

Занятие 14. Титриметрические методы анализа. Кисотно – основное титрование.

Контрольные вопросы.

1. Количественный анализ. Классификация методов. Роль и значение количественного анализа.
2. Сущность титриметрического метода анализа. Классификация методов. Требования к реакциям в титриметрических методах анализа.
3. Приготовление и стандартизация растворов. Титранты, рабочие растворы.
4. Способы титрования: прямое, обратное, заместительное. Сущность, примеры.
5. Кисотно-основное титрование. Сущность данного метода. Реакции, используемые в данном методе, требования к ним.
6. Точка эквивалентности в титровании, ее фиксация с помощью индикаторов.
7. Ациди-алкалометрия в биологии и медицине.
8. Типовые расчеты в титриметрическом анализе (молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр, титриметрический фактор пересчета (титр по определяемому веществу), поправочный коэффициент).
9. Расчет массы и массовой доли определяемого вещества по результатам титрования.

Кисотно – основное титрование.

В основе кислотно-основного метода лежит реакция нейтрализации:



Этот метод применяется для количественного определения кислот и щелочей. При помощи метода нейтрализации проводят также ряд других титриметрических определений, связанных с реакцией нейтрализации, например определение некоторых солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), или солей аммония.

При количественном определении кислот — *алкалометрии* — рабочим раствором является раствор щелочи NaOH или KOH . Приготовить титрованный раствор щелочи по навеске невозможно, так как щелочь не отвечает требованиям, предъявляемым к веществам, из которых можно готовить раствор точной концентрации по точно взятой навеске. Кроме того, при самом тщательном хранении растворы щелочей довольно быстро меняют свой титр. Поэтому титр этих рабочих растворов устанавливают. Исходным веществом для установки титра рабочего раствора щелочи может служить щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или янтарная кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$. Часто в лабораторной

практике в качестве исходного раствора употребляют 0,1 н. раствор кислоты, приготовленный из фиксаля.

При количественном определении щелочи—*ацидиметрии*—рабочим раствором является раствор сильной кислоты (обычно HCl или H₂SO₄). Приготовить титрованный раствор кислоты, исходя из концентрированной кислоты, невозможно. Как бы точно мы не взяли навеску концентрированной кислоты, мы не будем знать истинного ее количества, так как серная кислота гигроскопична, а концентрированная хлороводородная кислота выделяет хлороводород. Поэтому титр рабочих растворов кислот устанавливают. Исходным веществом для установки титра раствора кислоты служит бура Na₂B₄O₄ · 10H₂O или х. ч. Сода Na₂CO₃. В некоторых случаях рабочий раствор кислоты готовят из фиксаля.

Титр раствора кислот не меняется довольно продолжительное время.

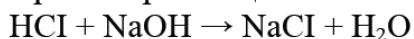
Кислотно-основной метод применяется в клинических лабораториях для определения кислотности желудочного сока. В санитарно-гигиенических лабораториях метод нейтрализации находит самое широкое применение. При помощи этого метода определяют карбонатную жесткость воды, кислотность молочных продуктов, квашеной капусты и безалкогольных напитков.

В фармацевтическом анализе кислотно-основной метод применяют для определения концентрации хлороводородной кислоты, количества гидрокарбоната, борной кислоты и др.

Если титровать раствор любой кислоты раствором щелочи, происходит связывание ионов H⁺ кислоты ионами OH⁻ и концентрация ионов H⁺ постепенно уменьшается, а pH раствора возрастает.

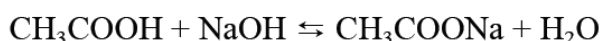
При определенном значении pH достигается точка эквивалентности и титрование должно быть закончено. При титровании раствора щелочи раствором кислоты связываются ионы OH⁻, и концентрация их в растворе уменьшается, а концентрация ионов H⁺ увеличивается и pH раствора уменьшается. Однако значение pH в точке эквивалентности не во всех случаях имеет одно и то же значение, оно зависит от природы реагирующей кислоты и основания.

При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием:

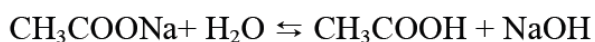


образуется только один слабый электролит—вода. Реакция практически доходит до конца. Образующаяся при реакции соль гидролизу не подвергается и имеет нейтральную реакцию (pH = 7,0). Следовательно, при титровании сильной кислоты щелочью и, наоборот, в точке эквивалентности среда раствора нейтральна, pH раствора равен 7,0.

