою речовини 20% (відміряємо мірною пробіркою).

2–3 краплі розчину фенолфталеїну. Отриманий розчин залишаємо на 1–2 хвилини.

Титруємо розчином натрій гідроксиду до появи блідо-рожевого забарвлення розчину, стійкого протягом 30 с. Титрування проводимо три рази.

Результати титрування:

I титрування $V(\text{NaOH}) \dots\dots\dots, \text{см}^3$

II титрування, см^3

III титрування, см^3

$$\bar{V}_1(\text{NaOH}) = \dots\dots\dots, \text{см}^3$$

В результати титрування потрібно ввести поправку на вміст в формальдегиді метанової (форміатної) кислоти. Величину поправки знаходимо із холостого дослідження.

Для цього:

В бюретку: робочий розчин натрій гідроксиду із встановленою молярною концентрацією $c(\text{NaOH}) = \dots\dots\dots$, моль/дм³.

В колбу для титрування: $10,00 \text{ см}^3$ розчину формальдегіду з масовою часткою речовини 20%.

2–3 краплі фенолфталеїну.

Титруємо розчином натрій гідроксиду до появи блідо-рожевого забарвлення розчину, стійкого протягом 30 с. Титрування проводимо три рази. Об'єм розчину натрій гідроксиду, який був витрачений на титрування, ділимо на 2 і віднімаємо від об'єму розчину натрій гідроксиду, що пішов на титрування досліджуваного розчину солі амоній хлориду.

Результати титрування:

I титрування $V(\text{NaOH}) \dots\dots\dots, \text{см}^3$

II титрування, см^3

III титрування, см^3

$$\bar{V}_2(\text{NaOH}) = \dots\dots\dots, \text{см}^3$$

$$\bar{V}_3(\text{NaOH}) = \bar{V}_2(\text{NaOH}) / 2 = \quad , \text{ см}^3.$$

$$\bar{V}_4(\text{NaOH}) = \bar{V}_1(\text{NaOH}) - \bar{V}_3(\text{NaOH}) = \quad , \text{ см}^3.$$

б) Розрахунок вмісту Нітрогену в наважці амоній хлориду (маса практична):

$$m_{\text{практ.}}(\text{N}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_4(\text{NaOH}) \cdot M(\text{N})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}(\text{NH}_4\text{Cl})}{V^a(\text{NH}_4\text{Cl})}, \text{ Г.}$$

$$m_{\text{практ.}}(\text{N}) = \text{-----} \cdot \text{-----} = \quad , \text{ Г}$$

в) Розрахунок масової частки Нітрогену в амоній хлориді:

$$w(\%)(\text{N}) = \frac{m(\text{N})}{m(\text{NH}_4\text{Cl})} \cdot 100 .$$

$$w(\%)(\text{N}) = \text{-----} \cdot 100 = \quad .$$

г) Розрахунок теоретичного вмісту Нітрогену в амоній хлориді:

	NH ₄ Cl	–	N
<i>n</i>	1 моль		1 моль
<i>M</i>	53,492 г/моль		14,007 г/моль
<i>m</i>	53,492 г		14,007 г
<i>m</i>	100 г		x г

$$x = w(\%)(\text{N}) = \frac{14,007 \cdot 100}{53,492} = 26,19.$$

Висновок:

Зразок завдань до модульної контрольної роботи із теми: „Методи кислотно-основного титрування”

I. Теоретичний матеріал.

1. Йонно-хромовна теорія індикаторів кислотно-основного титрування. Інтервал переходу індикатора, показник титрування.

2. Визначення вмісту солей амонію зворотним титруванням та титруванням замісника.

II. Розв’язування вправ.

3. З розчину нітратної(V) кислоти об’ємом 50,00 см³, густина якого 1,4 г/см³, приготували розчин у мірній колбі об’ємом 1000,0 см³. На титрування аліквоти стандартного розчину калій гідроксиду об’ємом 20,00 см³ ($T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04904 \text{ г/см}^3$) витрачено об’єм 26,88 см³ приготованого розчину нітратної(V) кислоти. Розрахувати масову частку (%) гідроген нітрату(V) у вихідному розчині. $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ г/моль}$, $M(\text{HNO}_3) = 63,01 \text{ г/моль}$.

4. Як визначити вміст дикалій карбонату і калій гідрогенкарбонату при спільній їх присутності (схема титрування, індикатори, рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів)?

МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Ключові слова і терміни: окисно-відновні реакції, розрахунок фактора еквівалентності в окисно-відновних реакціях, окисно-відновний потенціал, рівняння Нернста, константа рівноваги окисно-відновної реакції, швидкість окисно-відновних реакцій, методи окисно-відновного титрування (оксредметрія, редоксметрія), криві окисно-відновного титрування, індикатори окисно-відновного титрування, редокс-індикатори, фенілантранілова кислота, дифеніламін, дифеніламінсульфокислота, фероїн, специфічні індикатори, інтервал переходу редокс-індикатора, перманганатометрія, йодометрія, дихроматометрія, цериметрія, броматометрія, ванадатометрія, автокаталітичні реакції, індуквані спряжені реакції, актор, індуктор, акцептор, суміш Циммермана-Рейнгардта, редуктор Джонса.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Методи окисно-відновного титрування ґрунтуються на окисно-відновних реакціях, пов'язаних з перенесенням електронів від однієї реагуючої речовини (відновника) до іншої (окисника).

Методи окисно-відновного титрування класифікують за типом титранту, основними з яких є: перманганатометрія, йодометрія, дихроматометрія, цериметрія, броматометрія, ванадатометрія, титанометрія, ферометрія, аскорбінометрія.

Методи окисно-відновного титрування використовують у кількісному визначенні відновників, окисників та речовин, які не мають окисно-відновних властивостей, але взаємодіють з окисником чи відновником в еквівалентних співвідношеннях.

Реакції, що лежать в основі методів окисно-відновного титрування, повинні відповідати загальним вимогам до реакцій титриметричного аналізу. Однак, особливостями окисно-відновних реакцій є багатостадійність, вони часто проходять зі швидкістю, недостатньою для титриметричних визначень, значна кількість окисно-відновних реакцій є оборотними. Змінюючи умови проведення титрування (зміна концентрації гідроген-іонів як середовища, зміна концентрації відновника чи окисника застосуванням зворотного титрування або титрування замісника, зміна температури, використання каталізатора тощо) можна істотно зменшити недоліки окисно-відновних реакцій.

Визначення кінцевої точки титрування в редоксметрії здійснюють безіндикаторним методом (наприклад, в перманганатометрії), за допомогою специфічних індикаторів (крохмаль, амоній тіоціанат) або редокс-індикаторів (фероїн, фенілантранілова кислота, дифеніламін, дифеніламінсульфокислота тощо). *Редокс-індикатори – це індикатори, які помітно і оборотно змінюють свій колір в залежності від зміни окисно-відновного потенціалу системи.* Зміна кольору індикатора відповідає області, в якій відношення $[Ind_{ок.}]/[Ind_{відн.}]$ коливається від 1/10 до 10/1, тобто інтервал переходу забарвлення редокс-індикатора визначається за рівнянням:

$$E = E^{\circ}(Ind_{ок.}/Ind_{відн.}) \pm \frac{0,059}{n}$$

Окисно-відновний потенціал, що відповідає показнику титрування (pT), дорівнює, як правило, E_{Ind}° . Найважливіші редокс-індикатори наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Найважливіші редокс-індикатори, які застосовують в титриметричному аналізі

Індикатор	E° , В	Забарвлення	
		окисненої форми	відновленої форми
Фероїн (комплекс Fe^{2+} з 1,10-фенантроліном)	+1,06	блідо-блакитне	червоне
N-фенілантранілова кислота	+1,00	фіолетово-червоне	немає
Натрій дифеніламінсульфонат	+0,84	синє	немає
Дифеніламін	+0,76	фіолетове	немає
Дифенілбензидин	+0,76	фіолетове	немає

Вибір редокс-індикаторів здійснюють на основі кривих титрування, які моделюють процес окисно-відновного титрування. Теоретичні криві титрування будують у координатах: E системи, В – V (титранту), см^3 на основі розрахунків окисно-відновних потенціалів за рівнянням Нернста для різних моментів титрування.

Величина стрибка титрування залежить від різниці стандартних окисно-відновних потенціалів окред-пар, які беруть участь у реакції, концентрації H^+ -іонів, температури, реагентів, здатних утворювати комплекси з окисненою або відновленою формою. Наприклад, при титруванні Fe^{2+} -іонів розчином калій дихромату в присутності ортофосфатної кислоти стрибок на кривій титрування збільшується, оскільки ортофосфатна кислота зв'язує Fe^{3+} -іони в комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$, тим самим зменшуючи окисно-відновний потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (рис. 1). Концентрації реагуючих речовин впливають на величину стрибка титрування, якщо стехіометричні коефіцієнти для окисненої та відновленої форм різні.

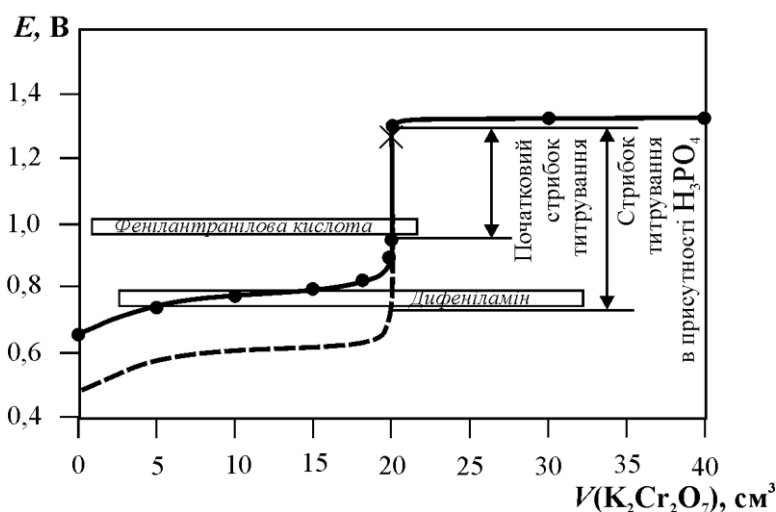


Рис. 1. Крива титрування Fe^{2+} -іонів розчином дикалій дихромату (пунктиром показано розширення стрибка титрування в присутності фосфатної кислоти)

Вибір редокс-індикаторів здійснюють таким чином, щоб показник титрування (pT) був якомога ближчим до значення окисно-відновного потенціалу системи у точці еквівалентності. Внаслідок розбіжності показника титрування індикатора зі значенням окисно-відновного потенціалу у точці еквівалентності виникає індикаторна похибка окисно-відновного титрування. Індикаторна похибка титрування вважається припустимою, якщо вона не перебільшує 0,2%. При цій умові інтервал переходу індикатора хоча б частково знаходиться в області стрибка титрування.

Контрольні питання з тем „Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування”, „Теоретичні основи окисно-відновного титрування”

1. Назвіть основні методи окисно-відновного титрування. Вкажіть робочі розчини та їх роль в окисно-відновному процесі.
2. Як розраховується константа рівноваги окисно-відновної реакції? Як за величиною константи рівноваги визначити її напрям?
3. Як залежить величина стрибка титрування в методах окисно-відновного титрування від: а) концентрації вихідних розчинів; б) концентрації гідроген-іонів; в) різниці стандартних окисно-відновних потенціалів окисно-відновних пар? Відповідь обґрунтуйте.
6. Якими способами фіксується точка еквівалентності в редоксметрії? Наведіть конкретні приклади.
7. В чому полягає відмінність між редокс-індикаторами та специфічними індикаторами редоксметрії?
8. Як пов'язаний інтервал переходу редокс-індикатора з його стандартним окисно-відновним потенціалом?
9. Сформулюйте основні правила підбору редокс-індикаторів? Наведіть конкретні приклади.
10. Які недоліки окисно-відновних реакцій заважають їх використанню в титриметричному аналізі? Наведіть конкретні приклади. Як можна усунути ці недоліки?
11. Які реакції називаються автокаталітичними? Поясніть механізм автокаталізу на конкретному прикладі.
12. Які реакції називаються індукованими? Поясніть їх механізм на конкретному прикладі?

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №9

Тема: „Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування (редоксметрії)”, „Теоретичні основи окисно-відновного титрування”.

Мета: засвоїти теоретичні основи методів окисно-відновного титрування.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Сутність і класифікація методів окисно-відновного титрування.
2. Константа рівноваги окисно-відновної реакції і напрям реакції.

3. Особливості реакцій окиснення-відновлення, які ускладнюють їх використання в титриметричному аналізі. Способи усунення цих недоліків.

4. Криві окисно-відновного титрування. Залежність стрибка титрування від різних факторів.

5. Способи фіксування точки еквівалентності в окисно-відновному титруванні.

II. Тестовий контроль знань з тем: „Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування”, „Теоретичні основи окисно-відновного титрування”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з тем „Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування”, „Теоретичні основи окисно-відновного титрування” [2, с. 191–217].

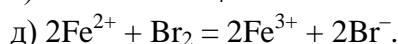
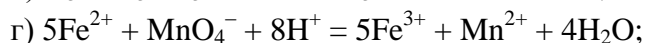
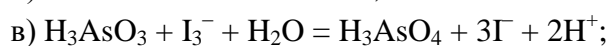
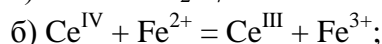
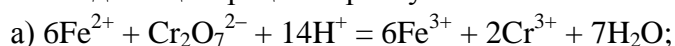
2. Робота з підручником: [3, с. 233–243].

3. Дати відповіді на контрольні питання з тем: „Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування”, „Теоретичні основи окисно-відновного титрування”.

4. Опрацювати тестові завдання з тем „Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування”, „Теоретичні основи окисно-відновного титрування”. [7, с. 67–70].

**Зразок завдань до контрольної роботи з тем
„Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування”,
„Теоретичні основи окисно-відновного титрування”**

1. Для яких реакцій, що наведені нижче, криві окисно-відновного титрування залежать від концентрації титранту?



2. В яких методах окисно-відновного титрування можливе безіндикаторне титрування?

а) перманганатометрія; б) дихроматометрія;

в) йодометрія; г) бромометрія; д) цериметрія.

3. Які з наведених в групі А індикаторів є специфічними, а які – окисно-відновними? В групі Б вкажіть зміну забарвлення окисно-відновних індикаторів групи А при переході з відновленої форми в окиснену.

А

а) крохмаль;

б) фєроїн;

в) натрій дифєніламінсульфонат;

г) калій тїоціанат;

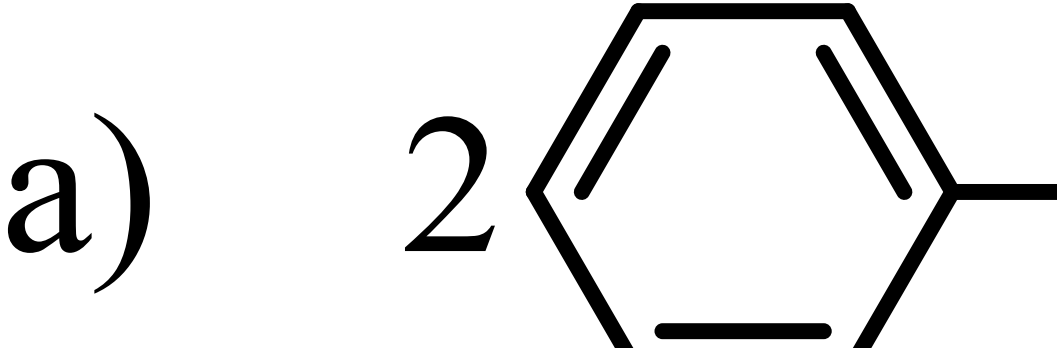
д) N-фєнілантранїлова кислота;

є) дифєніламін.

Б

- а) червоне – блідо-блакитне;
- б) безбарвне – фіолетово-червоне;
- в) безбарвне – синє;
- г) блакитне – червоне;
- д) безбарвне – фіолетове.

4. Який процес перетворення дифеніламіну має місце при обробці індикатора в кислих розчинах сильним окисником?



ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №10

Тема: „Перманганометрія”

Мета: засвоїти сутність методу перманганометрії та його застосування.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Сутність методу, робочий розчин та первинні стандартні речовини в перманганометрії, умови визначення методом перманганометрії.
2. Область застосування перманганометрії.
3. Методика приготування розчину калій перманганату та встановлення його молярної концентрації речовини еквівалента (нормальної концентрації) за оксалатною кислотою в сульфатнокислому середовищі.
4. Методика приготування водного розчину солі Мора.
5. Методика визначення вмісту (%) Fe^{2+} -іонів у солі Мора перманганометричним методом.

II. Практична частина:

1. Робота №1: Стандартизація розчину калій тетраоксоманганату(VII) за розчином оксалатної кислоти з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,05000 моль/дм³, що виготовлений з фіксаналу (або за точною наважкою).
2. Робота №2: Визначення вмісту (%) Fe^{2+} -іонів у солі Мора методом перманганометрії.

III. Тестовий контроль знань з теми: „Перманганометрія”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з теми „Перманганатометрія” [2, с. 218–232].
2. Робота з підручником: [3, с. 243–263].
3. Дати відповіді на контрольні питання з теми: „Перманганатометрія”.
4. Опрацювати тестові завдання з теми: „Перманганатометрія”. [7, с. 70–76].
5. Розв’язати задачі відповідно варіанту.
6. Оформити в робочому зошиті розрахунки для виконання практичних робіт №1 і №2 (рівняння реакцій, розрахунки факторів еквівалентності і молярних мас речовин еквівалентів, розрахунки наважок речовин).

Контрольні питання з теми „Перманганатометрія

1. Напишіть рівняння напівреакцій відновлення калій перманганату у кислому, нейтральному та лужному середовищах. Вкажіть фактор еквівалентності калій перманганату та молярну масу речовини еквівалента KMnO_4 .
2. При якій молярній концентрації речовини еквівалента робочого розчину калій перманганату рекомендується проводити титрування з використанням індикаторів?
3. Чи є потреба брати точну наважку калій перманганату для приготування його робочого розчину?
4. Чому стандартизацію розчину калій перманганату проводять через кілька днів після приготування розчину? Яким чином можна прискорити приготування робочого розчину калій перманганату?
5. Напишіть рівняння реакції розкладу калій перманганату у водному розчині. Що прискорює протікання реакції?
6. Назвіть 4-5 первинних стандартних речовин, які застосовують для стандартизації розчину калій перманганату.
7. Як треба обробляти динатрій оксалат і оксалатну кислоту, щоб використовувати їх як первинні стандартні речовини при стандартизації розчину калій перманганату?
8. Які умови (температура, кислотність середовища, швидкість додавання калій перманганату) необхідно виконувати при стандартизації розчину калій перманганату за оксалатною кислотою або динатрій оксалатом?
9. Чим пояснити той факт, що перші краплі розчину калій перманганату при титруванні оксалат-іонів знебарвлюються повільно, а у подальшому знебарвлення відбувається миттєво?
10. Напишіть рівняння реакцій, які проходять при стандартизації розчину калій перманганату за металічним залізом.
11. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються при стандартизації розчину калій перманганату за вторинним стандартним розчином динатрій тіосульфату титруванням замісника.
12. Наведіть приклади перманганатометричних визначень прямим і зворотним титруванням.
13. Напишіть рівняння реакцій взаємодії калій перманганату у кислому середовищі з дигідроген пероксидом, арсенатною(III) кислотою, калій нітратом(III). Визначте

молярні маси речовин еквівалентів відновників. Вкажіть умови визначення вмісту калій нітрату(III) методом перманганатометрії.

14. При перманганатометричному визначенні Fe^{2+} -іонів у хлориднокислому середовищі виділяється вільний хлор, внаслідок чого результати титрування дещо завищені. Вкажіть способи, які дозволяють одержати правильні результати.
15. Напишіть рівняння реакції та вкажіть умови визначення йонів мангану(II) прямим титруванням його розчином калій перманганату.
16. Запропонуйте спосіб визначення феруму(II) і феруму(III), а також загального вмісту феруму в суміші.
17. Які ускладнення можуть виникнути у тому випадку, коли при попередньому відновленні феруму(III) брати великий надлишок станум дихлориду?
18. Який спосіб титрування треба застосовувати при визначенні окиснюваності води або ґрунту методом перманганатометрії? Чому?
19. Запропонуйте схему визначення окисників методом перманганатометрії. Напишіть рівняння реакцій визначення манган діоксиду, калій хлорату(V), дикалій дихромату методом перманганатометрії. Визначте молярні маси речовин еквівалентів окисників.
20. Скласти рівняння реакцій перманганатометричного визначення Ca^{2+} -іонів зворотним титруванням і титруванням замісника. Чому у цих двох способах необхідно ретельно промивати осад кальцій оксалату?
21. Вкажіть переваги і недоліки перманганатометрії у порівнянні з іншими методами окисно-відновного титрування.

**Задачі для самостійного розв'язування з теми:
„Перманганатометрія”**

№ варіанту	Збірник задач	№ варіанту	Збірник задач	№ варіанту	Збірник задач
	[5]		[5]		[5]
1	511, 524	6	516, 511	11	508, 521
2	512, 525	7	517, 510	12	509, 522
3	513, 526	8	518, 509	13	510, 523
4	514, 527	9	506, 519	14	511, 524
5	515, 512	10	507, 520	15	512, 525

Зразок завдань до контрольної роботи з теми „Перманганатометрія”

1. Які умови приготування стандартного розчину $KMnO_4$ правильні?
 - а) точну наважку $KMnO_4$ розчиняють у визначеному об'ємі води;
 - б) готують розчин $KMnO_4$ приблизної концентрації і безпосередньо після приготування стандартизують;
 - в) готують розчин $KMnO_4$ приблизної концентрації, кип'ять 20-30 хвилин, охолоджують, фільтрують через паперовий фільтр, потім стандартизують;
 - г) те ж саме, що і пункт в), але фільтрування проводять через скляний фільтр;
 - д) готують розчин калій перманганату приблизної концентрації, через 7-10 днів фільтрують через скляний фільтр, потім стандартизують.
2. Які з вказаних речовин використовують для стандартизації розчину $KMnO_4$?
 - а) $Na_2C_2O_4$;
 - б) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$;

- в) As_2O_3 ; г) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
 д) Fe ; е) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 є) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ж) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. В групі Б вкажіть молярну масу еквівалента речовин групи А при їх перманганатометричному визначенні.

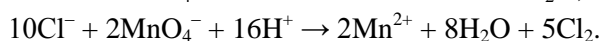
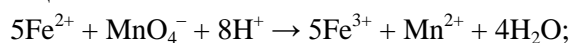
А

- а) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) H_2O_2 ;
 в) KNO_2 ; г) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 д) MnO_2 в піролюзиті (обробка FeSO_4).

Б

- а) $M/2$; б) M ; в) $M/6$; г) $M/3$; д) $M/8$.

4. При титруванні солей $\text{Fe}(\text{II})$ розчином калій перманганату в хлориднокислому середовищі проходять дві спряжені реакції:



Реакція між йонами MnO_4^- та Fe^{2+} індукує реакцію між йонами MnO_4^- та Cl^- . Вкажіть актор, індуктор, акцептор.

- а) Fe^{2+} ; б) Cl^- ; в) MnO_4^- .

5. При перманганатометричному визначенні феруму (II) в хлоридно-кислому середовищі відбувається виділення вільного хлору, внаслідок чого результати визначення завищені. Вкажіть способи, користуючись якими можна отримати правильні результати.

а) титрування проводити при нагріванні;

б) титрування вести в присутності солей Мангану, що знижує окисно-відновний потенціал системи $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{II})$;

в) титрування вести в присутності фосфатної кислоти, яка зв'язує забарвлені йони $\text{Fe}(\text{III})$ в безбарвні комплексні йони;

г) титрування вести в присутності суміші Циммермана-Рейнгардта.

6. Яким способом титрування, вказаним в групі Б, методом перманганатометрії визначають речовини групи А?

А

1. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2. H_2O_2 ; 3. KNO_2 ;
 4. MnO_2 ; 5. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 6. KClO_3 ;
 7. $\text{Mn}(\text{II})$ в солях; 8. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 9. CaCl_2 ;
 10. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Б

- а) пряме титрування; б) обернене титрування;
 в) титрування замісника; г) реверсивне титрування.

ПРАКТИЧНА РОБОТА №1

Тема: “Стандартизація розчину калій тетраоксоманганату(VII) за розчином оксалатної кислоти з молярною концентрацією речовини еквівалента $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0,05000 моль/дм³, що виготовлений із фіксаналу (або за точною наважкою)”

Мета: навчитися стандартизувати робочий розчин калій тетраоксоманганату(VII) методом піпеткування.

Лабораторне обладнання і реактиви (для робіт №1 і №2): штатив Бунзена, бюретка з краником, аліквотна піпетка, лійка, мірні колби об’ємом 100,0 і 500,0 см³, бюкс, промивалка, технохімічні й аналітичні терези, циліндри об’ємом 50–100 см³, електроплитка, банки для зливання, розчин калій тетраоксоманганату(VII) ($c(1/5KMnO_4) \approx 0,05$ моль/дм³), оксалатна кислота марки „х.ч.” або фіксанал, сіль Мора, розчин сульфатної кислоти ($c(1/2H_2SO_4) = 2$ моль/дм³).

Порядок виконання роботи

I. Приготування стандартного розчину оксалатної кислоти об’ємом 100,0 см³ із молярною концентрацією речовини еквівалента $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0,05000 моль/дм³.

1. Складання рівняння реакції взаємодії оксалатної кислоти з калій перманганатом у кислому середовищі (H_2SO_4) йонно-електронним методом.

2. Визначення факторів еквівалентності речовин оксалатної кислоти і калій перманганату.

3. Визначення молярних мас речовин еквівалентів оксалатної кислоти і калій перманганату.

4. Розрахунок наважки оксалатної кислоти для приготування розчину об’ємом 100,0 см³.

$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ Г.}$

5. Взяття наважки оксалатної кислоти:

маса бюксу з речовиною Г

маса порожнього бюксу Г

наважка $m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)_{\text{практ.}}$ Г

6. Приготування розчину оксалатної кислоти.

Наважку переносимо в мірну колбу об'ємом 100,0 см³, розчиняємо спочатку в невеликій кількості води, потім доводимо водою до риски. Перемішуємо.

7. Розрахунок характеристик стандартного розчину оксалатної кислоти.

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г/см}^3.$$

$$c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}} = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ моль/дм}^3.$$

$$K(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}.$$

II. Встановлення молярної концентрації речовини еквівалента калій тетраоксоманганату(VII), титру та поправочного коефіцієнту за стандартним розчином оксалатної кислоти методом піпеткування.

1. Титрування стандартного розчину оксалатної кислоти розчином калій тетраоксоманганату(VII).

У бюретку: розчин калій тетраоксоманганату(VII).

У колбу для титрування: аліквотний об'єм оксалатної кислоти (відміряємо аліквотною піпеткою), $V^a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 5,00 \text{ см}^3$.

Розчин сульфатної кислоти, відміряний циліндром, $V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ розч.}) = 5 \text{ см}^3$.

Нагріваємо колбу з розчином на плитці до температури $\approx 70\text{--}80^\circ\text{C}$.

Результати титрування:

I титрування $V(\text{KMnO}_4)$, см³

II титрування....., см³

III титрування....., см³

$\bar{V}(\text{KMnO}_4)$, см³

2. Розрахунок характеристик стандартизованого розчину калій тетраоксоманганату(VII):

$$c(1/5 \text{KMnO}_4)_{\text{практ.}} = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ моль/дм}^3.$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г/см}^3.$$

$$K(\text{KMnO}_4) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}.$$

Висновок:

ПРАКТИЧНА РОБОТА №2

Тема: „Визначення вмісту (%) Fe^{2+} -іонів у солі Мора методом перманганатометрії”

Мета: порівняти отриманий практичний результат масової частки Fe^{2+} -іонів у солі Мора з теоретичним.

Порядок виконання роботи

1. Приготування розчину солі Мора об'ємом 500,0 см³.

($c_{f_{екв.}}(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \approx 0,05$ моль/дм³).

1. Складання рівняння реакції взаємодії перманганат-іону з Fe^{2+} -іоном у кислому середовищі йонно-електронним методом.

2. Визначення факторів еквівалентності речовин солі Мора і калій перманганату.

3. Визначення молярних мас речовин еквівалентів солі Мора і калій перманганату.

4. Розрахунок наважки солі Мора для приготування розчину об'ємом 500,0 см³ ($c_{f_{екв.}}(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \approx 0,05$ моль/дм³).

$m((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \text{_____} =$

$= \text{_____} =$, Г.

5. Взяття наважки солі Мора:

маса бюксу з речовиною , Г

маса порожнього бюксу , Г

наважка $m((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$, Г

6. Розчинення наважки.

У мірну колбу об'ємом 500,0 см³ поміщаємо 150–200 см³ розчину сульфатної(VI) кислоти ($c(1/2H_2SO_4) = 2$ моль/дм³) (відміряємо циліндром), переносимо наважку солі Мора, доводимо водою до мітки, ретельно перемішуємо.

Вказати, для чого додається кислота?

II. Аналіз солі Мора.

1. Титрування розчину солі Мора.

У бюретку: розчин калій тетраоксоманганату(VII).

У колбу для титрування: аліквотний об'єм солі Мора,

$V^a(\text{солі Мора}) = 5,00 \text{ см}^3$ (відміряємо аліквотною піпеткою).

Розчин сульфатної кислоти, відміряний циліндром, $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5-7 \text{ см}^3$.

Результати титрування:

I титрування $V(\text{KMnO}_4)$, см^3

II титрування....., см^3

III титрування....., см^3

$\bar{V}(\text{KMnO}_4)$, см^3

2. Розрахунок масової частки Fe^{2+} -іонів у солі Мора за результатами титрування:

а) рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n(1/5 \text{ KMnO}_4).$$

$$\frac{m(\text{Fe}^{2+})_{\text{в аліквоті}}}{M(\text{Fe}^{2+})} = \frac{c(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}.$$

$$m(\text{Fe}^{2+})_{\text{в аліквоті}} = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г.}$$

$$\text{б) } m(\text{Fe}^{2+})_{\text{у наважці}} = m(\text{Fe}^{2+})_{\text{в аліквоті}} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{солі Мора})}.$$

$$m(\text{Fe}^{2+})_{\text{у наважці}} = \text{-----}, \text{ г.}$$

$$\text{в) } w(\%)(\text{Fe}^{2+})_{\text{практ.}} = \text{-----} \cdot 100 = \text{-----} \cdot 100 = \text{-----}.$$

III. Розрахунок теоретичного вмісту (%) Fe^{2+} -іонів у солі Мора.

$$w(\%)(\text{Fe}^{2+})_{\text{теор.}} = \text{-----}.$$

Висновок: порівняти одержаний практичний результат масової частки Fe^{2+} -іонів у солі Мора з теоретичним і зробити висновок про якість препарату.

!!! Розчин солі Мора зберігати до наступного заняття з теми „Дихроматоматрія”.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №11

Тема: „Методи окисно-відновного титрування. Йодометрія”

Мета: ознайомитися з методом йодометрії та його практичним застосуванням. Закріпити знання про стандартизацію робочих розчинів у йодометрії та визначити вміст(%) купрум(II) сульфат-води(1/5) у зразку мідного купоросу.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Загальна характеристика йодометрії.
2. Робочі розчини в йодометрії та їх стандартизація.
3. Способи титрування в йодометрії.
4. Визначення окисників, відновників та кислот у йодометрії.
5. Джерела помилок у йодометрії.
6. Приготування стандартного розчину йоду. Приготування розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5) та встановлення його титру за дикалій дихроматом.
7. Методика визначення вмісту (%) купрум сульфат-вода(1/5) у зразку мідного купоросу марки „ч.” і порівняння з даними Держстандарту.
8. Розгляд вправ.

II. Практична частина:

1. Робота №1: „Приготування розчину динатрій тіосульфат-вода(1/5) із молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \approx 0,05$ моль/дм³ та його стандартизація за 0,05000 н. розчином дикалій дихромату, що виготовлений із фіксааналу”.
2. Робота №2: „Визначення вмісту (%) купрум сульфат-вода (1/5) у зразку мідного купоросу марки «ч.» і порівняння з даними Держстандарту”.

III. Тестовий контроль знань з теми: „Йодометрія”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з теми „Йодометрія” [2, с. 281–298].
2. Робота з підручником: [3, с. 279–300].
3. Дати відповіді на контрольні питання з теми: „Йодометрія”.
4. Опрацювати тестові завдання з теми: „Йодометрія” [7, с. 77–82].
5. Розв’язати задачі відповідно варіанту.
6. Оформити в робочому зошиті розрахунки для виконання практичних робіт №1 і №2 (рівняння реакцій, розрахунки факторів еквівалентності і молярних мас речовин еквівалентів, розрахунки наважок речовин).