Если вместо сильной кислоты титровать щелочью слабую кислоту, например уксусную, то происходит реакция:

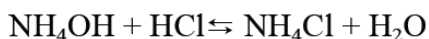


В растворе в точке эквивалентности будет присутствовать соль CH₃COONa, подвергающаяся гидролизу:



Следовательно, протекающая в данном случае при титровании реакция обратима и не будет доходить до конца. В точке эквивалентности в растворе будут присутствовать CH_3COOH и NaOH . Слабая уксусная кислота находится в растворе в основном в виде недиссоциированных молекул, а NaOH диссоциирован почти полностью. Концентрация ионов OH^- превышает концентрацию ионов H^+ и титрование будет заканчиваться при $\text{pH} > 7,0$.

При титровании слабых оснований сильными кислотами, например



образующаяся соль подвергается гидролизу. Реакция нейтрализации будет обратима и в точке эквивалентности концентрация ионов H^+ превысит концентрацию ионов OH^- . Титрование будет заканчиваться при $\text{pH} < 7,0$.

Таким образом, при методе нейтрализации точка эквивалентности совпадает с точкой нейтрализации лишь при взаимодействии сильной кислоты с сильным основанием. При титровании необходимо установить точку эквивалентности, а не нейтральности и, следовательно, титрование в разных случаях приходится заканчивать при различных pH . Если вещество не растворяется в воде или разлагается водой, т. е. не может быть оттитровано в водном растворе, кислотно-основное титрование может применяться также в неводных растворах.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Точка эквивалентности при реакции нейтрализации не сопровождается каким-либо внешним изменением, поэтому для определения конца реакции применяются специальные индикаторы. В точке эквивалентности происходит изменение pH раствора. Поэтому индикаторы, применяемые при кислотно-основном титровании, представляют собой органические соединения, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Это так называемые кислотно-основные индикаторы, или pH -индикаторы. Для объяснения изменения окраски индикаторов имеется несколько теорий.

Теория Оствальда была предложена в 1891 г. Согласно этой теории, каждый pH -индикатор должен диссоциировать как слабая кислота или слабое основание; кроме того, один из ионов, образующихся при диссоциации индикатора, должен быть окрашенным, причем его окраска должна быть другая, чем окраска недиссоциированной молекулы.

Представим себе, что индикатор Hind обладает свойствами слабой кислоты и диссоциирует по уравнению:



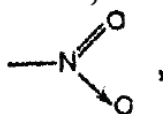
Поскольку индикатор является слабой кислотой, при небольших значениях pH он будет находиться в растворе в недиссоциированном состоянии и иметь окраску, соответствующую цвету недиссоциированных молекул. Если прибавить к водному раствору индикатора немного сильного основания, например NaOH , ионы OH^- будут соединяться с ионами H^+ индикатора, образуя молекулу воды. Вследствие изменения концентрации ионов H^+ равновесие диссоциации индикатора сдвигается вправо, в сторону образования свободных ионов. При добавлении некоторого количества щелочи концентрация недиссоциированных молекул Hind будет так мала, что их

окраска станет незаметной, и раствор окрасится в другой цвет — цвет свободных ионов Ind^- .

Прибавление к полученному раствору кислоты приведет к повышению концентрации ионов H^+ и сдвигу равновесия влево, в сторону образования недиссоциированных молекул. В связи с этим исчезнет окраска, свойственная ионам Ind^- , и появится окраска недиссоциированных молекул Hind .

Хромофорная теория. В действительности механизм изменения окраски индикаторов более сложен, чем предполагал Оствальд. Позднейшие исследования ряда ученых показали, что окраска органических соединений (а индикаторы являются сложными органическими соединениями) обусловлена наличием в его молекуле определенных групп, называемых *хромофорами*. К хромофорным группам относятся

- Азогруппа $-\text{N}=\text{N}-$,



- нитрогруппа

- нитрозогруппа $-\text{N}=\text{O}$,

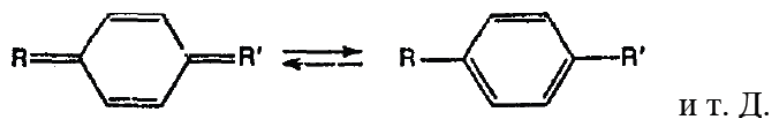


- хиноидная группировка

и др.

Кроме хромофоров, в окраске органических соединений играют важную роль *ауксохромы*. Это группы, присутствие которых в молекуле органического соединения усиливает его окраску. К ауксохромам относятся группы $-\text{NH}$, $-\text{OH}$ и др.

Согласно хромофорной теории, окраска органических соединений зависит от строения молекулы. Вследствие внутримолекулярной перегруппировки изменяется строение молекулы индикатора, а, следовательно, меняется окраска соединения. Бензольная система переходит в хиноидную:

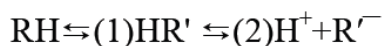


Азогруппа $-\text{N}=\text{N}-$ в определенных условиях переходит в группу $=\text{N}-\text{NH}-$ и т. Д. Эти перегруппировки внутри молекулы оказываются причиной изменения окраски индикатора.