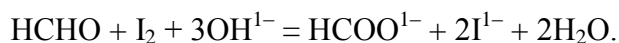
**Задачі для самостійного розв'язування з теми:
„Йодометрія”**

№ варіанту	Збірник задач		№ варіанту	Збірник задач	
	[5]	[9] с. 147–148		[5]	[9] с. 147–148
1	541	29	8	548	36
2	542	30	9	549	37
3	543	31	10	550	38
4	544	32	11	540	39
5	545	33	12	541	40
6	546	34	13	545	41
7	547	35	14	546	29

Контрольні питання з теми „Йодометрія”

1. Поясніть окисно-відновну здатність пари $I_2/2I^{1-}$.
2. Чому в перманганатометрії та дихроматометрії використовують лише окиснені форми окисно-відновних пар MnO_4^{1-}/Mn^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$, а в йодометрії можливе двояке використання окисно-відновних властивостей пари $I_2/2I^{1-}$?
3. Виходячи з положення пари $I_2/2I^{1-}$ в таблиці стандартних окисно-відновних потенціалів, вкажіть, які відновники можна окиснити йодом і які окисники можна відновити йодид-іоном.
4. Які розчини застосовують у йодометрії як стандартні робочі розчини?
5. Чому розчин калій йодиду не використовують як робочий стандартний розчин у йодометрії?
6. На чому ґрунтується індикаторна дія крохмалю в йодометрії?
7. Чому при прямому титруванні відновників розчином йоду крохмаль можна додавати на початку титрування, а при йодометричному визначенні відновників зворотним титруванням, а також окисників титруванням замісника крохмаль треба додавати в кінці титрування?
8. Опишіть способи приготування і умови зберігання робочого розчину йоду. Чому для титриметричних цілей йод розчиняють в розчині калій йодиду, а не у воді і не в спирті?
9. З якою метою при очистці кристалічного йоду до нього додають калій йодид і кальцій оксид?
10. За якою формулою обчислюють наважку йоду для приготування стандартного розчину йоду ?
11. Який вторинний стандартний розчин використовують для встановлення концентрації розчину йоду, якщо його готували з технічного йоду?
12. Чому неможливо приготувати стандартний розчин динатрій тіосульфату за точною наважкою? Які процеси відбуваються у водних розчинах динатрій тіосульфату при зберіганні? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
13. Які речовини рекомендується додавати в розчин динатрій тіосульфату для стабілізації розчину?

14. Які первинні стандарти використовують при стандартизації розчину динатрій тіосульфату? Наведіть рівняння хімічних реакцій, вкажіть спосіб титрування та визначте молярні маси речовин еквівалентів окисників і відновника динатрій тіосульфат-води (1/5).
15. Наведіть графічні формули динатрій тіосульфату та динатрій тетратіонату.
16. Чому не можна стандартизувати розчин динатрій тіосульфату за дикалій дихроматом прямим титруванням?
17. Наведіть приклади визначення відновників методом йодометрії прямим і зворотним титруванням. Який спосіб титрування дає більш правильні результати? Визначте молярні маси речовин еквівалентів відновників.
18. Вкажіть умови визначення арсену(III) і арсену(V) методом йодометрії. Яке значення рН є оптимальним при визначенні арсену(V)? Як створюється необхідне значення рН?
19. Який спосіб визначення сульфат(IV)-іонів методом йодометрії дозволяє одержати надійні результати?
20. Який спосіб титрування застосовують при визначенні окисників методом йодометрії? Наведіть загальну схему йодометричного визначення окисників і рівняння матеріального балансу за кількістю речовин еквівалентів.
21. Який допоміжний розчин застосовують при визначенні окисників методом йодометрії?
22. Чому при визначенні окисників методом йодометрії необхідний надлишок калій йодиду? Чому великий надлишок кислоти при визначенні окисників у йодометрії шкідливий?
23. Наведіть приклади окисників, які визначають методом йодометрії. Напишіть рівняння реакцій і визначте молярні маси речовин еквівалентів окисників.
24. Чому визначення купрум(II)-іонів методом йодометрії проводять у слабкокислому середовищі? Чому дорівнює молярна маса речовини еквівалента купрум(II)-іону? Чому необхідний великий надлишок калій йодиду?
25. Як проводять аналіз білильного вапна на вміст активного хлору методом йодометрії? Що таке “активний хлор”?
26. Як проводять визначення вищих оксидів MnO_2 та PbO_2 методом йодометрії?
27. Приведіть рівняння реакцій, які лежать в основі йодометричного визначення Pb^{2+} -іону і визначте фактор еквівалентності Pb^{2+} -іону у цьому визначенні.
28. На чому ґрунтується визначення кислот у йодометрії? Чому дорівнює фактор еквівалентності одноосновної кислоти в цьому визначенні?
29. Назвіть джерела похибок в йодометрії.
30. Напишіть рівняння реакції диспропорціонування йоду при взаємодії з натрій гідроксидом або натрій карбонатом.
31. Визначення формальдегіду ґрунтується на окисненні його йодом у лужному середовищі:



Чому залишок йоду відтитрують розчином динатрій тіосульфату вже у кислому середовищі?

ПРАКТИЧНА РОБОТА №1

Тема: “Приготування розчину динатрій тіосульфат-вода(1/5) із молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \approx 0,05$ моль/дм³ та його стандартизація за 0,05000 н. розчином дикалій дихромату, що виготовлений із фіксаналу”

Мета: закріпити навички приготування розчинів заданої концентрації та їх стандартизації.

Лабораторне обладнання і реактиви (до практичних робіт №1 і №2): штатив Бунзена, бюретки, білий фон, конічні колби, мірна колба об'ємом 100,0 см³, піпетка, сушильна шафа, ексикатор, бюкс, технохімічні й аналітичні терези, банка для зливання, різноважки, 0,2% розчин крохмалю, розчин калій йодиду (10%), кристалічний динатрій тіосульфат-вода(1/5), розчин дикалій дихромату, що виготовлений із фіксаналу, зразок мідного купоросу, скляна пластинка.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

I. Приготування розчину динатрій тіосульфат-вода(1/5) із молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \approx 0,05$ моль/дм³.

1. Складання рівняння реакції взаємодії тіосульфат-іону з йодом йонно-електронним методом.

2. Визначення факторів еквівалентності речовин динатрій тіосульфат-води(1/5) і йоду.

3. Визначення молярних мас речовин еквівалентів динатрій тіосульфат-води(1/5) і йоду.

4. Розрахунок наважки кристалогідрату динатрій тіосульфату для приготування розчину об'ємом 100,0 см³ із молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05 моль/дм³.

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \text{-----} =$$

$$= \text{-----} = \text{-----}, \text{ Г.}$$

5. Взяття наважки кристалогідрату динатрій тіосульфату.

маса бюксу з речовиною....., Г

маса порожнього бюксу....., Г

наважка $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}}$, Г

6. Розчинення наважки водою в мірній колбі об'ємом 100,0 см³.

II. Стандартизація розчину динатрій тіосульфат вода(1/5) за розчином дикалій дихромату, що виготовлений із фіксаналу, з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05000 моль/дм³, титруванням замісника.

1. Складання рівняння реакції взаємодії калій йодиду з дикалій дихроматом у кислому середовищі (H₂SO₄) йонно-електронним методом.

2. Визначення фактору еквівалентності речовини дикалій дихромату.

3. Визначення молярної маси речовини еквівалента дикалій дихромату.

4. Запис рівняння матеріального балансу для стандартизації розчину динатрій тіосульфат-вода(1/5) за розчином дикалій дихромату (титрування замісника).

5. Титрування.

У бюретку: стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода(1/5).

У колбу для титрування:

$V^a(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 5,00 \text{ см}^3$ (відміряємо аліквотною піпеткою).

$V(20\% \text{ H}_2\text{SO}_4) = 7 \text{ см}^3$ (відміряємо циліндром).

$V(10\% \text{ KI}) = 5 \text{ см}^3$ (відміряємо циліндром).

Закрити колбу склом і на 5–7 хвилин залишити в темному місці.

Йод, що виділився, відтитруємо стандартним розчином динатрій тіосульфату до солом'яно-жовтого кольору, додаємо 3–5 крапель індикатора крохмалю і титруємо до зникнення синього забарвлення розчину. (Титрування можна проводити і без індикатора).

Результати титрування:

I титрування $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, см³

II титрування, см³

III титрування, см³

$\bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, см³

6. Розрахунок характеристик робочого розчину динатрій тіосульфат-вода(1/5):

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}} = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ моль/дм}^3.$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г/см}^3.$$

$$K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}.$$

Висновок:

ПРАКТИЧНА РОБОТА №2

Тема: „Визначення вмісту (%) купрум(II) сульфат-вода(1/5) у мідному купоросі марки „ч.” і порівняння з даними Держстандарту”

Мета: встановити вміст(%) купрум(II) сульфату(1/5) у мідному купоросі марки „ч.” методом йодометрії.

Порядок виконання роботи

I. Приготування 100,0 см³ розчину купрум(II) сульфат-вода(1/5) із молярною концентрацією речовини еквіваленту 0,05 моль/дм³.

1. Складання рівняння реакції взаємодії купрум(II) сульфату з калій йодидом йонно-електронним методом.

2. Визначення фактору еквівалентності купрум(II) сульфат-вода(1/5).

3. Визначення молярної маси речовини еквівалента купрум(II) сульфат-вода(1/5).

4. Розрахунок наважки купрум(II) сульфат-вода(1/5) для приготування розчину об'ємом 100,0 см³ із молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05 моль/дм³.

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \text{-----} =$$

$$= \text{-----} = \text{-----}, \text{ г.}$$

5. Взяття наважки мідного купоросу:

маса бюксу з речовиною....., Г

маса порожньої бюкси....., Г

наважка $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}}$, Г

6. Приготування розчину:

У мірну колбу об'ємом $100,0 \text{ см}^3$ переносимо наважку, розчиняємо в невеликій кількості води, доводимо до мітки водою, ретельно перемішуємо.

II. Визначення вмісту купрум(II) сульфат-вода(1/5) у зразку.

1. Титрування розчину купрум(II) сульфат-вода(1/5).

У бюретку: стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода(1/5).

У колбу для титрування :

$V^a(\text{CuSO}_4 \text{ розч.}) = 5,00 \text{ см}^3$ (відміряємо аліквотною піпеткою).

$V(20\% \text{ H}_2\text{SO}_4) = 1,0 \text{ см}^3$ (відміряємо мірною пробіркою).

$V(10\% \text{ KI}) = 5,0 \text{ см}^3$ (відміряємо циліндром або мірною пробіркою).

Закрити колбу склом і на 5–7 хвилин залишити в темному місці.

Йод, що виділився, відтитруємо стандартним розчином динатрій тіосульфату до солом'яно-жовтого кольору, додаємо 3–5 крапель індикатора крохмалю і титруємо до зникнення синього забарвлення розчину (титрування можна проводити і без індикатора).

Результати титрування:

I титрування $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, см^3

II титрування , см^3

III титрування , см^3

$\bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, см^3

2. Розрахунок практично одержаної молярної концентрації купрум(II) сульфат-вода(1/5):

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ розч.}) = c(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}} \cdot V^a(\text{CuSO}_4 \text{ розч.}).$$

$$c(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}} = \frac{\dots}{\dots} = \frac{\dots}{\dots} = \dots, \text{ моль/дм}^3.$$

3. Розрахунок вмісту (%) купрум(II) сульфат-вода(1/5) в мідному купоросі марки „ч.” за результатами титрування.

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}} = \frac{\dots}{\dots} = \frac{\dots}{\dots} = \dots, \text{ Г.}$$

$$w(\%)(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}} = \frac{\dots}{\dots} \cdot 100 = \frac{\dots}{\dots} \cdot 100 = \dots.$$

Висновок: порівняти одержаний результат із даними Держстандарту. За Держстандартом препарат мідного купоросу марки „ч.” містить не менше 99 % основної речовини купрум(II) сульфат-води(1/5).

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №12

Тема: „Дихроматометрія”

Мета: ознайомитися з методом дихроматометрії, перевагами і недоліками цього методу в порівнянні з методом перманганатометрії. Перевірити знання теоретичного матеріалу з теми „Методи окисно-відновного титрування” та застосування цих методів при аналізі конкретних об’єктів.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Загальна характеристика дихроматометрії .
2. Крива титрування Fe^{2+} -іонів розчином дикалій дихромату. Вплив різних факторів на вид кривої.
3. Індикатори в дихроматометрії.
4. Застосування дихроматометрії.
5. Переваги і недоліки дихроматометрії у порівнянні з перманганатометрією.
6. Методика визначення вмісту (%) Fe^{2+} -іонів у солі Мора методом дихроматометрії.
7. Розв’язування задач та виконання вправ.

II. Практична частина:

1. Робота №1: Визначення масової частки (%) Fe^{2+} -іонів у солі Мора методом дихроматометрії.
2. Контрольна робота з теми „Методи окисно-відновного титрування”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з теми „Дихроматометрія” [2, с. 263–270].
2. Робота з підручником: [3, с. 279–300].
3. Дати відповіді на контрольні питання з теми: „Дихроматометрія”.
4. Опрацювати тестові завдання з теми: „Дихроматометрія” [7, с. 76].
5. Розв’язати задачі відповідно варіанту.
6. Оформити в робочому зошиті розрахунки для виконання практичної роботи №1 (рівняння реакції, розрахунки факторів еквівалентності і молярних мас речовин еквівалентів).

7. Повторити матеріал лекцій із тем:

„Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування”.

„Особливості реакцій окиснення-відновлення, які ускладнюють їх використання в титриметричному аналізі. Способи усунення цих недоліків”.

„Криві окисно-відновного титрування. Залежність стрибка титрування від різних факторів”.

„Способи фіксування точки еквівалентності в окисно-відновному титруванні”.

„Перманганатометрія”.

„Йодометрія”.

Контрольні питання з теми „Дихроматометрія”

1. Охарактеризуйте окисно-відновну здатність пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$.
2. Як можна приготувати робочий розчин дикалій дихромату? Яка речовина є первинним стандартом в дихроматометрії?
3. В якому середовищі проводять дихроматометричне титрування?
4. У чому полягають переваги дихроматометрії у порівнянні з перманганатометрією? Які недоліки має дихроматометрія?
5. Якими способами фіксують точку еквівалентності в дихроматометрії?
6. Які окисно-відновні індикатори можна застосовувати при дихроматометричному титруванні?
7. Які фактори впливають на ширину стрибка титрування при дихроматометричному визначенні Fe^{2+} -іонів?
8. З якою метою у розчин, який титрують, додають фосфатну(V) кислоту при дихроматометричному титруванні Fe^{2+} -іонів з індикатором дифеніламіном?
9. Наведіть приклади визначення відновників методом дихроматометрії прямим і зворотним титруванням.
10. Які способи титрування застосовують при визначенні окисників методом дихроматометрії? Складіть схему визначення нітрат(V)-іонів.

Задачі для самостійного розв'язування з теми: „Методи окисно-відновного титрування”

№ варіанту	Збірник задач		№ варіанту	Збірник задач	
	[5]	[4]		[5]	[4]
1	528	972	8	535	992
2	529	973	9	536	993
3	530	974	10	537	994
4	531	975	11	539	995
5	532	989	12	540	1007
6	533	990	13	541	1008
7	534	991	14	528	1012

ПРАКТИЧНА РОБОТА №1

Тема: „Визначення масової частки (%) Fe^{2+} -іонів у солі Мора методом дихроматометрії”

Мета: встановити вміст (%) Fe^{2+} -іонів у солі Мора методом дихроматометрії, порівняти результати аналізу вмісту Fe^{2+} -іонів у солі Мора методом дихроматометрії та перманганатометрії.

Лабораторне обладнання і реактиви: штатив Бунзена, бюретка, аліквотна піпетка об'ємом 5,00; 10,00 або 15,00 см³, циліндр об'ємом 25–50 см³, конічні колби для титрування (300,0 см³), банки для зливання, мірна колба об'ємом 2 дм³, лійка, промивалка, розчин солі Мора (з минулого заняття), кислотна суміш (фосфатної і сульфатної (VI) кислот), 1% розчин дифеніламіну в сульфатній кислоті, фіксанал дикалій дихромату.

Порядок виконання роботи

1. Для роботи використовуємо розчин солі Мора, який приготували на попередньому занятті.

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \dots\dots\dots, \text{г} \quad V_{\text{м.к.}} = \dots\dots\dots, \text{см}^3.$$

2. Приготування розчину дикалій дихромату з фіксаналу з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05000 моль/дм³.

3. Складання рівняння реакції взаємодії Fe^{2+} -іону з $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -іоном у кислому середовищі йонно-електронним методом.

4. Визначення факторів еквівалентності речовин солі Мора і дикалій дихромату.

5. Визначення молярних мас еквівалентів речовин солі Мора і дикалій дихромату.

6. Розрахунок титру стандартного розчину дикалій дихромату ($T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$) і титру стандартного розчину дикалій дихромату за Fe^{2+} -іоном ($T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+})$).

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{г/см}^3.$$

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{г/см}^3.$$

7. Титрування розчину солі Мора.

У бюретку: розчин дикалій дихромату, приготовлений із фіксаналу.

У колбу для титрування :

V^a (розчину солі Мора) = 5,00 см³ (відміряємо аліквотною піпеткою).

V (кислотної суміші $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) = 8 см³ (відміряємо циліндром).

1–2 краплі 1%-ного розчину дифеніламіну в сульфатній кислоті.

Зміна забарвлення розчину в процесі титрування – від зеленого до синьо-фіолетового. Зелене забарвлення розчину, який титрують, обумовлене накопиченням

Cr³⁺-іонів. Для послаблення зеленого забарвлення бажано розчин, що титрують, розбавляти водою.

Результати титрування:

I титрування $V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, см³

II титрування, см³

III титрування, см³

$\bar{V}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, см³.

8. Розрахунок масової частки (%) Fe²⁺-іонів у солі Мора за результатами титрування:

$$m(\text{Fe}^{2+})_{\text{в аліквоті}} = T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ розч.}) = \quad , \text{ г.}$$

$$m(\text{Fe}^{2+})_{\text{в мірній колбі}} = \quad , \text{ г.}$$

$$w(\%)(\text{Fe}^{2+})_{\text{практ.}} = \frac{\quad}{\quad} \cdot 100 = \frac{\quad}{\quad} \cdot 100 = \quad .$$

8. Розрахунок теоретичної масової частки Fe²⁺-іонів у солі Мора.

$$w(\%)(\text{Fe}^{2+})_{\text{теор.}} = \frac{\quad}{\quad} \cdot 100 = \frac{\quad}{\quad} \cdot 100 = \quad .$$

Висновки:

1. Порівняти одержаний з досліду результат вмісту Fe²⁺-іонів у солі Мора з теоретичним.

2. Порівняти результати перманганатометричного і дихроматометричного визначення вмісту Fe²⁺-іонів у солі Мора.

Зразок завдань до контрольної роботи з теми: „Методи окисно-відновного титрування”

I. Теоретичний матеріал.

1. Особливості реакцій окиснення-відновлення, які ускладнюють їх використання в титриметричному аналізі. Способи усунення цих недоліків. Приклади.

2. Дихроматометрія. Загальна характеристика методу. Фіксування точки еквівалентності. Застосування методу.

II. Задача.

3. Для аналізу солі на вміст ферум(III) хлориду наважку солі масою 4,8900 г розчинили у воді в мірній колбі об'ємом $250,0 \text{ см}^3$. $25,00 \text{ см}^3$ цього розчину обробили в кислому середовищі калій йодидом. На титрування йоду, що виділився, витрачено стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода(1/5) об'ємом $32,10 \text{ см}^3$ із молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ ($K(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,9230$). Визначити масову частку (%) ферум(III) хлориду в зразку.

МЕТОДИ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ

Ключові слова і терміни: добуток розчинності, осаджувальне титрування, криві осаджувального титрування, аргентометрія, метод рівномірного помутніння, метод титрування до точки проясління, метод Мора, дикалій хромат, дробне осадження, пряме титрування, адсорбція, метод Фаянса-Ходакова, флуоресцеїн, дихлорфлуоресцеїн, еозин, тіоціанатометрія (метод Фольгарда), зворотне титрування, амонійнозалізни галуни, меркурометрія, дифенілкарбазон, ферум(III) тіоціанат.

Методи осаджувального титрування засновані на використанні при титруванні реакцій, в ході яких утворюються малорозчинні сполуки. Повнота зв'язування речовини титрантом визначається значенням величини добутку розчинності малорозчинної сполуки, яка утворюється при титруванні. Методів осаджувального титрування небагато, оскільки лише незначна кількість реакцій задовольняють вимогам до реакцій у титриметричному аналізі. Найчастіше використовуються такі методи:

1. Аргентометрія (робочим розчином є розчин аргентум нітрату).
2. Тіоціанатометрія (робочим розчином є розчин калій тіоціанату або амоній тіоціанату).
3. Меркурометрія (робочим розчином є розчин меркурій(I) нітрату).

Динаміку осаджувального титрування досліджують за допомогою кривих титрування, які дозволяють визначити можливість використання методу для аналізу та підібрати індикатор. При побудові кривих в осаджувальному титруванні по осі ординат відкладають концентрацію або фізико-хімічний параметр, пропорційний концентрації, а по осі абсцис – об'єм титранту (рис. 1). Розрахунок молярної концентрації при побудові кривих титрування виконують за тим принципом, що й при побудові кривих кислотно-основного титрування.

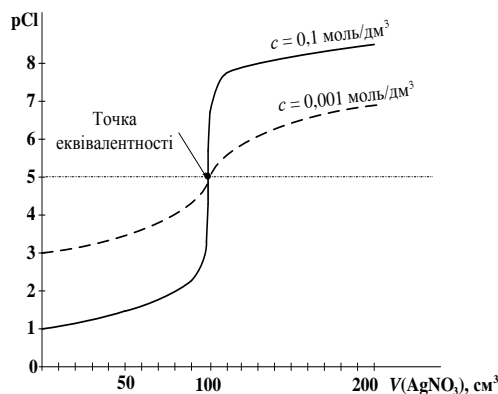


Рис. 1. Криві титрування розчину NaCl розчином AgNO₃

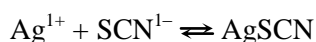
На стрибок титрування впливають *концентрації реагуючих речовин, розчинність осаду, температура.*

В осаджувальному титруванні використовують такі індикатори: дикалій хромат, флуоресцеїн, еозин, дихлорфлуоресцеїн, дифенілкарбазон, амонійнозалізні галуни ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), тіоціанатний комплекс феруму(III) $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ тощо, що відрізняються за принципом дії.

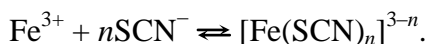
В *аргентометрії* використовують як безіндикаторні методи фіксування кінцевої точки титрування (метод рівномірного помутніння і метод титрування до точки просвітління), так і індикаторні методи (метод Мора, метод Фаянса-Ходакова). Як індикатор в методі Мора використовують розчин дикалій хромату(VI) (K_2CrO_4), застосування якого як індикатора засноване на *дробному осадженні*. Після осадження галогенід-іонів надлишкова крапля титранту (робочий розчин AgNO_3) реагує з індикатором K_2CrO_4 з утворенням *цегляно-червоного осаду* Ag_2CrO_4 . Метод Мора використовують для визначення хлорид- і бромід-іонів. Метод Фаянса-Ходакова заснований на прямому титруванні аніонів (галогенід-, тіоціанат-іонів) робочим розчином аргентум нітрату у присутності *адсорбційних* індикаторів (флуоресцеїн, еозин, дихлорфлуоресцеїн тощо). Осад, що утворюється при титруванні, адсорбує *аніони* деяких індикаторів-барвників, які при цьому забарвлюють осад. *Вважають, що електронна оболонка аніона барвника, адсорбованого на поверхні осаду, спотворюється, що призводить до зміни його забарвлення.*

Як індикатор в *тіоціанатометрії* (метод Фольгарда) використовують розчин *амонійнозалізних галунів* $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, підкислений нітратною(V) кислотою для подавлення гідролізу солі. Методом Фольгарда можна визначати Ag^{1+} , Hg^{2+} -іони – *прямим титруванням* робочим розчином AgNO_3 і аніони (Cl^{1-} , Br^{1-} , I^{1-} , SCN^{1-}) – *зворотним титруванням*. При зворотному титруванні використовують *два титранта*: розчини аргентум нітрату й амоній тіоціанату (або калій тіоціанату).

Механізм дії індикатора наступний: після осадження Ag^{1+} -іонів у вигляді білого осаду $\text{AgSCN} \downarrow$ за реакцією:



надлишкова крапля титранту (робочий розчин AgNO_3) реагує з індикатором – розчином амонійнозалізних галунів $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ з утворенням розчинного червоного комплексу:



Меркурометричний метод аналізу заснований на утворенні малорозчинних солей меркурію(I) з хлорид-, бромід-, йодид-іонами. Титрантом в меркурометрії є розчин меркурій(I) нітрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Як індикатор використовують розчин ферум(III) тіоціанату або 1%-ний спиртовий розчин дифенілкарбазону.

Контрольні питання з теми „Методи осаджувального титрування”

1. Які вимоги повинні задовольняти реакції при їх використанні в осаджувальному титруванні? Навести приклади даних реакцій.
2. Які методи найчастіше використовуються в осаджувальному титруванні?

3. У яких координатах будують і за якими формулами розраховують криві титрування в осаджувальному титруванні? Розрахуйте криву титрування розчину натрій йодиду розчином аргентум нітрату, вкажіть стрибок титрування і точку еквівалентності на цій кривій.
4. Чи можна використовувати розчин дикалій хромату(VI) як індикатор при титруванні розчину натрій хлориду розчином аргентум нітрату? Підтвердити розрахунками.
5. Які фактори впливають на стрибок кривих осаджувального титрування? Охарактеризуйте їх.
6. Яким чином визначають індикаторні погрішності в осаджувальному титруванні? Від чого вони залежать?
7. Чи задовольняє речовина аргентум нітрат вимоги до стандартних речовин в титриметричному аналізі? Чому? Як готують стандартний розчин аргентум нітрату?
8. Поясніть суть безіндикаторних методів фіксування точки еквівалентності в аргентометрії, вкажіть їх переваги і недоліки.
9. Які індикаторні методи фіксування точки еквівалентності застосовують в аргентометрії?
10. На чому заснована дія індикаторів-реагентів та адсорбційних індикаторів? Назвіть приклади індикаторів-реагентів і адсорбційних індикаторів.
11. У чому полягає сутність методу Мора? Які умови титрування за методом Мора? Де він застосовується? Назвіть недоліки методу Мора.
12. У чому полягає сутність методу Фаянса-Ходакова? Які умови титрування за методом Фаянса-Ходакова? Де він використовується? Назвіть недоліки методу.
13. У чому полягає сутність тіоціанатометрії як методу осаджувального титрування? Які йони визначають за методом тіоціанатометрії і які способи титрування при цьому використовуються? Який принцип дії індикатора, що використовується в тіоціанатометрії?
14. Які робочі розчини використовують в тіоціанатометрії при прямому і зворотному титруванні?
15. Чи задовольняють речовини, з яких готують робочі розчини в тіоціанатометрії, вимоги до стандартних речовин? Як готують робочий розчин амоній тіоціанату?
16. Які особливості визначення йодид-, і хлорид-іонів в тіоціанатометрії? Назвіть переваги методу тіоціанатометрії порівняно з аргентометрією?
17. На чому засноване меркурометричне титрування? Які особливості приготування стандартного робочого розчину димеркурій нітрату?
18. Які індикатори використовують у меркурометрії? Які особливості їх використання?
19. Які умови титрування у меркурометрії? Назвіть основні переваги і недоліки цього методу?

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №13

Тема: „Методи осаджувального титрування. Аргентометрія. Тіоціанатометрія”

Мета: ознайомитися із сутністю методів осаджувального титрування, їх класифікацією, особливостями та практичним застосуванням

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Сутність і класифікація методів осаджувального титрування.
2. Аргентометрія. Робочий розчин та стандартні речовини в аргентометрії.
3. Способи фіксування точки еквівалентності в аргентометрії, їх переваги і недоліки.
4. Застосування аргентометрії.
5. Методика стандартизації робочого розчину аргентум нітрату за способом Мора.
6. Методика визначення вмісту хлорид-іонів у воді (мг/дм^3) за способом Мора.
7. Робочі розчини в тіоціанатометрії та їх стандартизація.
8. Індикатори в тіоціанатометрії.
9. Область застосування тіоціанатометрії.
10. Способи титрування.
11. Переваги тіоціанатометрії в порівнянні з аргентометрією.
12. Недоліки тіоціанатометрії та способи їх усунення.
13. Методика стандартизації робочого розчину амоній тіоціанату за аргентум нітратом.
14. Методика визначення вмісту (%) бромід-іонів у натрій броміді за способом Фольгарда.
15. Розгляд вправ.

II. Практична частина:

1. Робота №1: „Стандартизація розчину аргентум нітрату за натрій хлоридом з індикатором дикалій хроматом. ($c(\text{AgNO}_3) \approx 0,02 \text{ моль/дм}^3$)”.
2. Робота №2: „Визначення вмісту (мг/дм^3) хлорид-іонів у водопровідній воді за способом Мора”.
3. Робота №3: „Приготування і стандартизація розчину амоній тіоціанату ($c(\text{NH}_4\text{SCN}) \approx 0,02 \text{ моль/дм}^3$) за аргентум нітратом”.
4. Робота №4: „Визначення вмісту (%) бромід-іонів у натрій броміді”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з теми „Методи осаджувального титрування” [2, с. 331–378].
2. Робота з підручником: [3, с. 318–335].
3. Дати відповіді на контрольні питання з теми: „Методи осаджувального титрування”.
4. Опрацювати тестові завдання з теми: „Методи осаджувального титрування” [7, с. 83–90].
5. Розв’язати задачі відповідно варіанту.

6. Оформити в робочому зошиті розрахунки для виконання практичних робіт №1, №2, №3, №4 (рівняння реакцій, розрахунки факторів еквівалентності і молярних мас речовин еквівалентів, розрахунки наважок речовин).

**Задачі для самостійного розв'язування з тем:
„Аргентометрія”, „Тіоціанатометрія”**

№ варі-анту	Збірник задач		№ варі-анту	Збірник задач	
	[5]	[4]		[5]	[4]
1	566	1185, 1222, 1266	8	559	1202, 1228, 1240
2	565	1186, 1224, 1264	9	558	1203, 1227, 1243
3	564	1193, 1226, 1263	10	557	1204, 1223, 1244
4	563	1219, 1230, 1261	11	556	1207, 1222, 1246
5	562	1198, 1231, 1259	12	555	1208, 1221, 1248 (2)
6	561	1200, 1233, 1236	13	560	1211, 1218, 1248 (3)
7	560	1201, 1229, 1237	14	566	1209, 1219, 1260

ПРАКТИЧНА РОБОТА №1

Тема: „Стандартизація розчину аргентум нітрату ($c(\text{AgNO}_3) \approx 0,02$ моль/дм³) за розчином натрій хлориду з індикатором дикалій хроматом методом піпеткування”

Мета: засвоїти метод Мора.

Лабораторне обладнання і реактиви: (до практичних робіт №1 і №2): штатив Бунзена, бюретка, білий фон, конічні колби, мірні колби, піпетки, бюкс, технохімічні й аналітичні терези, різноважки, промивалка, кристалічний натрій хлорид марки „х. ч.”, розчин аргентум нітрату, концентрований розчин амоніаку, 5%-ний або насичений розчин дикалій хромату, банка для зливання, склянки для відходів сполук Аргентуму.

Порядок виконання роботи

I. Приготування стандартного розчину натрій хлориду об'ємом 100,0 см³ із молярною концентрацією речовини 0,02000 моль/дм³.

1. Запис рівняння реакції взаємодії аргентум нітрату і натрій хлориду.

2. Визначення факторів еквівалентності аргентум нітрату і натрій хлориду.

3. Визначення молярних мас речовин еквівалента аргентум нітрату і натрій хлориду.

4. Розрахунок наважки натрій хлориду для приготування розчину об'ємом 100,0 см³ із молярною концентрацією речовини 0,02000 моль/дм³.

$m(\text{NaCl}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}$, г.

5. Взяття наважки:

маса бюксу з речовиною Г

маса порожнього бюксу Г

наважка $m(\text{NaCl})_{\text{практ.}}$ Г

6. Розчинення наважки натрій хлориду. Наважку натрій хлориду переносимо через лійку в мірну колбу на $100,0 \text{ см}^3$, розчиняємо у невеликому об'ємі води, потім доводимо до риски. Ретельно перемішуємо.

5. Розрахунок характеристик одержаного розчину натрій хлориду:

$$T(\text{NaCl}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г/см}^3.$$

$$c(\text{NaCl}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ моль/дм}^3.$$

$$K(\text{NaCl}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}.$$

II. Встановлення молярної концентрації, титру та поправочного коефіцієнта розчину аргентум нітрату.

1. Титрування розчину натрій хлориду:

У бюретку: розчин аргентум нітрату.

У колбу для титрування:

$V^a(\text{NaCl}) = 5,00 \text{ см}^3$ (відміряємо аліквотною піпеткою).

$\approx 0,5 \text{ см}^3$ 5% розчину дикалій хромату (відміряємо мірною пробіркою).

Титруємо до появи рожевого забарвлення.

Результати титрування:

I титрування $V(\text{AgNO}_3)$, см^3

II титрування , см^3

III титрування , см^3

$\bar{V}(\text{AgNO}_3)$, см^3

2. Розрахунок характеристик робочого розчину аргентум нітрату:

$$c(\text{AgNO}_3)_{\text{практ.}} = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ моль/дм}^3.$$

$$T(\text{AgNO}_3) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г/см}^3.$$

$$K(\text{AgNO}_3) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}.$$

Висновок:

ПРАКТИЧНА РОБОТА №2

Тема: „Визначення вмісту (мг/дм^3) хлорид-іонів у водопровідній воді та порівняння одержаних результатів із даними Держстандарту”

Мета: навчитися застосовувати метод аргентометричного титрування під час аналізу конкретних об'єктів.

Порядок виконання роботи

1. Підбір аліквоти.

Аліквоту води для визначення вмісту хлорид-іонів підбирають таким чином, щоб на титрування використовувалось не менше $5,00 \text{ см}^3$ і не більше об'єму бюретки ($25,00 \text{ см}^3$) розчину аргентум нітрату.

2. Титрування:

У бюретку: робочий розчин аргентум нітрату.