Превращение таутомерных форм друг в друга у индикаторов является обратимым процессом. В растворе любого индикатора присутствуют различные его формы, находящиеся в равновесии друг с другом.

Изменение строения индикаторов происходит при добавлении к растворам кислот или щелочей, т. Е. при изменении концентрации ионов водорода в растворах. Это происходит потому, что хотя индикаторы не являются электролитами, как предполагал Оствальд, они могут диссоциировать с образованием ионов H^+ (или OH^-),

Таким образом, в растворе индикатора, наряду с равновесием между таутомерными формами (1) существует равновесие диссоциации (2):

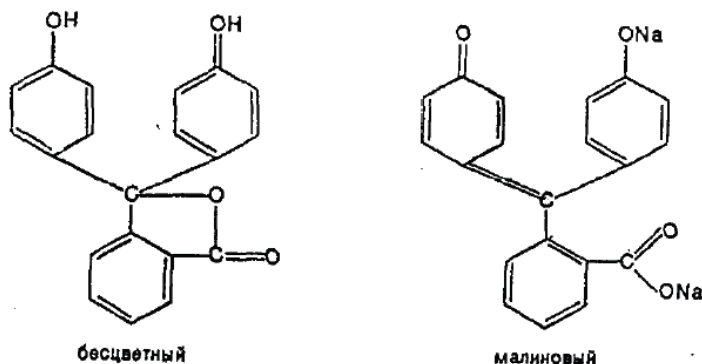


Радикалы R и R' отличаются друг от друга внутренним строением, они содержат разные хромофорные группы и формы RH и R'H отличаются окраской. Причем окраска иона R'⁻ такая же, как и молекулы HR', так как при диссоциации внутреннее строение не изменяется.

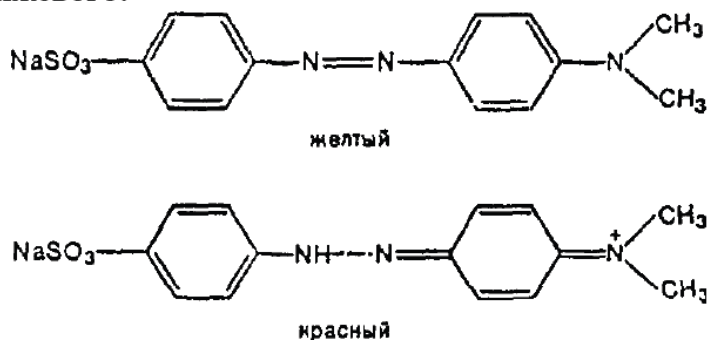
Прибавление щелочи вызывает уменьшение концентрации ионов H⁺. Вследствие этого происходит сдвиг равновесия слева направо и превращение формы RH в форму HR', а, следовательно, изменение окраски.

Прибавление кислоты вызывает увеличение концентрации ионов H⁺, равновесие сдвигается влево, происходит превращение формы HR' в RH и изменение окраски.

В качестве примера приведем изменение строения и окраски индикаторов фенолфталеина:



и метилового оранжевого:



В растворе индикаторов, как указывалось выше, существует равновесие. В кислой среде в растворе находится таутомерная форма, которую мы назовем *кислотной формой*, а в щелочной — *щелочная форма*. Эти формы имеют различную окраску.

Интервал перехода окраски индикатора у разных индикаторов находится при разных концентрациях ионов водорода. Область значения pH раствора, в которой происходит заметное изменение окраски индикатора называется областью перехода индикатора. Например, область перехода индикатора метилового оранжевого находится в пределах pH от 3,1 до 4,4. При pH > 4,4

метиловый оранжевый— желтый, при $\text{pH} < 3,1$ — розовый, в интервале от pH 3,1 до pH 4,4 окраска его постепенно изменяется из розовой в желтую. Другой индикатор— фенолфталеин при $\text{pH} < 8$ бесцветный, в интервале pH от 8,0 до 10,0 окраска из бледно-розовой постепенно переходит в ярко-малиновую. Область перехода индикатора метилового красного от pH 4,4 до pH 6,2.. При $\text{pH} < 4,4$ этот индикатор красный, при $\text{pH} > 6,2$ — желтый.

В каждом случае титрование заканчивается в момент резкого изменения окраски индикатора. Значение pH , при котором происходит наиболее резкое изменение индикатора, называется показателем титрования. Следовательно, показатель титрования есть то значение pH , от которого мы титруем раствор с данным индикатором. Так, показатель титрования для фенолфталеина примерно равен 9,0, т. Е. при этом значении pH мы особенно четко замечаем изменение окраски и заканчиваем титрование. Показатель титрования метилового оранжевого равен 4,0.