У колбу для титрування:

$V^a(\text{H}_2\text{O}) = 100,0 \text{ см}^3$ (аліквотною піпеткою).

$\approx 0,5 \text{ см}^3$ 5% розчину дикалій хромату (мірною пробіркою).

Результати титрування:

I титрування $V(\text{AgNO}_3)$, см^3

II титрування, см^3

III титрування, см^3

$\bar{V}(\text{AgNO}_3)$, см^3 .

3. Розрахунок вмісту хлорид-іонів у воді, мг/дм^3 .

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

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{ммоль в аліквоті води}} = c(\text{AgNO}_3) \cdot \bar{V}(\text{AgNO}_3).$$

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{ммоль в аліквоті води}} =$$

$$m(\text{Cl}^-)_{\text{в аліквоті води}} = c(\text{AgNO}_3) \cdot \bar{V}(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Cl}^-).$$

$$m(\text{Cl}^-)_{\text{в аліквоті води}} =$$

$$m(\text{Cl}^-) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3 \text{ розч.}) \cdot M(\text{Cl}^-) \cdot \frac{1000}{V^a(\text{H}_2\text{O})}, \text{ мг у } 1 \text{ дм}^3.$$

$$m(\text{Cl}^-) =$$

Висновок: порівнюємо одержані результати вмісту хлорид-іонів у воді з даними Державних санітарних правил і норм. Згідно ДСанПН-383-96, затвердженими Міністерством охорони здоров'я України, „Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого водопостачання” допустима концентрація хлорид-іонів у питній воді 250 мг/дм^3 .

ПРАКТИЧНА РОБОТА №3

Тема: „Приготування і стандартизація розчину амоній тіоціанату ($c(\text{NH}_4\text{SCN}) \approx 0,02 \text{ моль/дм}^3$) за розчином аргентум нітрату”

Мета: закріпити навички стандартизації робочих розчинів, використовуючи вторинні стандартні розчини; встановити молярну концентрацію, титр і поправочний коефіцієнт робочого розчину амоній тіоціанату.

Лабораторне обладнання і реактиви (до робіт №1 і №2): штатив Бунзена, бюретка, промивалка, лійка, мірні колби ($100,0 \text{ см}^3$ і $250,0 \text{ см}^3$), аліквотні піпетки ($5,00$; $10,00$; $15,00 \text{ см}^3$), бюкс, технохімічні й аналітичні терези, різноважки, банка для зливання відходів; кристалічний амоній тіоціанат, розчин аргентум нітрату ($c(\text{AgNO}_3) \approx 0,02000 \text{ моль/дм}^3$), концентрований розчин амоніаку, насичений розчин амонійнозалізного галууну ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), кристалічний натрій бромід.

Порядок виконання роботи

I. Приготування розчину амоній тіоціанату об'ємом $100,0 \text{ см}^3$ із молярною концентрацією речовини еквівалента $0,02000 \text{ моль/дм}^3$.

1. Запис рівняння реакції взаємодії аргентум нітрату з амоній тіоціанатом.

2. Визначення фактора еквівалентності амоній тіоціанату.

3. Визначення молярної маси речовини еквівалента амоній тіоціанату.

4. Розрахунок наважки амоній тіоціанату для приготування розчину об'ємом $100,0 \text{ см}^3$ із молярною концентрацією NH_4SCN $0,02000 \text{ моль/дм}^3$.

$m(\text{NH}_4\text{SCN}) = \text{—————} = \text{—————} = \text{—————}$, г.

3. Взяття наважки амоній тіоціанату:

маса бюксу з речовиною....., г

маса порожнього бюксу....., г

наважка $m(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{практ.}}$, г

5. Розчинення наважки. Наважку переносимо через лійку в мірну колбу, розчиняємо в невеликій кількості води, доливаємо дистильованою водою до риски і ретельно перемішуємо.

II. Встановлення молярної концентрації, титру та поправочного коефіцієнту розчину амоній тіоціанату.

1. Титрування розчину аргентум нітрату:

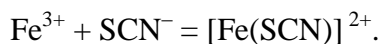
У бюретку: розчин амоній тіоціанату.

У колбу для титрування: розчин аргентум нітрату, попередньо стандартизований за натрій хлоридом, $c(\text{AgNO}_3)_{\text{практ.}} = \dots\dots\dots$, моль/ дм³.

$V^a(\text{AgNO}_3) = 5,00 \text{ см}^3$ (відміряємо аліквотною піпеткою).

$V(\text{інд.}) = 0,5 \text{ см}^3$ (насичений розчин амонійнозалізного галуни).

Титрують до появи рожевого забарвлення внаслідок утворення комплексу Fe^{3+} -іону з тіоціанат-іоном:



Результати титрування:

I титрування $V(\text{NH}_4\text{SCN})\dots\dots\dots$, см³

II титрування $\dots\dots\dots$, см³

III титрування $\dots\dots\dots$, см³

$\bar{V}(\text{NH}_4\text{SCN}) \dots\dots\dots$, см³

2. Розрахунок характеристик робочого розчину амоній тіоціанату:

$c(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{практ.}} = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$, моль/дм³.

$T(\text{NH}_4\text{SCN}) = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$, г/см³.

$K(\text{NH}_4\text{SCN}) = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$.

ПРАКТИЧНА РОБОТА №4

Тема: „Визначення вмісту (%) бромід-іонів у натрій броміді за способом Фольгарда”

Мета: навчитися застосовувати метод тіоціанатометричного титрування при аналізі конкретних об’єктів; засвоїти спосіб оберненого титрування.

Порядок виконання роботи

I. Приготування розчину натрій броміду об’ємом 100,0 см³ із молярною концентрацією речовини еквівалента 0,02000 моль/ дм³.

1. Запис рівняння реакції взаємодії натрій броміду з аргентум нітратом і амоній тіоціанату з аргентум нітратом.

2. Визначення факторів еквівалентності цих речовин.

3. Визначення молярних мас речовин еквівалента натрій броміду і бромід-іону.

4. Розрахунок наважки натрій броміду для приготування розчину об'ємом 100,0 см³ із молярною концентрацією речовин еквівалента 0,02000 моль/дм³.

$$m(\text{NaBr}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ Г.}$$

5. Взяття наважки натрій броміду :

маса бюксу з речовиною....., Г

маса порожнього бюксу , Г

наважка $m(\text{NaBr})_{\text{практ.}}$, Г

6. Розчинення наважки (так само як і в попередній роботі).

II. Встановлення вмісту (%) Br⁻-іонів у зразку натрій броміду.

1. Титрування натрій броміду. Для роботи використовують дві бюретки: одну заповнюють стандартним розчином аргентум нітрату ($c(\text{AgNO}_3) = \text{-----}$ моль/дм³, $K(\text{AgNO}_3) = \text{-----}$), другу – стандартним розчином амоній тіоціанату.

У колбу для титрування:

$V^a(\text{NaBr}) = 5,00 \text{ см}^3$ (відміряємо аліквотною піпеткою).

З першої бюретки додаємо в колбу для титрування стандартний розчин аргентум нітрату. Об'єм розчину аргентум нітрату приблизно вдвічі більший за об'єм аліквоти розчину натрій броміду.

Не відфільтровуючи осад, додаємо індикатор – насичений розчин амонійнозалізного галуноу ($\approx 0,5\text{--}1 \text{ см}^3$).

Титруємо стандартним розчином амоній тіоціанату до появи рожевого кольору.

Результати титрування:

I титрування $V(\text{NH}_4\text{SCN}) \text{-----}, \text{ см}^3$

II титрування , см³

III титрування , см³

$\bar{V}(\text{NH}_4\text{SCN}) \text{-----}, \text{ см}^3$

2. Розрахунок масової частки бромід-іонів у натрій броміді за результатами титрування:

$$n(\text{Br}^-) = n(\text{NaBr}) = n(\text{AgNO}_3)_{\text{заг.}} - n(\text{NH}_4\text{SCN}).$$

$$n(\text{Br}^-)_{\text{в аліквоті}} = \frac{c(\text{AgNO}_3)_{\text{практ.}} \cdot V(\text{AgNO}_3)_{\text{розч.}} - c(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{практ.}} \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})_{\text{розч.}}}{1000}.$$

$$n(\text{Br}^-)_{\text{в аліквоті}} =$$

Вміст Br⁻-іонів у наважці:

$$m(\text{Br}^-)_{\text{у наважці}} = \frac{n(\text{NaBr})_{\text{в аліквоті}} \cdot M(\text{Br}^-) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{NaBr})}$$

$$m(\text{Br}^-)_{\text{у наважці}} =$$

$$w(\%)(\text{Br}^-)_{\text{практ.}} = \text{-----} \cdot 100 = \text{-----} \cdot 100 =$$

III. Розрахунок теоретичної масової частки Br^- -іонів у натрій броміді.

$$w(\%)(\text{Br}^-)_{\text{теор.}} =$$

Висновок: (порівнюємо одержаний із дослідів результат масової частки Br^- -іонів у натрій броміді з теоретичним).

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ. КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ

Ключові слова і терміни: комплексні сполуки, комплексоутворювач, константа нестійкості, константа стійкості, хелати, внутрішньокмплесні сполуки, денатність ліганду, комплексометричне титрування, метод Лібіха, меркуриметрія, натрій нітропруссид, дифенілкарбазон, дифенілкарбазид, флуоридометрія, комплексонометрія, нітротриацетатна кислота, етилендіамінтетраацетатна кислота, ЕДТА, металохромні індикатори, мурексид, еріохромовий чорний Т, пряме титрування, зворотне титрування, титрування замісника, загальна твердість води.

Комплексометрія (або комплексіметрія) заснована на реакціях, які супроводжуються утворенням розчинних комплексних сполук йонів металів з неорганічними і органічними лігандами.

Методи комплексометричного титрування, які засновані на утворенні комплексних сполук з неорганічними лігандами, використовують для кількісного визначення сполук, до складу яких входять галогенід- і псевдогалогенід-іони (Cl^{1-} , Br^{1-} , I^{1-} , CN^{1-} , SCN^{1-}), а також йонів металів, які будуть виконувати функцію комплексоутворювача.

З методів, які засновані на утворенні комплексних сполук з неорганічними лігандами, частіше використовують меркуриметрію, флуоридометрію й аргентометричне визначення ціанід-іонів за методом Лібіха. В основі меркуриметричного методу аналізу лежить взаємодія катіонів **меркурію(II)** з хлорид-, бромід-, йодид-, ціанід-, тіоціанат-іонами, що супроводжується утворенням малодисоційованих комплексних сполук. Робочим розчином у меркуриметрії є розчин **меркурій(II) нітрату**, індикатори **натрій нітропруссид** $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$,

дифенілкарбазид, дифенілкарбазон. Флуоридометрія заснована на здатності йонів алюмінію, цирконію(IV), торію(IV) утворювати міцні флуоридні комплекси.

Більш широко застосовують методи, в основі яких лежать реакції комплексоутворення з *органічними лігандами*. Їх використовують для визначення загальної твердості води, багатьох сполук, які містять катіони лужно-земельних і важких металів, а також для визначення аніонів (наприклад, сульфід-, сульфат-, ортофосфат-аніонів).

Реакції, які використовують в комплексометрії, повинні відповідати загальним вимогам до реакцій у титриметричному аналізі: необоротність, **стехіометричність реакцій**, досить велика швидкість реакцій, зручний спосіб фіксування точки еквівалентності.

Метод титриметричного аналізу, заснований на реакціях взаємодії визначуваних йонів металів з *полідентатними хелатоутворюючими органічними реагентами*, які містять імінодіацетатні фрагменти $-N(CH_2COOH)_2$ називається *комплексометрією*. Ці органічні реагенти належать до класу α -амінополікарбонових кислот або є їх похідними і називаються *комплексонами*. У комплексометрії частіше використовують двозаміщену натрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, ЕДТА), бо вона краще розчиняється у воді.

ЕДТА

Двозаміщена натрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти гігроскопічна, тому з неї готують розчин приблизної концентрації, а потім визначають його точну концентрацію за стандартними речовинами (Zn, ZnO, $CaCO_3$, $ZnSO_4$ або $MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Йони металів (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} тощо) і ЕДТА взаємодіють в основному у **стехіометричному співвідношенні 1:1** з утворенням безбарвних міцних внутрішньокмлексиких сполук, добре розчинних у воді. *Катіон металу-комплексоутворювача заміщує активні атоми Гідрогену карбоксильних груп $COOH$, утворюючи валентні зв'язки, а також з атомами Нітрогену утворює координаційні (донорно-акцепторні) зв'язки. Незалежно від величини заряду катіонів, фактор еквівалентності для ЕДТА і катіонів металу дорівнює одиниці.*

Можливості титрування різних йонів металів розчином ЕДТА краще за все виявляються при розгляді кривих титрування. Криві комплексометричного титрування будують за аналогією з кривими кислотно-основного і осаджувального титрування. Вони являють собою залежності рМ (від'ємний логарифм концентрації йонів металу в розчині) від об'єму титранту (в cm^3) або частки (Р) відтитрованих йонів металу.

Поява стрибка на кривій титрування дозволяє застосувати індикатор для визначення точки еквівалентності.

Рис. 1. Крива титрування 100 см³ 0,05 М розчину CaCl₂ 0,05 М розчином EDTA

При комплексонометричному титруванні використовують частіше металохромні індикатори (еріохромовий чорний Т, мурексид, ксиленоловий оранжевий тощо). Це органічні барвники, що утворюють з досліджуваними йонами металів розчинні у воді, забарвлені внутрішньокмплесні сполуки, менш стійкі, ніж комплекси катіона металу з EDTA. При цьому комплекс катіона з індикатором і вільний індикатор мають різне забарвлення. *Кінцеву точку титрування визначають за власним забарвленням аніонів індикатору.* Наприклад, еріохромовий чорний Т з багатьма катіонами металів (Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ тощо) утворює комплексні сполуки *винно-червоного кольору*, а аніони цього барвника HInd²⁻ при рН = 7–11 мають *синє забарвлення*.

На сьогодні синтезовані також комплексонометричні сполуки, що містять різні функціональні групи, які здатні до комплексоутворення (–SO₃H, –COOH, –SH, –OH); комплексонометричні сполуки, що містять системи спряжених подвійних зв'язків тощо.

В залежності від стійкості координаційних сполук з титрантом і з індикатором, а також від інших особливостей системи застосовують різні способи титрування: пряме, зворотне титрування або титрування замісника.

В наш час методики комплексонометричного визначення розроблені для аналізу дуже багатьох об'єктів. Для визначення одного і того ж елемента запропоновані десятки методик, які відрізняються способом титрування визначуваного елемента або маскування йонів, які заважають. Титруванням EDTA визначають: *загальну твердість води, практично всі катіони лужноземельних і важких металів, аніони.* Визначення багатьох аніонів засновано на осадженні їх малорозчинних сполук стандартним розчином певного катіону, надлишок якого потім відтитровують розчином EDTA.

Селективність комплексонометричного титрування збільшують шляхом розділення або маскування тих компонентів, які заважають. Найбільш простий спосіб маскування складається з встановлення відповідної кислотності розчину.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №14

Тема: „Методи комплексометричного титрування. Комплексонометрія”

Мета: засвоїти сутність комплексонометрії та її застосування. Перевірити знання теоретичного матеріалу з теми „Методи осаджувального і комплексометричного титрування” та вміння застосовувати ці методи при аналізі конкретних об’єктів.

План заняття

I. Перевірка знань теоретичного матеріалу:

1. Класифікація методів комплексометричного титрування.
2. Комплекси та їх застосування в кількісному аналізі. Сутність комплексонометрії.
3. Робочі розчини в комплексонометрії, їх приготування і стандартизація.
4. Способи фіксування точки еквівалентності в комплексонометрії. Металохромні індикатори і принцип їх дії.
5. Способи комплексометричного титрування.
6. Умови комплексометричного титрування.
7. Твердість води та способи її усунення.
8. Методика визначення загальної твердості води.
9. Методика комплексометричного визначення вмісту кальцій- і магній-іонів у їх суміші.
10. Розгляд вправ.

II. Практична частина:

1. Робота №1: „Приготування розчину динатрій етилендіамінтетраацетат-вода (1/2) ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ЕДТА; комплексон III) з молярною концентрацією речовини еквівалента $0,05000$ моль/дм³ за точною наважкою або з фіксаналу”.
2. Робота №2: „Визначення загальної твердості водопровідної води комплексометричним методом”.
3. Робота №3: „Окреме визначення вмісту кальцій- і магній-іонів при спільній їх присутності”.

III. Контроль знань з теми: „Методи осаджувального і комплексометричного титрування”.

Завдання для самостійної роботи:

1. Опрацювати лекційний матеріал з тем „Методи комплексометричного титрування”, „Комплексонометрія” [2, с. 379–411].
2. Робота з підручником: [3, с. 338–354].
3. Дати відповіді на контрольні питання з тем: „Методи комплексометричного титрування”, „Комплексонометрія”
4. Опрацювати тестові завдання з теми: „Методи комплексометричного титрування” [7, с. 91–99].
5. Розв’язати задачі відповідно варіанту.