Так как конец реакции определяется с помощью индикаторов, необходимо для каждого определения правильно выбрать индикатор, так чтобы его показатель титрования был как можно ближе к pH точки эквивалентности в данном определении. Необходимо помнить, что если определяют содержание какого-либо вещества по методу нейтрализации, титр рабочего раствора должен быть установлен с тем индикатором, с каким будет производиться определение.

Необходимо помнить также, что на показания индикаторов влияют ряд факторов:

1) температура—с увеличением температуры у индикатора меняется область перехода и может меняться интенсивность окраски, поэтому все определения по методу нейтрализации проводят при комнатной температуре:

2) посторонние примеси — заметное количество нейтральных солей, веществ, легко переходящих в коллоидное состояние, некоторых органических растворителей искажают результаты титрования;

3) количество индикатора — чем больше индикатора, тем труднее заметить изменение окраски.

Из всего сказанного можно сделать вывод:

при проведении титриметрических определений устанавливать титр рабочих растворов следует при тех же условиях, при которых будут производиться определения.

КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ. ВЫБОР ИНДИКАТОРА

Для того чтобы наиболее точно зафиксировать точку эквивалентности данного титрования, необходимо выбрать такой индикатор, который резко меняет свою окраску при значении pH , максимально близком к эквивалентной точке. Поэтому необходимо предварительно изучить, как в различных случаях изменяется pH по мере течения процесса нейтрализации.

Изменение pH , происходящее по мере нейтрализации различных по степени диссоциации кислот и оснований, обычно изображают графически. Такие графики постепенного изменения pH при нейтрализации называют кривыми нейтрализации или кривыми титрования метода нейтрализации.

В качестве рабочих растворов в кислотно-основном методе обычно применяют сильные кислоты или сильные основания, поэтому возможны следующие три случая;

- 1) титрование сильной кислоты сильным основанием (и наоборот);
- 2) титрование слабой кислоты сильным основанием;
- 3) титрование слабого основания сильной кислотой. Мы рассмотрим все три случая.

1. Нейтрализация сильной кислоты сильным основанием.

Предположим, мы титруем 0,1 н. раствор HCl 0,1 н. раствором NaOH. В разбавленных растворах сильные основания и сильные кислоты можно считать полностью диссоциированными на ионы и концентрацию ионов H^+ принять численно равной общей концентрации кислоты. Таким образом, до начала нейтрализации взятый 0,1 н. раствор сильной кислоты будет иметь $[H^+]=0,1=10^{-1}$ и $pH=1$.

Предположим, что нейтрализовано 90% кислоты, т. е. осталось 10% ее первоначального содержания. Следовательно, количество кислоты уменьшилось в 10 раз. Для упрощения вычисления можно пренебречь увеличением общего объема раствора, так как допущенная при этом погрешность в вычислении pH будет настолько мала, что это не отразится на общем характере кривой нейтрализации. При уменьшении общей концентрации кислоты в 10 раз во столько же раз уменьшится концентрация ионов H^+ , т. е. $[H^+]=0,01$, $pH=2$.

После нейтрализации 99% кислоты общая ее концентрация уменьшится в 100 раз по сравнению с первоначальной, следовательно $[H^+]=0,001=10^{-3}$, $pH=3$. После нейтрализации 99,9% кислоты $[H^+]=0,0001=10^{-4}$, $pH=4$.

Таблица 7. Изменение H^+ и pH при нейтрализации 0,1 н. раствора сильной кислоты

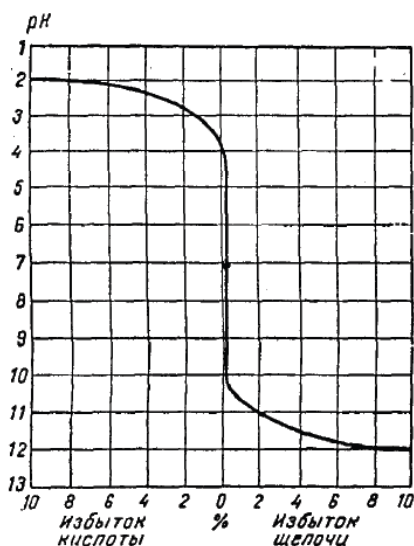
Ход нейтрализации	$[H^+]$	pH	Примечание
Нейтрализова но кислоты, %			
0	$1 \cdot 10^{-1}$	1,0	
90,0	$1 \cdot 10^{-2}$	2,0	
99,0	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0	
99,9	$1 \cdot 10^{-4}$	4,0	
100,0	$1 \cdot 10^{-7}$	7,0	Эквивалентное количество кислоты и щелочи.
Избыток щелочи, %			Раствор нейтральный
0,1	10^{-10}	10	
1,0	10^{-11}	11	
10,0	10^{-12}	12	
100,0	10^{-13}	13	

Когда же будет нейтрализована вся кислота (100%), в растворе будет содержаться только соль NaCl, не подвергающаяся гидролизу, концентрация ионов H^+ и OH^- будет одинаковой и pH раствора будет равна 7. Точка эквивалентности совпадает с точкой нейтрализации (таблица 7).