6. Оформити в робочому зошиті розрахунки для виконання практичних робіт №1 і №2 (рівняння реакцій, розрахунки факторів еквівалентності і молярних мас речовин еквівалентів, розрахунки наважок речовин).

7. Повторити матеріал лекцій з тем: „Загальна характеристика методів осаджувального титрування”, „Аргентометрія”, „Тіоціанатометрія”.

Контрольні питання з теми „Комплексометричне титрування”

1. Назвіть методи комплексометричного титрування.
2. Яким вимогам повинні відповідати реакції в комплексометричному титруванні?
3. У чому полягає сутність комплексометричного визначення ціанід-іонів за методом Лібіха?
4. Який розчин використовують у меркуриметрії як титрант?
5. Які індикатори використовують у меркуриметрії?
6. Які речовини можна визначати методом меркуриметрії?
7. Які особливості визначення йодидів і тіоціанатів за методом меркуриметрії?
8. Назвіть основний недолік меркуриметрії.
9. На чому заснована флуоридометрія?
10. Які речовини можна визначати за методом флуоридометрії?
11. Які індикатори можна використовувати в методі флуоридометрії?
12. Які з органічних полідентатних лігандів найчастіше використовують при титруванні іонів металів?
13. Які речовини використовують як первинні стандарти в комплексонометрії при стандартизації розчину ЕДТА?
14. Яка стехіометрія взаємодії йону металу з ЕДТА?
15. Напишіть структурні формули ЕДТА та її комплексів з дво- і тризарядними йонами металів.
16. За якими формулами розраховують криві комплексометричного титрування до точки еквівалентності, в точці еквівалентності і після точки еквівалентності?
17. Навести формули для обчислення pCa при титруванні іонів Ca^{2+} розчином ЕДТА, якщо речовина, що аналізують, відтитрована при pH 10,0 на 99,9 % (початок стрибка титрування) і 100,1 % (кінець стрибка титрування).
18. Як за допомогою умовних констант стійкості враховують pH при розрахунку кривої титрування розчином ЕДТА?
19. Як за допомогою умовних констант стійкості враховують присутність додаткового ліганду при розрахунку кривої титрування розчином ЕДТА?
20. Як залежить величина стрибка титрування від константи нестійкості комплексної сполуки, температури, концентрації титранту і розчину, який титрують, pH середовища?
21. Назвіть способи визначення кінцевої точки титрування в комплексонометрії.
22. Наведіть приклади використання специфічних індикаторів в комплексонометрії.

23. За яких умов (рН, температура) необхідно проводити пряме титрування розчином ЕДТА при визначенні Fe^{3+} -іонів з сульфосаліцилатною кислотою?
24. Як класифікують металохромні індикатори?
25. Яким вимогам повинні відповідати металохромні індикатори? Напишіть рівноваги в розчині металохромного індикатора еріохромового чорного Т.
26. За яких умов необхідно проводити пряме титрування йонів Ca^{2+} розчином ЕДТА з індикатором мурексидом?
27. За яких умов необхідно проводити комплексонометричне визначення Ba^{2+} -іонів титруванням замісника?
28. Наведіть приклади комплексонометричного визначення вмісту аніонів за методом оберненого титрування.
29. Вкажіть умови комплексонометричного визначення загальної твердості води.
30. Як можна визначити масову частку Кальцію і Магнію у досліджуваному зразку?

**Задачі для самостійного розв'язування з теми:
„Комплексонометрія”**

№ варіанту	Збірник задач		№ варіанту	Збірник задач	
	[5]	[4]		[5]	[4]
1	567	1282	8	567	1296
2	568	1283	9	569	1297
3	569	1285	10	570	1298
4	570	1286	11	572	1299
5	571	1287	12	568	1300
6	572	1288	13	570	1301
7	571	1295	14	571	1302

**Зразок завдань до контрольної роботи з теми:
„Методи осаджувального і комплексонометричного титрування”**

I. Теоретичний матеріал.

1. Індикаторні способи фіксування точки еквівалентності в аргентометрії. Метод Мора. Метод Фаянса. Переваги та недоліки методів.
2. Визначення кальцій- та магній-іонів при спільній їх присутності титруванням ЕДТА.

II. Задача.

1. Наважку зразку, що містить калій хлорид, масою 1,8640 г розчинили у мірній колбі і довели дистильованою водою до об'єму 500,0 см³. На титрування приготовленого розчину об'ємом 25,00 см³ витрачено розчину аргентум нітрату об'ємом 21,30 см³ з молярною концентрацією AgNO_3 0,05140 моль/дм³. Яка масова частка (%) калій хлориду у зразку?

ПРАКТИЧНА РОБОТА №1

Тема: „Приготування розчину ЕДТА з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05000 моль/дм³ за точною наважкою або з фіксаналу”

Мета: навчитися готувати робочі розчини, використовуючи первинні стандартні речовини і стандарт-титри.

Лабораторне обладнання та реактиви до практичних робіт №1–3: штативи Бунзена, бюретка, промивалка, лійка, конічні колби, аліквотні піпетки (5,00; 10,00; 50,00; 100,0 см³), бюкс, технохімічні й аналітичні терези, різноважки, банка для зливання, кристалічний динатрій етилендіамінтетраацетат-вода (1/2), водопровідна вода, амоніачний буфер, фіксанал кальцій дихлориду (або магній сульфату); індикатори (хромоген чорний і мурексид), 20 % розчин натрій гідроксиду.

Порядок виконання роботи

1. Запис рівняння реакції взаємодії Na₂H₂Y·2H₂O (ЕДТА) з кальцій-іонами (або магній-іонами).

2. Визначення факторів еквівалентності Na₂H₂Y·2H₂O (ЕДТА), кальцій-іонів (або магній-іонів).

3. Визначення молярних мас речовин еквівалента Na₂H₂Y·2H₂O (ЕДТА), кальцій-іонів (або магній-іонів).

4. Розрахунок наважки ЕДТА для приготування розчину об'ємом 100,0 см³ із молярною концентрацією речовини еквівалента 0,05000 моль/дм³.

$$m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г.}$$

5. Взяття наважки Na₂H₂Y·2H₂O:

маса бюксу з речовиною, г

маса порожнього бюксу, г

наважка $m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}}$, г

6. Розчинення наважки (так само як і у попередній роботі).

7. Розрахунок характеристик стандартного розчину ЕДТА:

$$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ г/см}^3.$$

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}, \text{ моль/дм}^3.$$

$$K(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{-----} = \text{-----} = \text{-----}.$$

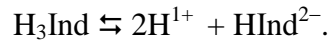
ПРАКТИЧНА РОБОТА №2

Тема: „Визначення загальної твердості водопровідної води комплексонометричним методом”

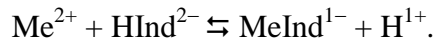
Мета: навчитися визначати загальну твердість води комплексонометричним титруванням.

I. Теоретичні основи визначення

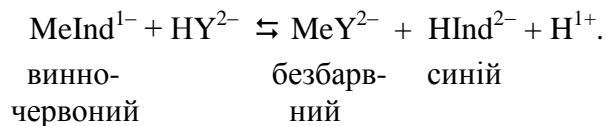
При рН 7–11 індикатор хромоген чорний (слабка трьохосновна кислота) йонізує з утворенням аніонів HInd^{2-} синього кольору:



У присутності Ca^{2+} - і Mg^{2+} -іонів з аніонами індикатора утворюються комплекси MeInd^{1-} винно-червоного кольору:



При титруванні розчином ЕДТА комплекс MeInd^{1-} руйнується й утворюється безбарвний комплекс MeY^{2-} , аніони HInd^{2-} синього кольору накопичуються у розчині. При цьому спостерігається зміна забарвлення розчину з винно-червоного на синє.



Присутність Cu^{2+} , Mn^{2+} і Zn^{2+} -іонів у воді заважає аналізу, обумовлюючи нечітке забарвлення. Заважаючу дію їх усувають додаванням 1–2 cm^3 розчину натрій сульфіді, після чого ведуть аналіз.

II. Порядок виконання роботи

1. Підбір аліквоти досліджуваної води і титрування.

У бюретку: стандартний розчин ЕДТА.

У колбу для титрування: аліквотний об'єм досліджуваної води,

$$V^a(\text{H}_2\text{O}) = 100,0 \text{ cm}^3.$$

3 cm^3 амоніачної буферної суміші до рН=10.

Індикатор – хромоген чорний (20–30 мг сухої суміші його з натрій хлоридом або калій хлоридом).

Досліджуваний розчин перемішуємо до розчинення індикатора.

Аліквоту води підбирають таким чином, щоб на титрування використовувалось не менше 5,00 cm^3 стандартного розчину ЕДТА.

Титруємо до переходу винно-червоного кольору в синій.

Результати титрування:

I титрування $V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розч.), cm^3

II титрування, cm^3

III титрування, cm^3

$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розч.)....., cm^3

2. Розрахунок загальної твердості води.

$f_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1$; $f_{\text{екв.}}(\text{Ca}^{2+}) = 1$; $f_{\text{екв.}}(\text{Mg}^{2+}) = 1$.

$$H_{(\text{заг.})} = n(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \text{ розч.}) \cdot 1000}{V^a(\text{H}_2\text{O})}$$

$H_{(\text{заг.})} = n(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) = \text{-----} = \text{-----}$, ммоль в 1 дм³ H₂O.

3. Визначення рівня твердості води.

$H_{(\text{заг.})}$ до 2,5 ммоль/дм³ – вода з незначною твердістю;

2,5–10 ммоль/дм³ – вода із середньою твердістю;

більше 10 ммоль/дм³ – вода з високою твердістю.

За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я (1994 р.) оптимальний діапазон твердості для питних вод дорівнює 3–4 ммоль/дм³.

Висновок: порівнюємо одержаний результат твердості питної води з даними Всесвітньої організації охорони здоров'я.

ПРАКТИЧНА РОБОТА №3

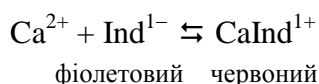
Тема: „Визначення вмісту (мг/дм³) кальцій- і магній-іонів у воді при їх сумісній присутності

Мета: навчитися комплексонометричним методом визначати вміст кальцій- і магній-іонів у їх суміші.

I. Теоретичні основи визначення

Визначення окремого вмісту кальцій- і магній-іонів у їх суміші засноване на попередньому визначенні загального вмісту Ca²⁺- і Mg²⁺-іонів титруванням аліквотного об'єму досліджуваного розчину стандартним розчином ЕДТА з індикатором хромогеном чорним (робота №2) і наступним визначенням у аліквотному об'ємі вмісту Ca²⁺-іонів титруванням розчином ЕДТА в лужному середовищі (pH > 12) з індикатором мурексидом. У лужному середовищі Mg²⁺-іони осаджуються у вигляді магній дигідроксиду і не взаємодіють з ЕДТА. Вміст Mg²⁺-іонів розраховують за різницею загальної твердості води та кількості речовини еквівалента Ca²⁺-іонів.

Мурексид (C₈H₈N₆O₆) (амонійна сіль пурпурної кислоти) при pH > 11 присутній у розчині у вигляді аніонів фіолетового кольору. З Ca²⁺-іонами він утворює комплекси яскраво-червоного кольору.



При титруванні розчином ЕДТА яскраво-червоний комплекс CaInd¹⁺ руйнується і утворюється безбарвний комплекс CaY²⁻, при цьому спостерігається зміна забарвлення з яскраво-червоного на фіолетове, (забарвлення аніонів індикатора).



черво- безбарв- безбарв- фіоле-
ний ний ний товий

II. Порядок виконання роботи

1. Титрування.

У бюретку: стандартний розчин ЕДТА.

У колбу для титрування: аліквотний об'єм досліджуваної води,

$V^a(\text{H}_2\text{O}) = 100,0 \text{ см}^3$ (відміряємо аліквотною піпеткою).

$1,5 \text{ см}^3$ 20 % розчину натрій гідроксиду (відміряємо мірною пробіркою).

20-30 мг сухої суміші мурексиду з натрій хлоридом.

Розчин, який аналізують, перемішуємо до розчинення індикатора. Розчин повинен мати яскраво-червоний колір.

Титруємо розчином ЕДТА до фіолетового кольору.

Результати титрування:

I титрування $V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розч.), см^3

II титрування, см^3

III титрування, см^3

$\bar{V}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, см^3

2. Розрахунок вмісту Ca^{2+} -іонів у ммоль/дм³ і в мг/дм³.

$n(\text{Ca}^{2+}) =$, ммоль;

$m(\text{Ca}^{2+}) =$, мг .

3. Розрахунок вмісту Mg^{2+} -іонів у ммоль/дм³ і в мг/дм³.

$n(\text{Mg}^{2+}) = N_{\text{заг.}} - n(\text{Ca}^{2+}) =$, ммоль;

$m(\text{Mg}^{2+}) =$, мг .

Висновок: порівнюємо вміст Ca^{2+} -іонів зі вмістом Mg^{2+} -іонів у воді.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №15

Тема: „Застосування методів окисно-відновного, осаджувального і комплексонометричного титрування”

Мета: перевірити знання кількісного аналізу різних об'єктів методами окисно-відновного, осаджувального та комплексонометричного титрування.

План заняття

I. Перевірка готовності студентів до виконання контрольної експериментальної роботи (наявності теоретичного обґрунтування роботи, плану роботи, переліку необхідного обладнання і реактивів, вміння проводити необхідні розрахунки).

II. Виконання контрольної експериментальної роботи із такого переліку:

1. Йодометричне визначення вмісту (%) сульфат(IV)-іонів у технічному зразку.
2. Перманганатометричне визначення вмісту (%) дигідроген пероксиду в розчині.
3. Перманганатометричне визначення вмісту (%) натрій нітрату(III) в технічному зразку.
4. Комплексонометричне визначення вмісту кальцій- і магній-іонів (мг/100 г ґрунту в повітряно-сухому стані) у водній витяжці з ґрунту.
5. Йодометричне визначення вмісту (%) активного хлору у хлорному вапні.

Завдання для самостійної роботи:

1. Самостійно скласти план виконання контрольної експериментальної роботи згідно з вимогами (див. методрозробки робіт із заняття №8).
2. Повторити матеріал лекцій з титриметричного аналізу.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ №16

Тема: „Титриметричний аналіз” (модульна контрольна робота)

Мета: перевірити засвоєння теоретичних основ та області застосування методів титриметричного аналізу.

Завдання для самостійної роботи:

1. Повторити матеріал лекцій з тем: „Методи кислотно-основного титрування”, „Методи окисно-відновного титрування”, „Методи осаджувального титрування”, „Методи комплексонометричного титрування”[2].
2. Повторити зразки розв'язування задач з тем: „Методи кислотно-основного титрування”, „Методи окисно-відновного титрування”, „Методи осаджувального титрування”, „Методи комплексонометричного титрування”[2].

**Зразок завдань до модульної контрольної роботи
з теми: „Титриметричний аналіз”**

I. Теоретичний матеріал.

1. Розрахунок кривих окисно-відновного титрування. Фактори, які впливають на ширину стрибка титрування. Вибір індикатора.

2. Аналіз суміші динатрій карбонату і натрій гідрогенкарбонату. Теоретичні основи визначення. Рівняння реакцій, вибір індикаторів, обчислення результатів аналізу.

II. Розв'язування задач .

3. Для аналізу солі на вміст динатрій сульфату(IV) наважку цієї солі масою 0,3878 г розчинили у воді й обробили стандартним розчином йоду об'ємом 50,00 см³ з титром 0,01245 г/см³. На титрування залишку йоду витрачено стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода(1/5) об'ємом 25,40 см³ ($T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02502 \text{ г/см}^3$). Яка масова частка (%) динатрій сульфату(IV) у зразку?