Если и далее приливать щелочь к титруемому раствору, концентрация ионов OH^- будет увеличиваться в таком же порядке, как шло уменьшение концентрации ионов H^+ . При добавлении 1% избытка щелочи $[OH^-] = 10^{-3}$, а $[H^+] = 10^{-11}$, pH=11. При добавлении 10% избытка гидроксида натрия $[OH^-] = 10^{-2}$, $[H^+] = 10^{-12}$ и pH=12.

Если добавить 100% избытка щелочи, то концентрация NaOH в растворе будет 0,1 н., а концентрация ионов $OH^- = 10^{-1}$, $[H^+] = 10^{-14}$: $10^{-1} = 10^{-13}$ (см. табл.1).

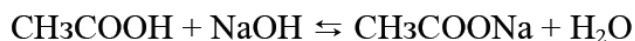
Изменение pH раствора от количества прибавленного раствора при титровании можно выразить графически. В данном случае на кривой точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности, т. Е. лежит при pH 7,0. Следует заметить, что в начале титрования pH раствора изменяется медленно; в конце титрования происходит резкий скачок pH; после эквивалентной точки pH снова изменяется медленно. Таким образом, при нейтрализации 99,9% кислоты pH изменяется всего на 3 единицы (от 1,0 до 4,0), а переход от 0,1% избытка кислоты к 0,1% избытка щелочи изменяет pH раствора на 6 единиц (от 4,0 до 10,0). В конце титрования 1—2 капли щелочи понижают концентрацию ионов H^+ в растворе в миллион раз: от 10^{-4} до 10^{-10} . Такое резкое изменение pH вблизи эквивалентной точки, т. Е. в конце титрования, называется скачком титрования.



Кривая нейтрализации 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH.

Титрование слабой кислоты сильной щелочью.

Возьмем 0,1 н. раствор слабой кислоты, например уксусной, и будем титровать его раствором сильного основания:



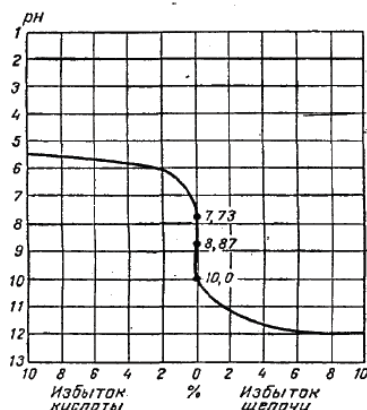
Так как CH_3COOH слабая кислота, для вычисления pH необходимо принимать во внимание не только ее концентрацию, но и степень диссоциации. По мере нейтрализации концентрация соли CH_3COONa будет повышаться. Эта соль, как сильный электролит, имеющий одинаковый ион со слабой кислотой, будет уменьшать ее диссоциацию. Вследствие этого $[\text{H}^+]$ будет понижаться быстрее, чем это наблюдалось при нейтрализации сильной кислоты. Когда вся кислота будет нейтрализована, $[\text{H}^+]$, а, следовательно, и pH раствора зависят практически от присутствия в растворе соли, подвергшейся гидролизу. Все это усложняет вычисления изменения pH при титровании. Здесь эти расчеты не приводятся.

Таблица 8. Изменение pH и $[\text{H}^+]$ при нейтрализации 0,1 н. раствора уксусной кислоты

Ход нейтрализации	$[\text{H}^+]$	H	Примечание
Нейтрализовано кислоты, %			
0	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,87	Нейтральная среда $\text{pH } 7,0$
10,0	$1,60 \cdot 10^{-4}$	3,80	
50,0	$1,80 \cdot 10^{-4}$	4,75	
90,0	$2,00 \cdot 10^{-6}$	5,70	Эквивалентное количество кислоты и щелочи
99,0	$1,80 \cdot 10^{-7}$	6,75	
99,9	$1,80 \cdot 10^{-8}$	7,75	
100,0	$1,35 \cdot 10^{-9}$	8,87	
Избыток щелочи, %			
0,1	10^{-10}	10,00	
1,0	10^{-11}	11,00	
10,0	10^{-12}	12,00	

Когда нейтрализация кислоты закончится и к раствору начнут прибавлять избыток щелочи, pH раствора практически будет зависеть только от концентрации щелочи, так как в присутствии избытка ионов OH^- гидролиз соли будет подавлен, а потому ее присутствие практически не будет оказывать влияния на pH раствора. Таким образом, в данном случае прибавление к раствору избытка щелочи после достижения точки эквивалентности должно создать в растворе практически те же $[\text{H}^+]$ (и pH), которые имели место при прибавлении избытка щелочи в случае нейтрализации сильной кислоты. В табл. 2 приведены результаты вычисления pH и $[\text{H}^+]$ в случае нейтрализации 0,1 н. уксусной кислоты 0,1 н. гидроксида натрия. Данные таблицы представлены также кривой.

Данные таблицы и кривая титрования позволяют сделать следующие выводы. Заметное изменение рН происходит с самого начала титрования. При рН 7,0 в растворе еще остается не нейтрализованная кислота. Точка нейтральности не совпадает с точкой эквивалентности. Скачок титрования составляет всего 2,25 единицы (от рН 7,75 до рН 10,0). Точка кривой, соответствующая моменту эквивалентности, находится около рН 9,0, т. Е. в щелочной области.



Кривая нейтрализации 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором NaOH.

Титрование слабого основания сильной кислотой.

В качестве примера можно взять титрование раствора аммиака хлороводородной кислотой:

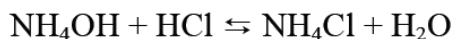
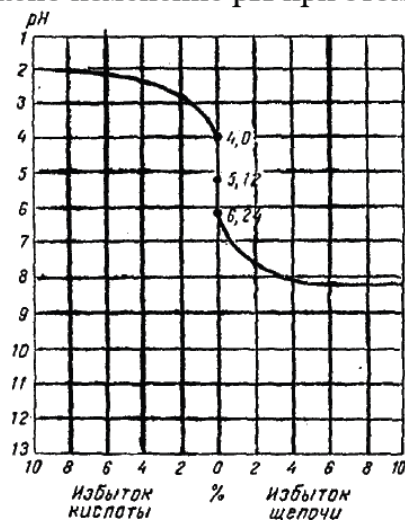


Таблица 9. Изменение рН и $[\text{H}^+]$ при нейтрализации 0,1 н. раствора аммиака.

Ход нейтрализации	РН		Примечание
	$[\text{H}^+]$		
Нейтрализовано щелочи, %			
0	$7,50 \cdot 10^{-12}$	11,13	
50,0	$5,55 \cdot 10^{-10}$	9,25	
90,0	$5,00 \cdot 10^{-9}$	8,30	
99,0	$5,55 \cdot 10^{-8}$	7,25	Нейтральная среда (РН 7,0)
99,9	$5,55 \cdot 10^{-7}$	6,25	
100,0	$7,42 \cdot 10^{-6}$	5,13	Эквивалентное количество кислоты и щелочи
Избыток кислоты, %			
0,1	10^{-4}	4,00	
1	10^{-3}	3,00	
10	10^{-2}	2,00	

Вычисление $[H^+]$ и pH, которые будут иметь место на различных стадиях нейтрализации слабого основания сильной кислотой, производится аналогично вычислениям в случае нейтрализации слабых кислот сильным основанием. На величину pH влияет не только концентрация, но и степень диссоциации слабого основания. Образующаяся вследствие нейтрализации соль понижает степень диссоциации слабого основания. В точке эквивалентности pH раствора будет зависеть от присутствия соли, подвергшейся гидролизу. В табл.9 и на кривой титрования отображено изменение pH при этом титровании.



Кривая нейтрализации 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором HCl.

Изменение окраски различных индикаторов происходит при самых разных pH, т. Е. показатели титрования различны у различных индикаторов. Наличие скачка титрования позволяет правильно выбрать индикатор. Для каждого отдельного случая нейтрализации необходимо подобрать такой индикатор, у которого показатель титрования лежит в пределах скачка pH на кривой титрования.

Так, скачок на кривой титрования сильной кислоты сильным основанием (и наоборот) находится в области pH от 4,0 до 10,0. В данном случае можно взять любой индикатор, который изменяет свою окраску при значениях pH в этом интервале: метиловый оранжевый (показатель титрования 4,0), метиловый красный (показатель титрования 5,5), фенолфталеин (показатель титрования 9,0).

В случае применения метилового оранжевого раствор немного не дотитровывается, а в случае фенолфталеина немного перетитровывается. Однако ошибка в том и другом случае незначительна и не превышает объема капли (0,03 мл). Такой ошибкой можно пренебречь.

Все вышеуказанные индикаторы можно использовать при титровании растворов, концентрация которых не ниже 0,1 н. При титровании 0,01 н. растворов HCl 0,01 н. раствором NaOH скачок на кривой титрования лежит в пределах pH от 5,0 до 9,0. Очевидно, в этом случае индикатор метиловый оранжевый применять нельзя.

При титровании 0,1 н. уксусной кислоты щелочью применимы индикаторы, точки перехода которых лежат в пределах pH от 7,73 до 10,0, т. Е. из перечисленных индикаторов можно применять фенолфталеин.