4. Для стандартизації розчину сульфатної(VI) кислоти з наважки динатрій тетраборат-вода(1/10) масою 2,4000 г приготували стандартний розчин у мірній колбі об'ємом 200,0 см³. На титрування аліквоти розчину сульфатної(VI) кислоти об'ємом 10,00 см³ витрачено стандартний розчин динатрій тетраборат-вода(1/10) об'ємом 16,93 см³. Обчислити молярну концентрацію речовини еквівалента дигідроген сульфату(VI) у розчині; титр розчину дигідроген сульфату(VI), титр розчину дигідроген сульфату(VI) за динатрій оксидом; поправочний коефіцієнт розчину сульфатної(VI) кислоти.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Константи йонізації найважливіших кислот і основ

Назва кислоти	Формула	Константи йонізації, K_a	pK_a
Ацетатна (етанова)	CH_3COOH	K $1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Етилендіамінтетраацетатна	H_4Y (ЕДТА)	K_1 $1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
		K_2 $2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
		K_3 $6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
		K_4 $5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Карбонатна	H_2CO_3	K_1 $4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		K_2 $4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Нітритна (нітратна(III))	HNO_2	K $5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Оксалатна (щавлева)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	K_1 $5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		K_2 $5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Сульфатна(IV) (сульфітна)	H_2SO_3	K_1 $1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		K_2 $6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сульфатна(VI)	H_2SO_4	K_2 $1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сульфідна	H_2S	K_1 $1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
		K_2 $2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Тартратна (винна)	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	K_1 $9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
		K_2 $4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Тетраборатна	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	K_1 $1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		K_2 $2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Флуоридна	HF	K $6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Форміатна (метанова)	HCOOH	K $1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Фосфатна(V)	H_3PO_4	K_1 $7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		K_2 $6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		K_3 $5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Ціанідна	HCN	K $5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Янтарна (бурштинова)	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	K_1 $1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
		K_2 $2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63
Назва основи	Формула	Константи йонізації, K_b	pK_b
Амоній гідроксид	$\text{NH}_3 \square \text{H}_2\text{O}$	K $1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Аргентум(I) гідроксид	AgOH	K $5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Барій дигідроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	K_2 $2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальцій дигідроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	K_2 $4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40

Стандартні електродні потенціали деяких систем у водних розчинах

Рівняння процесу	E° , В
<i>I</i>	<i>2</i>
АРГЕНТУМ	
$\text{Ag}^{2+} + e = \text{Ag}^{1+}$	2,00
АЛЮМІНІЙ	
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,66
АРСЕН	
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^{1-} + 4\text{OH}^{1-}$	-0,710
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560
АУРУМ	
$\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^{1+}$	1,410
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,500
$\text{Au}^{1+} + e = \text{Au}$	1,680
БІСМУТ	
$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^{1+} + 2e = \text{BiO}^{1+} + \text{Na}^{1+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,800
БРОМ	
$2\text{BrO}^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^{1-}$	0,450
$2\text{BrO}_3^{1-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^{1-}$	0,500
$\text{CrO}_3^{1-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^{1-} + 6\text{OH}^{1-}$	0,610
$\text{BrO}^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^{1-} + 2\text{OH}^{1-}$	0,760
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^{1-}$	1,087
$\text{BrO}_3^{1-} + 6\text{H}^{1+} + 6e = \text{Br}^{1-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,450
$2\text{BrO}_3^{1-} + 12\text{H}^{1+} + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,520
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,600
КАРБОН	
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,490
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{HCOOH}$	-0,200
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,120
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^{1+} + 4e = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475
КАЛЬЦІЙ	
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
КАДМІЙ	
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
КОБАЛЬТ	
$\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co}$	0,460
$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	1,950

ХЛОР	
$2\text{ClO}^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^{1-}$	0,400
$\text{ClO}_3^{1-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Cl}^{1-} + 6\text{OH}^-$	0,630
$\text{ClO}^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cl}^{1-} + 2\text{OH}^-$	0,880
$\text{ClO}_4^{1-} + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{ClO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	1,190
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^{1-}$	1,359
$\text{ClO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+} + 8\text{e} = \text{Cl}^{1-} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,380
$\text{ClO}_3^{1-} + 6\text{H}^{1+} + 6\text{e} = \text{Cl}^{1-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,450
ХРОМ	
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0,740
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^{1-}$	-0,130
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{CrO}_2^{1-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{1+} + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
КУПРУМ	
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^{1+}$	0,159
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,640
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e} = \text{CuI}$	0,860
ФЛЮОР	
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^{1-}$	2,870
ФЕРУМ	
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,473
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}$	-0,058
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,771
ГІДРОГЕН	
$\text{H}_2 + 2\text{e} = 2\text{H}^{1-}$	-2,250
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^{1-}$	-0,828
$2\text{H}^{1+} (10^{-7} M) + 2\text{e} = \text{H}_2$	-0,414
$2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,000
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,770
МЕРКУРІЙ	
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	0,792
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}$	0,850
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	0,907
ЙОД	
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^{1-}$	0,536
$\text{I}_3^{1-} + 2\text{e} = 3\text{I}^{1-}$	0,545
$\text{IO}_3^{1-} + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{I}^{1-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,080

$2\text{IO}_3^{1-} + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,190
$2\text{IO}_3^{1-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e} = \text{I}_2 + 12\text{OH}^{1-}$	0,210
$\text{IO}_3^{1-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{I}^{1-} + 6\text{OH}^{1-}$	0,260
МАГНІЙ	
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2,370
МАНГАН	
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Mn} + 2\text{OH}^{1-}$	-1,550
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1,170
$\text{MnO}_4^{1-} + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{MnO}_4^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^{1-}$	0,600
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,230
$\text{MnO}_4^{1-} + 8\text{H}^{1+} + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,510
$\text{Mn}^{3+} + \text{e} = \text{Mn}^{2+}$	1,510
$\text{MnO}_4^{1-} + 4\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,690
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,257
НІТРОГЕН	
$\text{NO}_2^{1-} + \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{NO} + 2\text{OH}^{1-}$	-0,460
$\text{NO}_3^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{NO} + 4\text{OH}^{1-}$	-0,140
$\text{NO}_3^{1-} + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 9\text{OH}^{1-}$	-0,120
$\text{NO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^{1-} + 2\text{OH}^{1-}$	0,010
$2\text{NO}_2^{1-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{N}_2 + 8\text{OH}^{1-}$	0,410
$\text{NO}_3^{1-} + 2\text{H}^{1+} + \text{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,800
$\text{NO}_3^{1-} + 10\text{H}^{1+} + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,870
$\text{NO}_3^{1-} + 4\text{H}^{1+} + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,960
$\text{HNO}_2 + \text{H}^{1+} + \text{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,980
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,290
$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^{1+} + 6\text{e} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,440
$2\text{NO} + 4\text{H}^{1+} + 4\text{e} = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,680
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,770
НІКЕЛЬ	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,228
ОКСИГЕН	
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^{1-}$	0,020
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^{1-}$	0,401
$\text{O}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{1+} + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,770
$\text{O}_3 + 2\text{H}^{1+} + 2\text{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,070

ПЛИОМБУМ	
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO} + 2\text{OH}^{1-}$	0,280
$\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}$	0,770
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{1+} + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,690
$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	1,694
СУЛЬФУР	
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^{1-}$	-0,930
$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^{1-}$	-0,760
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{S} + 6\text{OH}^{1-}$	-0,660
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^{1-}$	-0,580
$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,480
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,090
$\text{S} + 2\text{H}^{1+} + 2e = \text{H}_2\text{S}$	0,171
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^{1+} + 8e = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,310
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{1+} + 6e = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,360
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^{1+} + 4e = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,450
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^{1+} + 4e = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,500
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
СТИБИЙ	
$\text{Sb} + 3\text{H}^{1+} + 3e = \text{SbH}_3$	-0,510
$\text{SbO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SbO}_2^{1-} + 2\text{OH}^{1-}$	-0,430
$\text{Sb}^{3+} + 3e = \text{Sb}$	0,200
$\text{SbO}_2^{1-} + 4\text{H}^{1+} + 3e = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,446
СТАМУМ	
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e = \text{HSnO}_2^{1-} + 3\text{OH}^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,930
$\text{SnCl}_4^{2-} + 2e = \text{Sn} + 4\text{Cl}^{1-}$	-0,190
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,140
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^{1+} + 4e = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
$\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}$	0,010
$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	0,150
ЦИНК	
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,764

Молярні маси речовин та молярні маси речовин еквівалента

Речовина	Моляр- на маса <i>M</i> , г/моль	Речовина	Моляр- на маса <i>M</i> , г/моль
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>
Ag	107,87	CO	28,01
AgBr	187,78	CO ₂	44,01
AgSCN	165,96	1/2CO ₂	22,01
AgCl	143,32	Ca	40,08
Ag ₂ CrO ₄	331,73	1/2Ca	20,04
Ag ₂ CO ₃	275,75	CaCO ₃	100,09
AgI	234,77	1/2CaCO ₃	50,05
AgNO ₃	169,88	CaC ₂ O ₄	128,10
Ag ₂ O	231,74	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	146,12
Ag ₂ S	247,80	CaF ₂	78,08
Al	26,98	CaCl ₂	110,99
1/3Al	8,99	CaCl ₂ ·6H ₂ O	219,08
2Al	53,96	Ca ₃ (PO ₄) ₂	310,18
Al(C ₉ H ₆ ON) ₃ (оксіхінолінат)	459,44	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	234,04
		CaO	56,08
Al ₂ O ₃	101,96	1/2CaO	28,04
1/6Al ₂ O ₃	16,99	Ca(OH) ₂	74,10
Al(OH) ₃	78,00	1/2Ca(OH) ₂	37,05
Al ₂ (SO ₄) ₃	342,15	Ca(NO ₃) ₂	164,09
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	666,42	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	252,06
As	74,92	CaSO ₄	136,14
As ₂ O ₃	197,84	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,17
As ₂ S ₃	246,04	Cd ₂ P ₂ O ₇	398,74
1/4As ₂ O ₃	49,46	Cl	35,45
As ₂ O ₅	229,84	2Cl	70,90
Ba	137,34	C ₆ H ₅ OH	94,11
1/2Ba	68,67	Cr ₂ O ₃	151,99
BaBr ₂	297,16	1/2Cr ₂ O ₃	76,01
BaCO ₃	197,35	CrO ₃	100,00
BaCl ₂	208,25	1/3CrO ₃	33,33
BaCl ₂ ·2H ₂ O	244,28	Cr(OH) ₃	103,02
BaCrO ₄	253,33	Cu	63,55
Ba(OH) ₂	171,36	CuSCN	121,62
BaSO ₄	233,40	Cu ₂ O	143,08
BaSO ₃	217,40	CuO	79,54
B ₂ O ₃	69,62	1/2CuO	39,77
Br	79,91	CuSO ₄	159,60
C	12,01	CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,68

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>
Fe	55,85	Hg	200,59
2Fe	111,70	Hg ₂ Cl ₂	472,09
FeCO ₃	115,86	HgCl ₂	271,50
FeCl ₂	126,75	HgO	216,59
FeCl ₃	162,21	I	126,90
FeO	71,85	K	39,10
Fe ₂ O ₃	159,69	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	474,39
Fe(OH) ₃	106,87	KBr	119,01
1/2Fe ₂ O ₃	79,85	KBrO ₃	167,00
Fe ₃ O ₄	231,54	1/6KBrO ₃	27,83
2Fe(OH) ₃	213,74	KHCO ₃	100,11
FeS	87,91	K ₂ CO ₃	138,21
FeSO ₄	151,91	1/2K ₂ CO ₃	69,11
FeSO ₄ ·7H ₂ O	278,02	KCl	74,56
Fe ₂ (SO ₄) ₃	399,88	KClO ₃	122,55
H	1,008	1/6KClO ₃	20,43
H ₂	2,016	K ₂ CrO ₄	194,20
H ₂ O	18,015	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19
1/2H ₂ O	9,008	1/6K ₂ Cr ₂ O ₇	49,03
2H ₂ O	36,030	K ₃ [Fe(CN) ₆]	329,23
3H ₂ O	54,045	K ₄ Fe(CN) ₆]	368,33
H ₂ O ₂	34,01	KI	166,01
H ₃ BO ₃	61,83	KIO ₃	214,00
HCOOH	46,03	1/6KIO ₃	35,67
CH ₃ COOH	60,05	KMnO ₄	158,04
CH ₃ COO ⁻	59,04	1/5KMnO ₄	31,61
H ₂ C ₂ O ₄	90,04	1/3KMnO ₄	52,68
1/2H ₂ C ₂ O ₄	45,02	K ₂ O	94,20
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	126,07	1/2K ₂ O	47,10
1/2H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	63,04	K ₂ PtCl ₆	486,01
1/2H ₂ C ₄ H ₄ O ₄ (янтарна(бурштинова кислота)	59,05	KOH	56,11
		K ₂ SO ₄	174,27
		Mg	24,31
C ₆ H ₅ COOH (бензойна кислота)	122,13	MgCO ₃	84,32
		Mg(NH ₄)PO ₄ ·6H ₂ O	245,43
HCl	36,46	MgO	40,31
2HCl	72,92	Mg(OH) ₂	58,33
HNO ₃	63,01	MgC ₂ O ₄	112,33
H ₃ PO ₄	98,00	MgCl ₂ ·KCl·6H ₂ O	277,86
H ₂ S	34,08	Mg ₂ P ₂ O ₇	222,56
H ₂ SO ₄	98,08	MgSO ₄	120,37
1/2H ₂ SO ₄	49,04	MgSO ₄ ·7H ₂ O	246,48

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>
MnCO ₃	114,95	NaMg(UO ₂) ₃ ·(CH ₃ COO) ₉	1388,94
MnO ₂	86,94	NaCl	58,44
1/2MnO ₂	43,47	Na ₂ CrO ₄	161,98
N	14,007	NaHCO ₃	84,01
NH ₃	17,03	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	358,14
2NH ₃	34,06	NaPO ₃	101,96
NH ₄ ⁺	18,04	NaI	149,89
(NH ₄) ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	906,66	NaNO ₂	69,00
(NH ₄) ₃ PO ₄ ·12MoO ₃	1876,40	NaNO ₃	85,00
NH ₄ Br	97,95	Na ₂ O	61,98
NH ₄ SCN	76,12	1/2Na ₂ O	30,99
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	142,11	Na ₂ O ₂	77,98
1/2(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	71,06	NaOH	40,00
NH ₄ Cl	53,49	Na ₂ S	78,04
NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	482,19	1/2Na ₂ S	39,02
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	392,14	Na ₂ S ₂ O ₃	158,11
NH ₄ H ₂ PO ₄	115,03	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	248,18
(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,06	Na ₂ SO ₃	126,04
NH ₄ I	144,94	1/2Na ₂ SO ₃	63,02
NH ₄ NO ₃	80,00	Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	252,15
NH ₄ OH	35,046	1/2Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	126,08
(NH ₄) ₂ PtCl ₆	443,88	Na ₂ SO ₄	142,04
(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	322,19
N ₂ O ₅	108,01	Ni	58,71
Na	22,99	NiO	74,71
Na ₂ B ₄ O ₇	201,22	Ni(C ₄ N ₂ O ₂ H ₇) ₂	288,94
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381,37	NiSO ₄ ·7H ₂ O	280,88
1/2Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	190,69	O	15,999
NaBr	102,90	OH ⁻	17,01
Na ₂ CO ₃	105,99	P	30,97
NaHCO ₃	84,01	P ₂ O ₅	141,98
1/2Na ₂ CO ₃	53,00	P ₂ O ₅ ·24MoO ₃	3596,50
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	286,14	Pb	207,19
1/2Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	143,07	PbBr ₂	368,01
Na ₂ C ₂ O ₄	134,00	Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	379,33
1/2Na ₂ C ₂ O ₄	67,00	PbCO ₃	267,20
Na ₃ AlF ₆	209,94	PbCl ₂	278,10
NaCH ₃ COO	82,03	PbCrO ₄	323,18
Na ₂ Cr ₂ O ₇	261,97	PbI ₂	461,00
1/6Na ₂ Cr ₂ O ₇	43,66	PbO	223,19

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>
Pb ₃ O ₄	685,57	SnO	134,69
PbO ₂	239,19	SnO ₂	150,69
PbS	239,25	Sr	87,62
PbSO ₄	303,25	SrCO ₃	147,63
Pt	195,09	Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O	265,76
S	32,06	Sr(NO ₃) ₂	211,63
SO ₂	64,06	SrSO ₄	183,68
SO ₃	80,06	Zn	65,37
SO ₄ ²⁻	96,06	ZnCO ₃	125,38
Sb	121,75	ZnCl ₂	136,28
Sb ₂ O ₃	291,50	ZnNH ₄ PO ₄	178,40
Si	28,09	ZnO	81,37
SiF ₄	104,08	Zn(OH) ₂	99,39
SiO ₂	60,09	Zn ₂ P ₂ O ₇	304,68
Sn	118,69	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	287,54
SnCl ₂	189,60	ZnS	97,43
SnCl ₂ ·2H ₂ O	225,63		

Додаток 4

**Допустимі відхилення від номінальної ємності
градуйованого посуду технічного класу при 20 °С**

Аліквотні піпетки

Ємність, см ³	Клас 1		Клас 2	
	Допустиме відхилення, см ³	Час витікання, с.	Допустиме відхилення, см ³	Час витікання, с.
200	±0,10	45–50	±0,20	40–50
100	±0,08	35–40	±0,16	30–40
50	±0,05	35–40	±0,10	30–40
25	±0,04	25–30	±0,08	15–25
20	±0,03	25–30	±0,06	15–25
15	±0,03	25–35	±0,06	15–25
10	±0,02	25–35	±0,04	15–25
5	±0,01	15–20	±0,020	10–20
2	±0,005	15–25	±0,010	10–20
1	±0,005	15–25	±0,010	10–20
0,5	±0,005	15–25	±0,010	10–20