В случае титрования раствора аммиака сильной кислотой можно применять метиловый оранжевый и метиловый красный, так как скачок на кривой титрования лежит в пределах pH от 4,0 до 6,24.

Задачи:

1. Рассчитайте, какой объем хлороводородной кислоты с плотностью 1,170 г/мл потребуется для приготовления 200 мл раствора с концентрацией HCl 0,05 моль/л.
2. Для стандартизации раствора KOH было взято 0,02г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На титрование пошло 15 мл раствора KOH. Чему равна концентрация титранта?
3. Вычислить молярную концентрацию и титр раствора HCl, если на титрование 0,4217 г буры израсходовано 17,5 мл этой кислоты. *Ответ: 0,1264M, 0,004608 г/мл.*
4. Для определения молярной концентрации эквивалента H_2SO_4 к 10,0 мл ее добавили избыток BaCl_2 . Масса полученного осадка BaSO_4 после фильтрования, прокаливания и взвешивания составила 0,2762г. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора H_2SO_4 ($f = \frac{1}{2}$) и его титр. *Ответ: 0,01161 г/мл.*
5. Навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH.
6. Определить молярную концентрацию раствора NaOH и его титр по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. *Ответ: 0,1038M; 0,004673 г/мл.*
7. Определить $T_{(\text{KOH}/\text{P}_2\text{O}_5)}$ раствора гидроксида калия, используемого при определении P_2O_5 в суперфосфате, если на титрование 18,00 мл 0,1M раствора HCl ($K=0,9064$) израсходовано 19,32 мл KOH (H_3PO_4 титруется до KH_2PO_4). *Ответ: 0,05993 г/мл.*
8. Навеску щелочи массой 0,5341г, содержащей 92,00% NaOH и 8% растворили в колбе вместимостью 100,00 мл. Определить молярную концентрацию кислоты, $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$, если на титрование 15,00 мл раствора NaOH израсходовали 19,50 мл кислоты.
9. Определить молярную концентрацию раствора KOH, если на титрование 15,00 мл его израсходовали 18,70 мл раствора HCl ($T_{(\text{HCl})} = 0,002864$): *Ответ: 0,09792 моль/л.*
10. До какого объема нужно довести раствор, в котором содержится 1,532 г NaOH, чтобы на титрование его аликвоты в 20,00 мл израсходовать 14,70 мл HCl ($T_{\text{HCl}} = 0,003800$). *Ответ: 500 мл.*
11. Вычислить концентрацию N_2O_5 в г/л раствора HNO_3 , если на титрование 20,00 мл раствора кислоты израсходовано 21,12 мл 0,1120M NaOH. *Ответ: 66387 г/л.*
12. На титрование раствора, полученного из навески щавелевой кислоты массой 0,1371 г, израсходовано 22,10 мл 0,09842M NaOH. Сколько молекул кристаллизационной воды содержалось в исходном препарате кислоты?
13. На титрование раствора, полученного из навески щавелевой кислоты массой 0,1371г, израсходовано 22,10 мл 0,09842M NaOH. Сколько молекул кристаллизационной воды содержалось в исходном препарате кислоты? *Ответ: 2,0.*
14. Какую массу вещества, содержащего 90% Na_2CO_3 и индифферентные примеси, нужно взять, чтобы на ее титрование с метиловым оранжевым израсходовать 20,00 мл 0,1M HCl? *Ответ: 0,12 г.*

Лабораторная работа.

Стандартизация раствора хлороводородной кислоты.

Цель работы: Научиться определять концентрацию титранта с применением метод прямого титрования и проводить расчеты с использованием закона эквивалентов.

Оборудование и реактивы:

1. Бюретка вместимостью 25 мл, закрепленная в штативе;
2. Воронка;

3. Пипетки Мора вместимостью 5 мл;
4. Колбы конические вместимостью 100 мл;
5. Стаканчик для слива;
6. Титрованный раствор тетрабората натрия;
7. Индикатор метиловый оранжевый;
8. Раствор хлористоводородной кислоты, приготовленный в предыдущей работе.

Ход работы.

1. Готовят бюретку к работе. Для этого выливают из бюретки дистиллированную воду, ополаскивают ее изнутри приготовленным HCl и заполняют до нулевой отметки. Следят за тем, чтобы в кончике бюретки не было пузырьков воздуха.

2. В коническую колбу для титрования пипеткой переносят 5 мл раствора тетрабората натрия, соблюдая все правила работы с пипеткой. В каждую колбу добавляют по 1 капле раствора метилоранжа.