Градуйовані піпетки

Ємність, см ³	Клас 1		Клас 2	
	Допустиме відхилення, см ³	Час витікання, с.	Допустиме відхилення, см ³	Час витікання, с.
200	–	–	–	–
100	±0,10	–	±0,20	–
50	±0,08	–	±0,16	–
25	±0,05	30–40	±0,10	10–35
20	±0,05	30–40	±0,10	10–35
15	±0,05	30–40	±0,10	10–35
10	±0,05	30–40	±0,10	10–35
5	±0,025	15–25	±0,050	5–25
2	±0,010	15–25	±0,020	3–20
1	±0,005	15–25	±0,010	3–20
0,5	±0,005	15–25	±0,010	3–20

Мірні колби

Ємність, см ³	Допустиме відхилення від номінальної ємності, см ³		Ємність, см ³	Допустиме відхилення від номінальної ємності, см ³	
	Клас 1	Клас 2		Клас 1	Клас 2
2000	±0,50	±1,00	100	±0,10	±0,20
1000	±0,30	±0,60	50	±0,05	±0,10
500	±0,15	±0,30	25	±0,03	±0,06
250	±0,10	±0,20	10	±0,02	±0,04
200	±0,10	±0,20	5	±0,01	±0,02

Бюретки

Ємність, см ³	Допустиме відхилення, см ³	
	Клас 1	Клас 2
100	±0,10	±0,20
50	±0,05	±0,10
25	±0,05	±0,10
10	±0,025	±0,050

Значення загальних констант нестійкості комплексних йонів (20–25 °С)

Комплексоутворювачі	Йонізація комплексів	Константа нестійкості, K_H
Ag^{1+}	$[Ag(NH_3)_2]^{1+} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2NH_3$	$5,75 \cdot 10^{-8}$
	$[AgCl_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2Cl^{1-}$	$9,12 \cdot 10^{-6}$
	$[AgI_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2I^{1-}$	$5,50 \cdot 10^{-12}$
	$[Ag(S_2O_3)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2S_2O_3^{2-}$	$3,47 \cdot 10^{-14}$
	$[Ag(S_2O_3)]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + S_2O_3^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$
	$[Ag(CN)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2CN^{1-}$	$1,41 \cdot 10^{-20}$
	$[Ag(SCN)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2SCN^{1-}$	$5,88 \cdot 10^{-9}$
	$[Ag(NO_2)_2]^{1-} \rightleftharpoons Ag^{1+} + 2NO_2^{1-}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Al^{3+}	$[Al(OH)_4]^{1-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 4OH^{1-}$	$1,0 \cdot 10^{-33}$
	$[Al(F_6)]^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^{1-}$	$2,14 \cdot 10^{-21}$
	$[Al(SO_4)_2]^{1-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$
	$[Al(C_2O_4)_3]^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 3C_2O_4^{2-}$	$5,00 \cdot 10^{-17}$
	$[AlEDTA]^{1-} \rightleftharpoons Al^{3+} + EDTA^{4-}$	$7,41 \cdot 10^{-1}$
Cd^{2+}	$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
	$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^{1-}$	$1,76 \cdot 10^{-18}$
	$[CdI_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4I^{1-}$	$7,94 \cdot 10^{-7}$
	$[Cd(S_2O_3)_2]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2S_2O_3^{2-}$	$3,31 \cdot 10^{-7}$
Co^{2+} Co^{3+}	$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3$	$7,80 \cdot 10^{-6}$
	$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3$	$6,16 \cdot 10^{-36}$
	$[Co(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6CN^{1-}$	$8,13 \cdot 10^{-20}$
	$[Co(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6CN^{1-}$	$1,00 \cdot 10^{-64}$
	$[CoEDTA]^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+} + EDTA^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-17}$
	$[CoEDTA]^{1-} \rightleftharpoons Co^{3+} + EDTA^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-36}$
Cu^{1+}	$[Cu(NH_3)_2]^{1+} \rightleftharpoons Cu^{1+} + 2NH_3$	$1,36 \cdot 10^{-11}$
	$[Cu(CN)_4]^{3-} \rightleftharpoons Cu^{1+} + 4CN^{1-}$	$5,00 \cdot 10^{-31}$
Cu^{2+}	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	$9,33 \cdot 10^{-13}$
	$[Cu(C_2O_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2C_2O_4^{2-}$	$5,00 \cdot 10^{-11}$
	$[CuCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4Cl^{1-}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$
	$[CuEDTA]^{2-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + EDTA^{4-}$	$1,58 \cdot 10^{-19}$

Відомості про шкідливість та безпеку при роботі з деякими хімічними реактивами

Неорганічні речовини

Нітратна кислота. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсична і вибухова. Пожежа, яка сталася від дії нітратної кислоти, гасять розпилюванням води. Зберігають окремо, захищають від механічних пошкоджень.

Бром. Температура кипіння 58,8 °С. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний. Під час пожежі гасять водою. Зберігають окремо, оберігають від механічних ушкоджень і вологи.

Калій та натрій гідроксиди. Подразнюють шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичні. При пожежі гасять водою. Зберігають в ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень та вологи.

Калій та амоній нітрати. Подразнюють шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичні. При пожежі гасять водою. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень та вологи.

Пероксид водню (30–50%-ний розчин). Подразнює шкіру, очі, верхні дихальні шляхи, токсичний, вибухонебезпечний. При пожежі гасять водою. Зберігають в ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

Натрій пероксид. Дивись гідроген пероксид.

Сульфатна кислота. Подразнює шкіру, очі, верхні дихальні шляхи. При пожежі гасять сухими порошками, зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень і вологи.

Хлоридна кислота. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсична, вибухонебезпечна. При пожежі гасять водою і спеціальними порошками. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

Флуоридна кислота. Температура кипіння 12,4 °С. Роз'їдає шкіру, подразнює очі, дихальні шляхи, токсична, вибухонебезпечна. При пожежі гасять водою. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

Хлоратна кислота. Подразнює очі, шкіру, дихальні шляхи, токсична, вибухонебезпечна. При пожежі гасять розпилюванням води. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

Органічні речовини

Ацетон. Температура самоспалахування 538 °С, температура кипіння 56,2 °С. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний, у високій мірі вибухонебезпечний. При горінні гасять порошковими сумішами, вуглекислим газом, розпиленням води. Зберігають окремо, захищають від механічних пошкоджень.

Ацетатна кислота (оцтова, льодяна). Температура само- спалахування 428°C, температура кипіння 118 °С. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсична, у високій степені вибухонебезпечна. Під час пожежі гасять розпилюванням води, вуглекислим газом, сухими порошками. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень.

Бензен. Температура самоспалахування 562 °С, температура кипіння 80,1 °С. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний (особливо для жінок), у високій мірі вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять вуглекислим газом, розпиленням води, піною, сухими порошками. При зберіганні ретельно ізолюють і оберігають від механічних ушкоджень.

Бутиловий спирт (первинний). Температура самоспалахування 363 °С, температура кипіння 117,5 °С. Подразнює шкіру, очі, дихальні шляхи, токсичний, у високій мірі вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять пінними засобами, вуглекислим газом. Зберігають у звичайному складі, оберігають від механічних ушкоджень.

Діетиловий етер. Температура самоспалахування 186 °С, температура кипіння 34,5 °С. Подразнює дихальні шляхи, токсичний, вибухонебезпечний. При пожежі гасять вуглекислим газом, сухими порошками. Не можна гасити водою. Зберігають в ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень, нагрівання та іскри.

Гексан (нормальний). Температура самоспалахування 261 °С, температура кипіння 69 °С. Подразнює очі, токсичний, у високій мірі вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять пінами, вуглекислим газом, сухими порошками. Зберігають у звичайному складі, оберігають від механічних ушкоджень, нагрівання та іскри.

Метиловий спирт. Температура самоспалахування 464 °С, температура кипіння 64,5°C. Подразнює дихальні шляхи, дуже токсичний і вибухонебезпечний. Під час пожежі гасять водою, вуглекислим газом, сухими порошками, зберігають у спеціальних ізольованих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень та іскри.

Толуол. Температура самоспалахування 536 °С, температура кипіння 110,6 °С. Подразнює очі, дихальні шляхи, токсичний, вибухонебезпечний. При пожежі гасять розпилюванням води, піною, вуглекислим газом, сухими порошками. Зберігають в окремих приміщеннях, оберігають від механічних ушкоджень, нагрівання та іскри.

Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії аналітичної хімії

Забороняється працювати одному в лабораторії, оскільки в разі нещасного випадку нікому надати допомогу потерпілому і ліквідувати наслідки.

Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися чистоти, тиші, порядку та правил техніки безпеки. Поспішність та неохайність призводять до тяжких наслідків.

Кожний працівник повинен знати, де знаходяться в лабораторії засоби протипожежного захисту та аптечка, яка містить все необхідне для надання першої допомоги (калій перманганат, борна кислота, питна сода, спиртовий розчин йоду, вата, бинт, пластир, мазь від опіків).

Категорично забороняється в лабораторії їсти, пити воду, палити.

Не можна приступати до виконання лабораторної роботи, доки не засвоєна техніка її виконання.

Всі досліди виконують лише в чистому посуді. Після кожного експерименту посуд відразу ж необхідно помити.

Під час роботи необхідно слідкувати за тим, щоб речовини не потрапляли на руки та обличчя, тому що деякі з них (кислоти, луги тощо) викликають пошкодження шкіри та слизових оболонок.

Категорично забороняється брати речовини руками і пробувати їх на смак. Нюхати речовини можна, лише обережно, направляючи на себе газу чи пару легкими рухами рук. Не нахилятися над посудом і не вдихати на повні груди!

Банки, склянки та інший посуд для зберігання реактивів повинен мати етикетки з назвою речовини.

Після закінчення роботи потрібно закрити крани з водою і вимкнути електроприлади.

Відходи виливають у банки для зливання, а реактиви, що дорого коштують, – у спеціально призначений посуд.

У лабораторії повинні бути засоби протипожежного захисту: ящик із просіяним піском, совок для нього, протипожежна ковдра, заряджений вогнегасник.

Правила роботи з небезпечними, токсичними і вогненебезпечними речовинами

Всі роботи з небезпечними і токсичними речовинами (наприклад, бромом, йодом, оксидами нітрогену тощо) необхідно проводити лише у витяжній шафі.

Досліди з вогненебезпечними речовинами (наприклад, ефіром, ацетоном, бенzenом тощо) виконувати якомога далі від вогню та увімкнутих електроплиток, нагрівати легкозаймисті речовини можна лише у спеціальному посуді на попередньо нагрітій водяній бані.

Перша допомога при нещасних випадках

При всіх нещасних випадках слід негайно викликати лікаря. Все описане нижче треба розглядати тільки як надання першої допомоги.

1. **Опіки (термічні)** першого ступеня – почервоніння шкіри. На обпечену ділянку покласти вату, змочену 90–96%-ним етиловим спиртом, продовжувати зволожувати вату спиртом. Опіки другого ступеня – пухирі. Шкіру обробляють спиртом, як вказано вище, або 3–5%-ним розчином калій перманганату, або 5%-ним свіжо приготовленим розчином таніна, поки шкіра не стане коричневою. Опіки третього ступеня – руйнування тканин. Рану покривають стерильною пов'язкою і викликають лікаря.

2. **Великі порізи.** Не промивати водою! Кров сама очищує рану. Інородні тіла, що знаходяться глибоко в рані, наприклад, скло, не можна видаляти без лікаря. На рану накласти стерильну пов'язку. Не використовувати вату! При сильній кровотечі накласти жгут вище рани.

3. **Опіки шкіри кислотами, лугами, бромом, фосфором.** Промивають обпечену ділянку шкіри сильним потоком води з водопроводу. Після цього промивають 1%-ним розчином ацетатної (оцтової кислоти) при опіках лугом або 1%-ним розчином натрій гідрогенкарбонату при опіках кислотою. При опіках бромом шкіру ретельно промивають бенzenом. При опіках фосфором багаторазово занурюють обпечене місце у ванночку з 1%-ним розчином купрум(II) сульфату або ж накладають марлю, змочену розчином купрум(II) сульфату, і багато разів змінюють її.

4. **Опіки очей.** Очі промивають великою кількістю води з водопроводу, намагаючись тримати очі весь час відкритими. Негайно викликати лікаря. У випадку опіку очей лугом необхідно промити 2%-ним розчином борної кислоти, а при опіці кислотою – 3%-ним розчином натрій гідрогенкарбонату.

5. **Опіки рота і губ лугом, кислотою та розчинами важких металів.** Прийняти протиотруту, наприклад, молоко, білок, вівсяний відвар. При опіках кислотами полоскати порожнину рота водними суспензіями крейди або магній оксиду, а при опіках лугами полоскати 1%-ним розчином ацетатної кислоти або водним розчином лимонного соку.

6. **Отруєння газами, які подразнюють дихальні шляхи (хлором, бромом, гідроген хлоридом, оксидами нітрогену).** Повний спокій і свіже повітря! При сильному отруєнні потерпілого виносять на свіже повітря. Необхідні інгаляції водними парами або розчином натрій гідрогенкарбонату. Бажано вдихання кисню та його суміші з карбон (IV) оксидом (6%! $-\text{CO}_2$). Під час зупинки дихання зробити потерпілому штучне дихання.

7. **Отруєння сірководнем (H_2S), чадним газом (CO) (карбон(II) оксидом), ціанідною кислотою (HCN), арсином (AsH_3), фосфіном (PH_3).** Винести на свіже повітря, надати спокій! У важких випадках застосовувати штучне дихання (бажано з киснем). При отруєнні ціанідною кислотою випити розчину, який приготований розчиненням у 50 см³ води 2 г натрій тіосульфату та 0,5 г натрій нітрату(V).

8. **Отруєння амоніаком.** Дати випити велику кількість води з додаванням оцту чи лимонного соку. Викликати блювання. Випити рослинної олії, молока чи яєчного білка. При отруєнні парами амоніаку винести потерпілого на свіже повітря і надати йому спокій.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мінаєва В. О. Аналітична хімія: курс лекцій та матеріали для самостійної роботи (Частина 1). Навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів. Друге видання, перероблене / В. О. Мінаєва. – Черкаси : Вид. від. ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2016. – 281 с.
2. Мінаєва В. О. Аналітична хімія. Титриметричний аналіз: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / В. О. Мінаєва, Т. С. Нінова, Ю. А. Шафорост. – Черкаси : Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2010. – 456 с.
3. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / А. С. Сегеда. – Київ : Фітосоціоцентр, 2006. – 544 с.
4. Сегеда А. С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Кількісний аналіз / А. С. Сегеда. – Київ : Фітосоціоцентр, 2005. – 491 с.
5. Воскресенский А. Г. Сборник задач и упражнений по аналитической химии: Учеб. пособие для студентов хим. и биол. спец. пед. ин-тов / А. Г. Воскресенский, И. С. Солодкин. – М. : Просвещение, 1985. – 176 с.
6. Мінаєва В. О. Тестові завдання з аналітичної хімії (Частина 1.): Навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів. Друге видання, перероблене. В. О. Мінаєва. Черкаси : Вид. від. ЧНУ імені Б. Хмельницького, 2016. – 124 с.
7. Мінаєва В. О. Тестові завдання з аналітичної хімії (Частина 2. Хімічні методи кількісного аналізу): Навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів. Друге видання, перероблене. В. О. Мінаєва. Черкаси : Вид. від. ЧНУ імені Б. Хмельницького, 2016. – 112 с.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.
9. Ярославцев А. А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. – М.: Высш. шк., 1979. – 224 с.
10. Бишоп Э. Индикаторы. Т.1, 2 / Э. Бишоп; пер. с англ. И. В. Матвеевой; под ред. И. Н. Марова. – М. : Мир, 1976. – Т.1. – 496 с. – Т.2. – 446 с.
11. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Золотова Ю. А. – М.: Высш. шк., 2004. – Т. 1. – 361 с., Т. 2. – 503 с.
12. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия Т. 1–2 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М. : Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с., Т. 2. – 845 с.
13. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Мир, АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 728 с.
14. Болотов В. В. Аналитическая химия : Якісний та кількісний аналіз ; Навчальний конспект лекцій/ В. В. Болотов, О. М. Свечнікова, М. Ю. Голік та ін.; За ред. проф. В. В. Болотова. – Вінниця : Нова Книга, 2011. – 424 с.

Навчально-методичне видання

**Валентина Олександрівна Мінаєва,
Юлія Анатоліївна Шафорост**

**Лабораторний практикум з аналітичної хімії.
Кількісний аналіз**

Навчально-методичний посібник

Підписано до друку 25.04.2016. Формат 60x84/8. Гарнітура Таймс
Папір офсет. Ум. друк. арк. 8. Тираж 100 пр. Зам. № .

Видавець

Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18031, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81, кім. 117.

Тел. (0472) 37–13–16, факс (0472) 37–22–33,

e-mail: vydav@cdu.edu.ua, <http://www.cdu.edu.ua>

Свідоцтво про внесення до державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК № 3427 від 17.03.2009 р.

Друк: ФОП Белінська О. Б.

Україна, м. Черкаси, вул. Університетська, 33, оф. 6.

Тел/факс: (0472) 33-03-46.