3. Титруют раствор тетрабората натрия раствором хлористоводородной кислоты. Для этого из бюретки добавляют небольшие порции титранта, постоянно перемешивая содержимое колбы. Колбу держат в правой руке за её верхнюю часть и постоянно перемешивают содержимое кругообразными движениями, не встряхивая колбу.левой рукой приливают титрант из бюретки. Титрование заканчивают, когда заметное изменение окраски происходит от одной капли добавляемого титранта. Результаты титрования записывают в таблицу (с точностью до 0,05 – 0,1 мл)

4. Титрование проводят три раза. При этом расхождение между параллельными результатами не должно превышать 0,1 мл. Если это расхождение велико, то титрование повторяют еще 2-3 раза до получения допустимого расхождения.

5. Результаты титрования заносят в таблицу.

№п/п	V(Na ₂ B ₄ O ₇)	N(Na ₂ B ₄ O ₇)	V(HCl)	Средний V(HCl)	N(HCl)

Определение щелочи и карбонатов в растворе при совместном присутствии.

Цель работы: Овладеть методом титрования с двумя индикаторами.

Оборудование и реактивы:

1. Бюретка вместимостью 25 мл, закрепленная в штативе;
2. Воронка;
3. Пипетки Мора вместимостью 5 мл;
4. Колбы конические вместимостью 100 мл;

5. Стаканчик для слива;
6. Титрованный раствор хлороводородной кислоты.
7. Индикаторы: метиловый оранжевый и фенолфталеин.

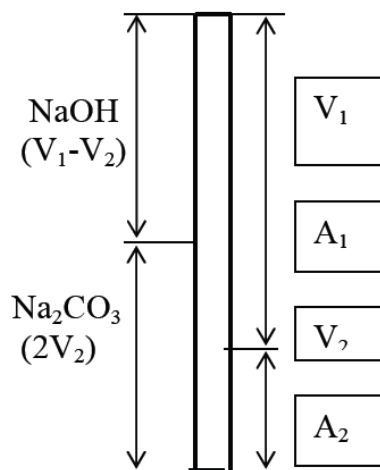
Ход работы:

1. Готовят бюретку к работе так же, как в работе 2.
2. С помощью пипетки Мора вместимостью 5 мл отбирают пробы (аликвоты) в колбу для титрования. Добавляют 2 капли фенолфталеина.

3. Титруют раствором HCl, так же, как в предыдущей работе. Сначала титруют до исчезновения розовой окраски. Записывают в таблицу объем кислоты, затраченный на титрование пробы с фенолфталеином, затем в ту же колбу добавляют одну каплю метилоранжа и титруют до перехода окраски из желтой в оранжевую. Записывают в таблицу общий объем кислоты, затраченный на титрование пробы с метилоранжем и с фенолфталеином. Титрование проводят до получения трех близких результатов.

4. Рассчитывают массу гидроксида натрия и карбоната натрия в контрольной задаче.

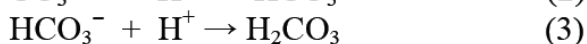
Объем раствора кислоты, затраченный на первое титрование (V_1) эквивалентен содержащейся в растворе щелочи и половине карбоната, так как последний присоединяет один ион водорода. Объем кислоты, затраченный на второе титрование (V_2), эквивалентен половине карбоната, так как при этом титровании идет реакция присоединения второго иона водорода. На взаимодействие с карбонатом по каждой реакции затрачиваются равные количества кислоты. Поэтому всего на титрование карбоната идет $2V_2$ мл кислоты. Остальная кислота, т.е. $(V_1 - V_2)$ мл идет на нейтрализацию щелочи. По объему затраченной кислоты рассчитывают нормальность анализируемого раствора по каждому веществу.



$V_1 = A_1$ по фенолфталеину

$V_2 = (A_2 - A_1)$ по метиловому оранжевому

В основе анализа лежат следующие реакции:



Объем раствора кислоты, затраченный на первое титрование (V_1), эквивалентен содержащейся в растворе щелочи и половине карбоната, так как последний присоединяет один ион водорода. Объем кислоты, затраченный на второе титрование (V_2), эквивалентен половине карбоната, так как при этом титровании идет реакция присоединения второго иона водорода. На взаимодействие с карбонатом по каждой реакции затрачиваются равные количества кислоты. Поэтому всего на титрование карбоната идет $2V_2$ мл кислоты. Остальная кислота, т.е. ($V_1 - V_2$) мл идет на нейтрализацию щелочи. По объемам затраченной кислоты рассчитывают нормальность анализируемого раствора по каждому веществу.

Для этого используют формулу (2)

Для перехода от количества вещества к его массе в граммах используют соотношение:

$$C_M = \frac{m}{V \cdot M}$$

Результаты титрования заносят в таблицу:

	С (HCl)	Объем анализируемого раствора	Объем титранта, HCl, мл			
			V_1	V_2	$2V_2$	$V_1 - V_2$